

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«МОРСКОЙ ГИДРОФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ РАН»

На правах рукописи

КОТЕЛЬЯНЕЦ ЕКАТЕРИНА АЛЕКСАНДРОВНА

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПРИБРЕЖНЫХ
АКВАТОРИЙ КРЫМА

Специальность 1.6.17. океанология

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата географических наук

Научный руководитель:
доктор географических наук
член-корреспондент РАН
Коновалов Сергей Карпович

Севастополь – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
РАЗДЕЛ 1 ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМЫХ АКВАТОРИЙ	24
1.1 Характеристика районов исследования	24
1.1.1 Географическое описание районов исследования	24
1.1.2 Севастопольская бухта	25
1.1.3 Казачья бухта	27
1.1.4 Балаклавская бухта	29
1.1.5 Феодосийский залив	30
1.1.6 Керченский пролив	32
1.2 Геохимия осадкообразующих компонентов в верхнем слое осадков Черного моря	35
1.3 Распределение карбонатов в осадках Черного моря	39
1.4 Распределение органического вещества в осадках Черного моря	40
1.5 Содержания микроэлементов в донных отложениях шельфовой зоны Черного моря	42
1.6 Методы нормирования содержания микроэлементов и тяжелых металлов в донных ложениях	45
Выводы к разделу 1	48
РАЗДЕЛ 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ	49
2.1 Районы работ и объем полученных данных	49
2.2 Отбор проб морских донных отложений	50
2.3 Методика определения содержания органического углерода в донных отложениях	51
2.4 Методика определения содержания карбоната кальция в донных отложениях	53

2.5 Методика определения гранулометрического состава морских донных отложений	55
2.6 Методика определения содержания микроэлементов в донных отложениях методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе «Спектроскан МАКС-G»	57
2.7 Методика расчета корреляционных характеристик	64
Выводы к разделу 2	67
РАЗДЕЛ 3 ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПРИБРЕЖНЫХ АКВАТОРИЙ КРЫМА	69
3.1 Районы исследования	69
3.2 Севастопольская бухта	72
3.3 Казачья бухта	81
3.4 Балаклавская бухта	87
3.5 Феодосийский залив	97
3.6 Керченский пролив	103
Выводы к разделу 3	111
РАЗДЕЛ 4 ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИБРЕЖНЫХ АКВАТОРИЙ КРЫМА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС НАКОПЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ	114
4.1 Влияние геохимических характеристик донных отложений мелководных акваторий с затрудненным водообменом на примере бухт Севастопольского региона	114
4.2 Геохимические характеристики донных отложений Севастопольской бухты	117
4.3 Геохимические характеристики донных отложений Казачьей бухты	124
4.4 Геохимические характеристики донных отложений Балаклавской бухты	132
4.5 Геохимические характеристики донных отложений Феодосийского залива и их способность к накоплению микроэлементов	139

4.6 Геохимические характеристики донных отложений Керченского пролива и их способность к накоплению микроэлементов	142
4.7 Корреляционные характеристики	147
Выводы к разделу 4	151
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	154
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	157
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	158
ПРИЛОЖЕНИЕ А	178

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Прибрежная зона Крыма играет важную роль в экономическом развитии Азово-Черноморского региона и Российской Федерации. Актуальность работы обусловлена тем, что донные отложения, как сложная многокомпонентная система, играют важную роль в формировании гидрохимического режима водных масс и в общем функционировании экосистем водоемов и водотоков, являясь индикатором экологического состояния водосборного бассейна. При этом исследуемые акватории (Севастопольская, Казачья и Балаклавская бухты, Феодосийский залив, Керченский пролив) интенсивно эксплуатируются в экономическом аспекте, включая деятельность и транспортные возможности портовых хозяйств Крыма.

Сохранение прибрежной морской среды и оценка ее качества, исследование характеристик и процессов, определяющих это качество, являются приоритетными задачами. При оценке уровня антропогенной нагрузки на водные экосистемы одним из наиболее информативных объектов изучения являются донные отложения благодаря их способности аккумулировать загрязнения различной природы, поступающие в водоем на протяжении продолжительного периода. При этом они активно участвуют в круговороте веществ и энергии морской экосистемы и являются средой обитания многочисленных групп животных организмов – бентоса [Техногенное загрязнение..., 2002]. Интенсивное использование биологического, минерального, рекреационного потенциала прибрежной зоны в последние годы привело к значительному увеличению антропогенной нагрузки. При этом исследованиям процессов и характеристик загрязнения донных отложений прибрежных районов не уделялось должного внимания.

Для понимания процессов, определяющих пространственно-временные особенности загрязнения донных отложений прибрежных районов, необходимо знать не только характеристики поступающих загрязнений, но и геохимические

характеристики донных отложений, определяющие их способность накапливать загрязняющие вещества. К основным геохимическим характеристикам донных отложений, влияющим на процесс накопления загрязняющих веществ, включая микроэлементы, относятся соединения органического углерода в виде C_{org} и неорганического карбонатного в виде $CaCO_3$. Из физических характеристик донных отложений, влияющих на процесс накопления загрязняющих веществ различной природы, следует отметить их гранулометрический состав и влажность [Гуров и др., 2014].

Первые сведения о накоплении отдельных элементов и их участии в седиментогенезе были получены М. А. Егуновым еще в конце 19-го века на примере почв и лиманов Черного моря [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982]. Значительный вклад в развитие данного научного направления внесли работы Н. М. Страхова и М. А. Глаголевой, А. Ю. Митропольского, В. А. Емельянова, А. А. Безбородова, С. К. Коновалова, А. С. Романова, Е. И. Овсяного, посвященные исследованию особенностей накопления и распределения элементов в поверхностном слое черноморских отложений, а также их связи с различными типами донных отложений.

Как было отмечено выше, содержание в донных отложениях органического углерода (C_{org}) является важным геохимическим параметром, оказывающим большое влияние на состояние морских экосистем в целом. Повышение концентрации C_{org} в их составе может вызывать дефицит кислорода, приводящий к изменению окислительно-восстановительного потенциала осадков и возникновению условий вторичного загрязнения водоема [Овсяный и др., 2015]. Сорбционные свойства C_{org} по отношению ко многим химическим элементам, включая тяжелые металлы и радионуклиды, также хорошо известны [Матишов 2012, 2017].

Распределение C_{org} в донных отложениях тесно связано с их вещественным и гранулометрическим составом [Дацко, 1959; Шнюков и др., 1977; Федоров и др., 2009]. Поэтому при установлении закономерностей его седиментации в морских бассейнах необходимо проведение литологических исследований.

Содержание карбонатов в донных отложениях в глубоководных осадках Черного моря, их морфологические, минералогические и генетические особенности хорошо изучены, поскольку карбонатонакопление – один из основных процессов седиментации в Черном море [Архангельский, Страхов, 1938; Бутузова, 1971].

Содержание и распределение тяжелых металлов, которые, по оценкам ВОЗ, являются основными загрязняющими веществами морской среды, могут служить показателем загрязнения акваторий и общей антропогенной нагрузки на них.

Изучение корреляционных связей между отдельными компонентами донных отложений, включая органическое вещество, их гранулометрическим составом и концентрациями микроэлементов и тяжелых металлов позволяет определить и прогнозировать экологическое состояние морской среды, условия развития и предотвращения экологически опасных явлений.

В прибрежных шельфовых районах Крыма, различающихся по своим океанографическим характеристикам и уровню антропогенной нагрузки, получены данные о многолетних мониторинговых исследованиях уровня загрязнения тяжелыми металлами, нефтепродуктами и хлорорганическими соединениями водной среды и донных отложений Азово-Черноморского рыбохозяйственного бассейна (северо-западный шельф Черного моря, Севастопольская бухта, прибрежная зона Южного берега Крыма, Феодосийская бухта, Керченское предпроливье Черного моря, Керченский пролив и западная часть Азовского моря [Петренко и др., 2014]. Описаны наиболее подверженные антропогенному воздействию районы морской добычи углеводородов, портовых акваторий (дноуглубление, дампинг, рейдовые перегрузки), зоны высокой рекреационной нагрузки. В работе [Петренко и др., 2014] также дана оценка уровня накопления токсикантов в тканях и органах промысловых гидробионтов бассейна. Оценка современного состояния донных отложений бухт Севастопольского региона приведена в работах [Осадчая и др., 2004; Романов и др., 2007; Овсяный и др., 2003, 2007, 2010, 2019; Копытов и др., 2010; Орехова и др., 2009, 2018, 2021].

Приведенный выше анализ только части опубликованных данных о состоянии донных отложений в прибрежных акваториях Крыма позволил получить представление о степени изученности донных отложений мелководных акваторий по уровню содержания и распределения в них микроэлементов и тяжелых металлов. Однако в перечисленных работах мало внимания уделено изучению географических особенностей их распределения и уровня накопления в донных отложениях мелководных акваторий Севастопольского региона с затрудненным водообменом с открытым морем, к которым относятся практически все бухты Севастополя. К настоящему времени весьма ограничен объем информации о накоплении и содержании микроэлементов в акваториях с незатрудненным обменом с открытым морем (Феодосийский залив), а также в акваториях с интенсивным водообменом, широко используемых как транспортные магистрали (Керченский пролив). Для исследуемых в работе акваторий (бухты Севастопольского региона, Феодосийский залив и Керченский пролив) практически отсутствуют оценки связи распределения микроэлементов и тяжелых металлов с геохимическими и физическими характеристиками донных отложений. Кроме того, отсутствуют оценки причин возможного возникновения в исследуемых акваториях негативных экологических ситуаций. Перечисленные пробелы в исследованиях донных отложений прибрежных акваторий Крыма частично восполнены настоящей работой, которая посвящена изучению содержания и накопления микроэлементов (As, Ti, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Sr, Mn, Fe) в донных отложениях, что определяет актуальность проведенных исследований.

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы является анализ пространственного распределения и накопления микроэлементов в донных отложениях с учетом влияния их геохимических характеристик в прибрежных акваториях Крыма с различной интенсивностью водообмена с открытой частью моря.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- 1) получить современные данные о содержании микроэлементов в донных отложениях прибрежных акваторий Крымского полуострова (бухты Севастопольского региона, Феодосийский залив, Керченский пролив);
- 2) провести анализ особенностей пространственного распределения и содержания микроэлементов в донных отложениях прибрежных акваторий Крыма;
- 3) оценить влияние геохимических характеристик донных отложений ($C_{орг}$, $CaCO_3$, гранулометрический состав) на накопление и пространственное распределение микроэлементов;
- 4) установить связь между содержанием микроэлементов и основными геохимическими характеристиками ($C_{орг}$, $CaCO_3$, гранулометрический состав) методами статистического анализа;
- 5) выделить группы микроэлементов с максимальным влиянием на их распределение индивидуальных геохимических характеристик донных отложений ($C_{орг}$, $CaCO_3$, гранулометрический состав).

Объект исследования – прибрежные акватории Крыма: бухты Севастопольского региона (Севастопольская, Казачья, Балаклавская), Феодосийский залив, Керченский пролив.

Предмет исследования – пространственное распределение микроэлементов (As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn) в донных отложениях прибрежных акваторий Крыма.

В диссертационной работе «Микроэлементы в донных отложениях прибрежных акваторий Крыма» используется термин «микроэлементы», который объединяет все анализируемые в работе элементы (As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn). Данные микроэлементы и их концентрации можно отнести и к макро-, и к микроэлементам, а также к тяжелым металлам [Перельман, 1979; Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982; Millero, 2011]. Использование в настоящей работе термина «микроэлементы» обусловлено тем обстоятельством, что в природных экосистемах, которые включают водные акватории, донные

отложения и биологические сообщества, он является общепринятым и не требует конкретизации свойств каждого элемента.

Методология и методы исследования

В рамках поставленных задач по формированию массива данных для настоящей работы были отобраны пробы поверхностного слоя донных отложений в период с 2003 по 2018 г. В общей сложности было отобрано и обработано более 1250 проб донных отложений, в которых автором работы было выполнено определение содержания микроэлементов и тяжелых металлов с помощью рентгенофлуоресцентного метода анализа, который признается оптимальным для изучения состава таких сложных структур, как донные отложения. А также определено содержание органического и неорганического углерода, гранулометрический состав донных отложений.

Объем проведенных определений (э. о. элемент-определений) по акваториям и годам составил:

- Севастопольская бухта (2006, 2008, 2016 гг.) – 876 э. о.
- Казачья бухта (2003 г.) – 192 э. о. (2015 г.) – 175 э. о.
- Балаклавская бухта (2005 г.) – 204 э. о. (2015 г.) – 346 э. о. (2018 г.) – 245 э. о.
- Феодосийский залив (декабрь 2006 г.) – 264 э. о.
- Керченский пролив (2007–2008 гг.) – 564 э. о.

При этом было выполнено 43 станции в Севастопольской бухте, 20 станций в Казачьей бухте и 48 станций в Балаклавской бухте, 20 станций в Феодосийском заливе и 21 станция в Керченском проливе. Координаты станций оставались постоянными в разные годы выполнения измерений

Для определения микроэлементов использовался метод рентгенофлуоресцентного анализа [Методика РФА, 2002].

Органический углерод определялся методом Тюрина по модификации Орлова [ДСТУ ISO 14235 2005; ДСТУ 4289: 2004]. Неорганический углерод (карбонатность) определялся весообъемным методом после разложения карбонатов пробы соляной кислотой с учетом методических рекомендаций

[ДСТУ ISO 10693]. Гранулометрический состав донных отложений определялся комбинированным ситовым методом [ГОСТ 12536-2014].

Расчеты и построение графиков проводились с помощью программ Microsoft Excel и Grapher, картографическое представление – с помощью программы Surfer. Коэффициенты корреляции, а также их достоверность рассчитывались с помощью программы Statistica. В работе предполагалось, что коэффициент корреляции между рассматриваемыми параметрами является статистически значимым, если уровень достоверности равен или превышает 95 % ($p \leq 0,05$) и абсолютная величина коэффициента существенно отличается от нуля..

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые получены данные о содержании и особенностях пространственного распределения и накопления микроэлементов в морских донных отложениях прибрежных акваторий Крыма с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа.

2. Впервые для донных отложений мелководных прибрежных акваторий Крыма с различной интенсивностью водообмена получена информация об уровнях превышения геохимического фона для некоторых микроэлементов.

3. Впервые выделены группы микроэлементов по значимости коэффициентов корреляции с содержанием $C_{орг}$ (Zn, Ni, Cu, Cr, Co), $CaCO_3$ (Sr) и количеством илистой фракции (Ni, Fe, Mn, Co, Ti) в донных отложениях всех исследуемых акваторий.

Положения, выносимые на защиту:

1. Особенности пространственного распределения микроэлементов в донных отложениях исследуемых прибрежных акваторий Крыма определяются геохимическими характеристиками донных отложений: содержанием $C_{орг}$, $CaCO_3$, гранулометрическим составом.

2. Донные отложения бухт Севастопольского региона, как акватории с затрудненным водообменом с открытым морем, характеризуются превышением геохимического фона практически для всех исследуемых микроэлементов.

3. Донные отложения Феодосийского залива и Керченского пролива, как акватории с интенсивным водообменом, характеризуются пониженным содержанием практически всех исследуемых микроэлементов по сравнению с геохимическим фоном, за исключением Zn, Ni, Cr.

4. Выделены группы микроэлементов в зависимости от геохимических характеристик донных отложений по значимости их коэффициентов корреляции:

- $C_{орг}$ определяет пространственные особенности распределения Zn, Ni, Cu, Cr, Co,
- $CaCO_3$ определяет географические особенности распределения Sr,
- илистая фракция и ее концентрация определяет географические особенности распределения Ni, Fe, Mn, Co, Ti в донных отложениях всех исследуемых акваторий.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в диссертации новые данные о содержании и пространственном распределении исследуемых микроэлементов расширяют современное представление о геохимическом составе донных отложений для акваторий с различной интенсивностью водообмена (бухты Севастопольского региона, Феодосийский залив, Керченский пролив).

В работе определены зоны с содержанием некоторых микроэлементов, превышающим геохимический фон.

Результаты диссертации могут быть использованы при проведении районирования прибрежных акваторий по уровню содержания микроэлементов в донных отложениях.

Карты пространственного расположения зон с повышенными концентрациями микроэлементов в донных отложениях могут быть использованы органами местного самоуправления при разработке программ по использованию рекреационного потенциала прибрежных зон Крыма.

Связь с научными программами, планами, темами

Работа выполнена в соответствии с научными планами и программами исследований Морского гидрофизического института НАН Украины (2005–

2014 гг.) и Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Морской гидрофизический институт РАН» (2014–2021 гг.) в рамках следующих научно-исследовательских проектов и грантов:

– тема госзадания «Междисциплинарные исследования фундаментальных процессов формирования и эволюции экосистемы глубоководной части Черного моря в условиях интенсивной антропогенной нагрузки, региональных вариаций и глобальных изменений климата» (шифр «Черное море»), ГР № 0101U001020, 2001–2005 гг.;

– тема НАН Украины «Исследование геофизических и биогеохимических процессов, определяющих устойчивость и ассимиляционную емкость большой черноморской системы, в целях управления и создания методологии оценки качества морской среды» (шифр «Стабильная экосистема»), ГР № 0106U001408, 2006–2010 гг.;

– тема НАН Украины «Комплексные междисциплинарные исследования океанологических процессов, которые определяют функционирование и эволюцию экосистем Черного и Азовского море на основе современных методов контроля состояния морской среды и гритехнологий» (шифр «Фундаментальная океанология»), ГР № 0111U001420, 2011–2014 гг.;

– тема госзадания «Комплексные междисциплинарные исследования океанологических процессов, определяющих функционирование и эволюцию экосистем Черного и Азовского морей, на основе современных методов контроля состояния морской среды и гритехнологий» – шифр «Фундаментальная океанология» (рег. номер НИОКР_115062410072 от 24.06.2015), 2014–2017 гг.;

– тема госзадания «Комплексные междисциплинарные исследования океанологических процессов, определяющих функционирование и эволюцию экосистем прибрежных зон Черного и Азовского морей» 0827-2018-0004 (шифр «Прибрежные исследования»), 2018–2020 гг.;

– тема госзадания «Комплексные междисциплинарные исследования океанологических процессов, определяющих функционирование и эволюцию

экосистем прибрежных зон Черного и Азовского морей», FNNN-2021-0005, шифр («Прибрежные исследования»), 2021–2023 гг.;

– тема госзадания «Исследование пространственно-временной изменчивости океанологических процессов в береговой, прибрежной и шельфовой зонах Черного моря под воздействием природных и антропогенных факторов на основе контактных измерений и математического моделирования», FNNN-2024-0016, шифр («Прибрежные исследования»), 2024–2026 гг.;

– договор № 2014-10/5-МГИ от 10 октября 2014 г. между НИИ «АЭРОКОСМОС» и ФГБУН МГИ «Разработка методов и создание экспериментального образца системы мониторинга антропогенных воздействий на шельфовые зоны черноморского побережья Российской Федерации, включая Крымский полуостров, на основе спутниковых и контактных данных»;

– ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57714X0110, шифр «Диагностика»);

– проект РФФИ № 18-45-920007/20 от 05.10.2020 «Геохимия загрязняющих веществ донных отложений Балаклавской бухты (Черное море)»;

– КНП по приоритетным направлениям научно-технологического развития «Южный вектор национальной безопасности в условиях геополитических и климатических вызовов» (Соглашение №075–15–2024–528 от 24.04.2024 г.).

Во всех перечисленных темах автор участвовала в качестве исполнителя отдельных разделов.

Личный вклад

Диссертантом совместно с научным руководителем определена актуальность исследования, сформулирована цель работы и обозначены основные задачи. Лично Котельянец Е.А. обобщены и проанализированы имеющиеся литературные данные о современном состоянии донных отложений мелководных акваторий Черного моря с учетом содержания в них основных осадкообразующих компонентов.

Основу диссертационной работы составили результаты, полученные при непосредственном участии автора в 12 экспедициях за период с 2003 по 2018 гг. В общей сложности, было отобрано и обработано более 1250 проб донных отложений, в которых было выполнено определение концентраций микроэлементов (As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn). При этом было выполнено 43 станции в Севастопольской бухте, 20 станций в Казачьей бухте, 48 станций в Балаклавской бухте, 20 станций в Феодосийском заливе и 21 станция в Керченском проливе.

Диссертантом освоены методики определения микроэлементов рентгенофлуоресцентным методом, определения органического углерода методом Тюрина по модификации Орлова (ДСТУ ISO 14235 2005; ДСТУ 4289: 2004). Неорганический углерод определялся весообъемным методом после разложения карбонатов пробы соляной кислотой. Гранулометрический состав донных отложений, был выполнен с помощью комбинированного ситового метода.

Интерпретация данных натурных измерений, а также выявление особенностей пространственного распределения исследуемых элементов в донных отложениях в прибрежных акваториях Крыма, отличающихся особенностью гидродинамического режима, обсуждение основных результатов, формулирование выводов и заключения работы проводились автором совместно с научным руководителем и соавторами научных статей.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Достоверность результатов проведенных исследований определяется тем, что данные натурных наблюдений были получены с использованием методов и методик, являющихся общепринятыми в данной области науки путем анализа большого массива данных натурных наблюдений (станций – 167, элемент-определений – 2866). Отбор донных отложений проводился с помощью дночерпателя Петерсона или ДЧ-0,025 (площадь охвата 0,025 м²) в соответствии с требованиями нормативных документов и межгосударственного стандарта (ГОСТ, 1984; ISO, 2004).

Достоверность метода рентгенофлуоресцентного анализа, выполняемого на приборе «Спектроскан» МАКС-G, обеспечена результатами его тестирования в межлабораторных исследованиях МАГАТЭ 457 ILC, которое было организовано и проведено Международным агентством по Атомной Энергии. Расчет концентраций микроэлементов в пробах выполнялся с использованием стандартного программного обеспечения для спектрометра «Спектроскан» МАКС-G.

Полученные в работе натурные данные не противоречат результатам исследований, опубликованных другими авторами в современных публикациях, для районов с похожими физико-географическими и океанологическими условиями.

Публикации

Требованиям ВАК при Минобрнауки России удовлетворяют 10 работ в рецензируемых научных изданиях [1–10]. В их числе 5 работ [1, 6–9] в рецензируемых научных изданиях, входящих в наукометрические базы SCOPUS [1, 6–9] и Web of Science [8], 2 работы [3, 10] в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень изданий ВАК при Минобрнауки России, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, и 3 работы [2, 4, 5] в изданиях, соответствующих п. 10 Постановления Правительства Российской Федерации от 30 июля 2014 г. №-723 «Об особенностях присуждения ученых степеней и присвоения ученых званий лицам, признанным гражданами Российской Федерации в связи с принятием в Российскую Федерацию Республики Крым и образованием в составе Российской Федерации новых субъектов – Республики Крым и города федерального значения Севастополя»:

1. Овсяный Е.И., Котельянец Е.А., Орехова Н.А. Мышьак и тяжелые металлы в донных отложениях Балаклавской бухты (Черное море). // Морской гидрофизический журнал. – 2009. – № 4. – С. 67–80.

(Перевод: Ovsyany E.I., Orekhova N. A., Kotelyanets E. A. Arsenic and heavy metals in the bottom sediments of the Balaklava Bay (Black Sea) // Physical

Oceanography. – 2009. – Vol. 19, No. 4. – P. 254-266. – DOI: 10.1007/s11110-009-9048-4.)

2. 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. – 2010. – № 22. – С. 296-302.

3. Овсяный Е.И., Коновалов С.К., Митропольский А.Ю. **Котельянец Е.А.** Органический углерод и карбонатность современных донных отложений Керченского пролива // Геохимия. – 2015. – 12. – С. 1120–1131. – DOI: 10.7868/S0016752515120079.

(Перевод: Ovsyanyi E.I., Konovalov S.K., **Kotel'yanets E.A.**, Mitropol'skii A.Y. Organic Carbon and Carbonates in the Recent Bottom Sediments of the Kerch Strait // Geochemistry International. – 2015. – Vol. 53, No. 12. – P. 1123–1133. – DOI: 10.1134/S0016702915120071.)

4. Коновалов С.К., **Котельянец Е.А.** Тяжелые металлы в донных отложениях Керченского пролива // Морской гидрофизический журнал. – 2012. – № 4. – С. 50-60.

5. **Котельянец Е.А.**, Овсяный Е.И., Орехова Н.А., Коновалов С.К. Влияние геохимических характеристик донных отложений шельфовой зоны Украины на распределение тяжелых металлов // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2013. – № 27. – С. 312-317.

6. **Котельянец Е.А.**, Гуров К.И. Влияние физико-химических характеристик донных отложений на распределение микроэлементов в прибрежных акваториях Крымского полуострова // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2020. – № 4. – С. 117-129. – DOI: 10.22449/2413-5577-2020-4-117-129.

(Перевод: Kotelyanets E.A., Gurov K.I. Influence of Bottom Sediments Physicochemical Characteristics on Distribution of Microelements in the Crimean Shelf

Water Areas // Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea. – 2020. – No. 4. – P. 117–129. – DOI: 10.22449/2413-5577-2020-4-117-129.)

7. **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.

(Перевод: **Kotelyanets, E.A.** 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. – 2021. – No. 2. – P. 106–120)

8. Гуров К.И., Котельянец Е.А. Распределение Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Sr, Ti, Mn, Fe в донных отложениях Севастопольской бухты (Черное море) // Морской гидрофизический журнал. – 2022. – Т. 38, № 5 (227). – С. 512-529. – DOI: 10.22449/0233-7584-2022-5-512-529.

(Перевод: Gurov K.I., **Kotelyanets E.A.** Distribution of Trace Metals (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Sr, Ti, Mn and Fe) in the Vertical Section of Bottom Sediments in the Sevastopol Bay (Black Sea) // Physical Oceanography. – 2022. – Vol. 29, No. 5. – P. 491-507. – DOI: 10.22449/1573-160X-2022-5-491-507.)

9. Совга Е.Е., **Котельянец Е.А.** Влияние содержания органического вещества в донных отложениях акваторий Крыма с интенсивным водообменом на накопление цинка, хрома и никеля // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря – 2023. – № 1. – С. 65-76. – DOI: 10.29039/2413-5577-2023-1-65-76.

(Перевод: Sovga E.E., **Kotelyanets E.A.** Influence of Organic Matter Content in Bottom Sediments in Crimean Water Areas with Intensive Water Exchange on Zinc, Chromium, and Nickel Accumulation // Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea, – 2023, – No. 1, – P. 65-76. – DOI: 10.29039/2413-5577-2023-1-65-76.)

10. **Котельянец Е.А.,** Совга Е.Е., Коновалов С.К. Пространственное распределение тяжелых металлов в донных отложениях бухт Севастопольского

региона // Вестник Московского университета. Серия 5: география. – 2024. – Т. 79, № 4. – С. 68-79. DOI: 10.55959/MSU0579-9414.5.79.4.6.

(Перевод: **Kotelyanets E.A.**, Sovga E.E., Konovalov S.K. Spatial distribution of heavy metals in the bottom sediments of bays of the Sevastopol Region // Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 5, Geografiya. – 2024.)

Апробация результатов диссертации

Основные результаты научно-квалификационной работы докладывались соискателем и обсуждались на следующих всеукраинских, российских и международных конференциях и семинарах:

1. Орехова Н.А., **Котельянец Е.А.** Изменчивость гидрохимических и гидроэкологических характеристик донных осадков Севастопольской бухты // Тезисы научной конференции «Молодые ученые – географической науки», Киев 25-26 ноября 2010 г. Киевский национальный университет им. Т. Шевченко.

2. Орехова Н.А., **Котельянец Е.А.** Дефицит кислорода в донных осадах Прибрежных акваторий Черного моря с различной антропогенной нагрузкой // VII Международная научно-практическая конференция Pontus Euxinus по проблемам водных экосистем. Институт биологии Южных морей, г. Севастополь, 2011.

3. Овсяный Е.И., Коновалов С.К., Митропольский А.Ю., **Котельянец Е.А.** Органический углерод и карбонатность современных донных отложений Керченского пролива // Интегрированная система мониторинга Черного и Азовского морей. Севастополь, 24–27 сент. 2013 г.

4. Гуров К.И., Овсяный Е.И., **Котельянец Е.А.**, Коновалов С.К. Основные геохимические свойства донных осадков и их влияние на экологические характеристики прибрежных районов Черного моря // Современное состояние и перспективы наращивания морского ресурсного потенциала Юга России: тезисы докл. Междунар. науч. конф.-пгт. Кацивели, 15–18 сент. 2014 г. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2014. – С. 63–65.

5. **Котельянец Е.А.**, Коновалов С.К., Овсяный Е.И. Геоэкология донных отложений шельфовой зоны Крыма // Современное состояние и перспективы

наращивания морского ресурсного потенциала юга России: тезисы докл. Междунар. науч. конф.-пгт. Кацивели, 15-18 сент. 2014 г. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2014. – С. 236–237.

6. Гуров К.И., Овсяный Е.И., **Котельянец Е.А.**, Коновалов С.К. Исследование гранулометрического и химического состава донных осадков шельфа южного побережья Крыма // Тезисы научной конференции «Ломоносовские чтения – 2015», Севастополь, 21–23 апреля 2015. – Филиал Московского государственного университета в г. Севастополе. – С. 31.

7. Тихонова Е.А., **Котельянец Е.А.** Экологическая характеристика донных осадков портовых акваторий Севастополя (Черное море) // Международная научная конференция «Современные вопросы экологического мониторинга водных и наземных экосистем», 26-29 октября 2015, г. Ростов-на-Дону. – Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства. – С. 54.

8. **Котельянец Е.А.**, Орехова Н.А., Овсяный Е.И., Коновалов С.К. Влияние геохимических характеристик донных отложений на распределение тяжелых металлов шельфовой зоны Юга России» // IV Международная научно-практическая конференция «Морские исследования и образование (MARESEDU – 2015)», Москва, 19-24 октября 2015. – С. 34–35.

9. **Котельянец Е.А.**, Коновалов С.К. Применение рентгенофлуоресцентного метода для определения содержания микроэлементов в донных отложениях акватории Севастопольского региона // Тезисы научной конференции «Ломоносовские чтения – 2016», Филиал МГУ в г. Севастополе, 24–25 марта 2016. URL: http://www.msusevastopol.net/?page_id=8365.

10. **Котельянец Е.А.**, Овсяный Е.И., Гуров К.И. Геохимические характеристики донных отложений акватории Балаклавской бухты (Черное море) // Черноморская международная научно-практическая конференция МГУ «Проблемы безопасности в современном мире», Севастополь, 26–28 мая 2016.

11. Тихонова Е.А., **Котельянец Е.А.**, Соловьева О.В. Современные данные по загрязнению донных отложений Крымского побережья Чёрного и Азовского морей // Морские биологические исследования: достижения и

перспективы: Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием, Севастополь, 19–24 сентября 2016. – С. 45.

12. **Котельянец Е.А.** Особенности пространственного распределения тяжелых металлов в донных осадках прибрежных акваториях севастопольского региона // Первая Ассамблея «Педагог XXI века», 17–19 октября 2015, г. Севастополь.

13. Тихонова Е.А., **Котельянец Е.А.** Многолетняя динамика загрязнения донных отложений севастопольского побережья (на примере б. Казачья, Чёрное море) // КИМО – 2017.

14. **Котельянец Е.А.**, Гуров К.И., Овсяный Е.И., Коновалов С.К. Изучение особенностей гранулометрического и химического состава донных отложений бухт Севастопольского региона // МСОИ–2017, Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, 16–19 мая 2017 г.

15. **Котельянец Е.А.**, Гуров К.И., Овсяный Е.И., Коновалов С.К. Динамика состава и уровня загрязнения донных отложений Балаклавской бухты в 2005 и 2015 гг. // Тезисы докладов научной конференции «Моря России: наука, безопасность, ресурсы», 3–7 октября 2017.

16. Konstantin Gurov, **Ekaterina Kotelyanets**. Estimation of the trace metals accumulation in bottom sediments and their connection with the granulometric composition // 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018.

17. **Котельянец Е.А.**, Гуров К.И. Динамика загрязнения донных отложений Севастопольской бухты // Всероссийская научная конференция «Моря России: Методы, средства, и результаты исследования», г. Севастополь, 24-28-сентября 2018. – С. 148.

18. Гуров К.И., Куринная Ю.С., **Котельянец Е.А.** Особенности накопления и пространственного распределения тяжелых металлов в донных отложениях прибрежных районов Крымского шельфа // Понт Эвксинский – 2019 : материалы XI Всероссийской научно-практической

конференции молодых учёных по проблемам водных экосистем, посвященной памяти д.б.н. проф. С. Б. Гулина. – 2019. – С. 95–96.

19. **Котельянец Е.А.** Содержание тяжелых металлов в донных отложениях Балаклавской бухты (Черное море) // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Моря России: Фундаментальные и прикладные исследования», 23-28 сентября 2019, г. Севастополь. – С. 85–86.

20. **Котельянец Е.А.,** Гуров К.И., Тихонова Е.А., Кондратьев С.И., Забегаев И. А. Распределение загрязняющих веществ в донных отложениях Балаклавской бухты (Черное море) // Моря России: исследования береговой и шельфовой зон, 21–25 сентября 2020, г. Севастополь. – С. 420–421.

21. **Котельянец Е.А.,** Гуров К.И., Тихонова Е.А., Кальпа В.А. Содержание тяжелых металлов в донных осадках прибрежных акваториях Севастопольского региона (Черное море) // Материалы VII Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные аспекты геологии, геофизики, и геоэкологии с использованием современных информационных технологий», 15–19 мая 2023, г. Майкоп. – С. 207–208.

22. **Котельянец Е.А.,** Совга Е.Е. Использование корреляционного анализа для оценки уровня накопления тяжелых металлов в донных отложениях бухт Севастополя // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Моря России: от теории к практике океанологических исследований», 25–29 сентября 2023, г. Севастополь. – С. 264–265.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю чл.- корр. РАН, д-ру геогр. наук С.К. Коновалову за помощь и ценные советы при подготовке работы. Автор, искренне признателен д. г. н. Е.Е. Совге (ФГБУН ФИЦ МГИ) за ценные рекомендации и переданный опыт в ходе подготовки и написания диссертационной работы., д. г. н. Е.И. Игнатову (МГУ), д.б.н., профессору Е.И. Голубевой (МГУ), академику РАН В.А. Иванову (ФГБУН ФИЦ МГИ), д. физ-мат. н. К.Д. Сабинину (ИО РАН), Е.И. Овсяному (ФГБУН ФИЦ МГИ), д. г. н. Ю.Н. Горячкину (ФГБУН ФИЦ МГИ), к. ф.-м. н. Д.В. Алексею

(ФГБУН ФИЦ МГИ) за плодотворные дискуссии и поддержку на разных этапах выполнения работы. Автор благодарит к. г. н. Л.В. Харитонову, А.С. Романова, к. г. н. К.И. Гурова (ФГБУН ФИЦ МГИ) за полезные консультации, сотрудничество и содействие в работе. Автор искренне благодарит всех сотрудников отдела гидрофизики шельфа (ФГБУН ФИЦ МГИ).

Структура и объем диссертации состоит из введения, четырех разделов, заключения, списка использованных источников и приложения. Объем работы составляет 192 страницы и содержит 20 таблиц, 43 рисунка и 1 приложение. Библиографический список включает в себя 166 наименований, в том числе 15 на английском языке.

РАЗДЕЛ 1 ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМЫХ АКВАТОРИЙ

1.1 Характеристика районов исследования

1.1.1 Географическое описание районов. Объектами исследований являются донные отложения мелководных акваторий Крыма, включающих бухты Севастопольского региона (Севастопольская, Казачья, Балаклавская), Феодосийский залив и Керченский пролив.

Все представленные акватории различаются по гидрологической структуре вод и по гидродинамическому режиму. Севастопольская бухта относится к водоемам эстуарного типа, имеющим ограниченный водообмен с открытым морем. Казачья бухта – это акватория с частичным водообменом с морем. Балаклавская бухта представляет собой акваторию с весьма затрудненным водообменом, Феодосийский залив является открытым морским заливом, а Керченский пролив представляет собой район с активной гидродинамикой, слоистой структурой вод и сменой течений, кроме того, это важная транспортная магистраль. Эти особенности районов исследования играют важную роль в формировании донных отложений и накоплении различных веществ в осадочном материале, в том числе макро - и микроэлементов [Котельянец, 2021].

Являясь конечным звеном стока веществ и интегрируя геохимические особенности водосбора, донные отложения прибрежных акваторий в определенной мере влияют на формирование экологического состояния морской среды, а в условиях антропогенной нагрузки выступают как накопители загрязнений. В то же время в зависимости от условий, сложившихся в акватории, донные отложения могут быть не только аккумулятором загрязнений, но и источником вторичного загрязнения водной толщи [Овсяный, 2019].

1.1.2 Севастопольская бухта. Севастопольская бухта (Рисунок 1.1) расположена на юго-западной оконечности Крымского полуострова и представляет собой полузамкнутую акваторию эстуарного типа с затрудненным водообменом. Ось бухты ориентирована примерно в широтном направлении с востока на запад. Южная сторона Севастопольской бухты характеризуется значительной изрезанностью рельефа: на протяжении побережья в меридиональном направлении чередуются узкие бухты – Артиллерийская, Южная, Корабельная, Килен-бухта. Протяженность основной части бухты составляет 7,5 км при максимальной ширине около 1 км. Глубина бухты при входе достигает 20 м и плавно уменьшается к вершине до 4–5 м. Средняя глубина составляет 12,5 м.

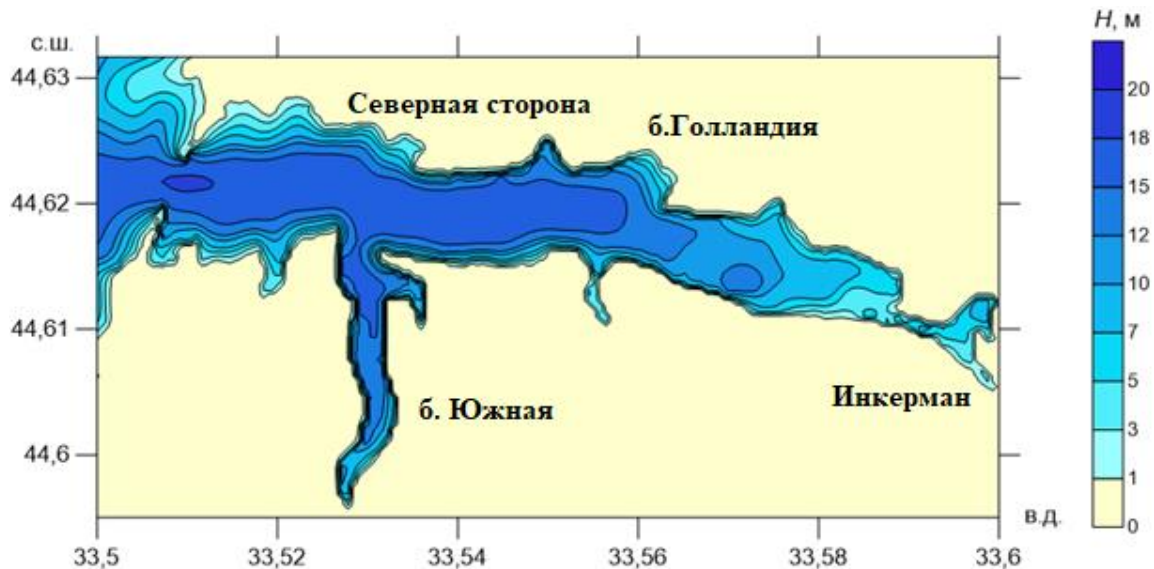


Рисунок 1.1 – Батиметрия Севастопольской бухты

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 в бухте выращивали устриц, однако сейчас такое не представляется возможным из-за высокого уровня загрязнения, которое определяется широким спектром загрязняющих веществ и значительными их концентрациями, зачастую

превышающими допустимые уровни [Иванов и др., 2006]. В настоящее время бухта относится к числу наиболее загрязненных прибрежных акваторий в Черном море.

Севастопольская бухта – пример полузамкнутой акватории с затрудненным водообменом, которая расположена в городской черте и подвергается длительному воздействию различных видов антропогенной нагрузки. Гидролого-гидрохимический режим Севастопольской бухты и его изменения под воздействием климатических и антропогенных факторов рассмотрены в работе. [Иванов и др., 2006]. Низкая динамика вод Севастопольской бухты и наличие антициклонической динамической структуры в центре оказывает влияние не только на гидрохимическую структуру вод, но и на мощность и распределение донных осадков [Миронов и Алёмов, 2018]. Согласно представленным результатам, гидрологический и гидрохимический режимы бухты нарушаются, что приводит к трансформации природных характеристик водной акватории и, следовательно, донных отложений. Как следствие, значительно изменяется и видовой состав сообществ и снижается способность к самоочищению акватории [Иванов и др., 2006].

Изучением донных отложений Севастопольской бухты в течение долгих лет занимаются сотрудники Морского гидрофизического института [Романов и др., 2007; Игнатьева, 2005, 2008; Орехова, 2007; 2018, 2019] и Института биологии южных морей [Миронов и др., 2003; Осадчая и др., 2004; Копытов, 2010; Малахова, 2013; Соловьёва, 2018; Мирзоева и др., 2018]. В перечисленных работах были рассмотрены особенности накопления различных загрязняющих веществ органического [Соловьёва, 2018] и неорганического происхождения [Осадчая, 2004], в том числе полиароматических углеводородов [Соловьёва, 2017], тяжелых металлов в поверхностном слое отложений [Овсяный, Романов, Игнатьева, 2003; Копытов, 2010] и в их толще [Овсяный, Котельянец, 2010; Минкина, 2015]. В работах [Осадчая и др., 2004; Малахова, 2013; Мирзоева и др., 2018] приведены оценки скоростей осадконакопления, а полученные данные в дальнейшем были использованы в работах [Овсяный, Котельянец, 2010; Минкина,

Самышев, 2015] для интерпретации неоднородностей распределения металлов в толще осадков Севастопольской бухты.

Донные осадки бухты представлены в основном алеврито-пелитовыми илами и в меньшей степени – заиленными ракушняками, [Овсяный и др., 2003; Романов и др., 2007; Орехова и Коновалов, 2009]. Влияние физико-химических характеристик донных осадков на распределение тяжелых металлов анализируется в работах [Овсяный, Романов, Игнатьева, 2003; Романов и др., 2007]. В перечисленных работах были сделаны выводы об уровнях загрязнения донных осадков тяжелыми металлами, которые значительно различаются в различных районах бухты, и показано, что установление причин выявленных различий требует дальнейших исследований.

1.1.3 Казачья бухта. Казачья бухта (Рисунок 1.2) – объект природно-заповедного фонда Севастопольского региона и до недавнего времени она считалась одной из самых чистых в системе севастопольских бухт [Овсяный, Орехова, 2019].

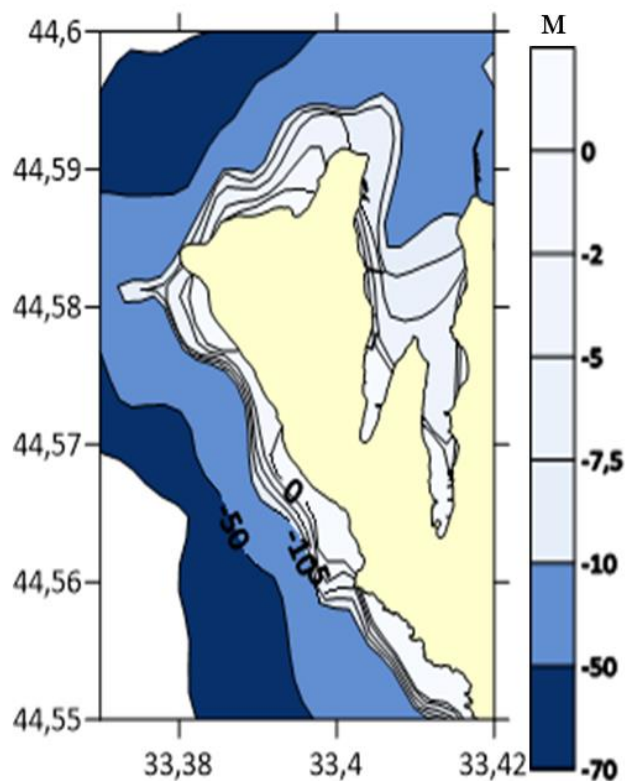


Рисунок 1.2 – Батиметрия Казачьей бухты

За последние годы уровень антропогенного воздействия на бухту увеличился. Донные отложения исследуемой акватории являются индикатором ее экологического состояния.

Казачья бухта находится на северо-западе Гераклеийского полуострова. Бухта представляет собой открытую на север полузамкнутую акваторию. Мыс святого Климента делит бухту на восточный и западный рукава. Максимальная ширина бухты составляет 1,1 км, а общая площадь акватории 2,26 км². Глубина у входа в бухту составляет 16 м, а в кутовой части менее 1 м. Глубина бухты достигает 22 м.

Бухта Казачья является одной из наиболее крупных бухт северного участка побережья Гераклеийского полуострова. Как и другие бухты, она является устьевой частью балки, затопленной в результате интенсивного погружения Западно-крымского мегаблока с перекосом в сторону полуострова [Зенкович, 1958]. Абразионные берега преобладают вдоль всей береговой линии полуострова. На открытых берегах Казачьей бухты практически отсутствуют наносы, а в вершине встречаются небольшие аккумулятивные формы (илистый песок с примесью ракушки). Длина бухты более 3 км, а отношение длины к ширине у устья достигает 5–6 км [Зенкович, 1958].

Гидрологический и гидрохимический режимы бухты формируются под влиянием водообмена с открытой частью моря. Присутствуют прямые источники загрязнения в бухте, в летнее время возрастает рекреационная нагрузка на акваторию бухты.

Донные отложения бухты Казачьей представлены в основном заиленными песками, галькой, заиленными ракушечниками и алевроито-пелитовыми песками. Такие крупнозернистые осадки характеризуются хорошей промываемостью и малой сорбционной емкостью загрязняющих веществ [Бондарева 2002; Игнатьева, 2005], они занимают значительную часть площади и представлены в основном крупной, местами заиленной ракушей.

1.1.4 Балаклавская бухта. Особенностью Балаклавской бухты (Рисунок 1.3) является ее полузамкнутость и ограниченная связь с открытой частью Черного моря. Первые современные сведения о высоком уровне загрязнения кутовой части бухты были получены в 1999 г. и представлены в работе [Куфтаркова и др., 1999]. Конфигурация береговой черты разделяет бухту на две части – южную глубоководную, сообщающуюся с открытой частью моря, и северную мелководную, практически застойную часть, более загрязненную [Гуров и др., 2015].

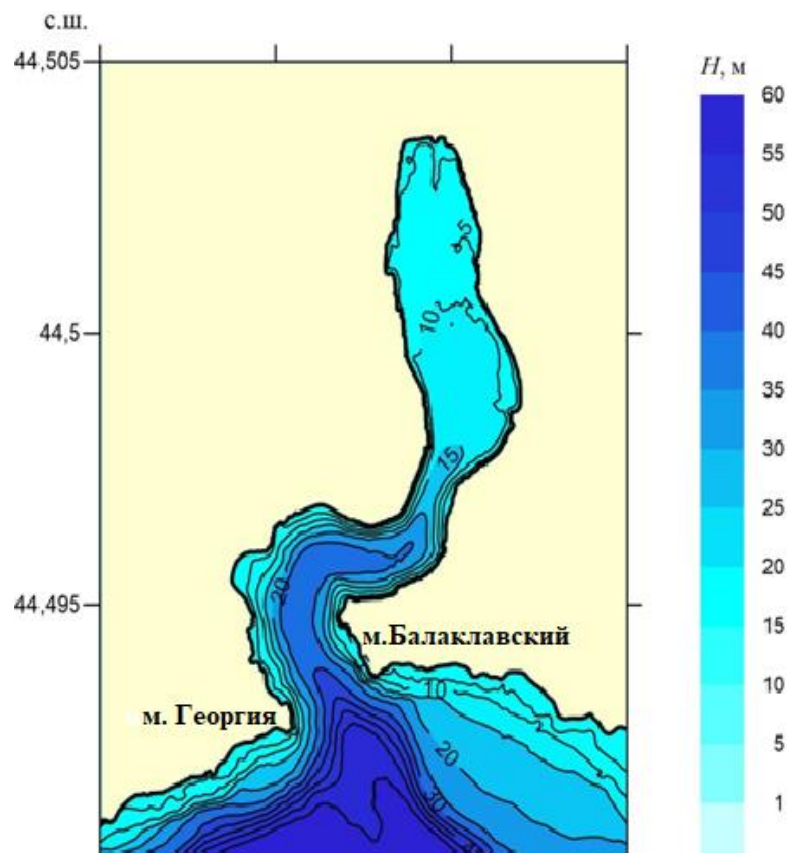


Рисунок 1.3 – Батиметрия Балаклавской бухты

Среди полузамкнутых акваторий Севастопольского региона Балаклавская бухта занимает особое место по своему географическому положению, морфометрии, ландшафтно-геохимическим характеристикам и характеру природопользования. Бухта расположена в южной части Крымского полуострова между м. Фиолент и м. Айя и представляет собой узкую (до 240 м) акваторию эстуарного типа с крутыми высокими и извилистыми берегами протяженностью

1,4 км и глубинами от 4 до 34 м, ориентированную в меридиональном направлении. Площадь водной поверхности 236 тыс. м², объем водной массы 2840 тыс. м³, средняя глубина 12,5 м. Акватория бухты исходя из морфометрии дна и конфигурации берегов разделяется на мелководную часть в вершине бухты, центральную часть, южное глубоководное расширение и коленообразную узость, соединяющую две последние части [Ломакин, Попов, 2011]. В вершину бухты впадает сезонный водоток – речка Балаклавка. Сильное техногенное воздействие на акваторию бухты связано с ее использованием ранее в качестве военно-морской базы – гавани для военно-морских судов с производством полного комплекса специализированных судоремонтных работ.

Глубина в устье достигает 36 м. Общая длина составляет более 1,5 км при почти постоянной ширине. Показано, что 47 % площади акватории имеют глубины 4–12 м. Особенности Балаклавской бухты, ее замкнутость и изолированность от открытой части залива Мегало-Яло – основной фактор, определяющий гидродинамику вод в бухте [Ломакин, Попов, 2011].

Изучение донных отложений Балаклавской бухты носит эпизодический характер. Современные исследования особенностей пространственного распределения гранулометрических фракций, органического вещества и микроэлементов в донных отложениях акватории Балаклавской бухты представлены в работах [Овсяный, Котельянец, Орехова, 2009; Гуров и др., 2015; Орехова и др., 2018; Орехова и др., 2018; Котельянец и др., 2019; Тихонова, Котельянец, Гуров, 2019.]. Гранулометрический состав осадка бухты разнообразен – от илистых осадков, песчаных илов до осадков с крупнозернистым гравием и ракушей с небольшим содержанием ила [Гуров и др., 2015; Орехова и др., 2018; Котельянец и др., 2019].

1.1.5 Феодосийский залив. Район Феодосийского залива является одним из наименее изученных районов российского побережья Черного моря. В условиях значительной антропогенной нагрузки на Феодосийский залив и учитывая, что на его берегах расположена крупная курортная зона, исследования

океанологических процессов, происходящих в заливе, является актуальной задачей.

Акватория Феодосийского залива, загрязнена веществами широкого компонентного состава – нефтью и продуктами ее переработки и деструкции, синтетическими органическими веществами-ксенобиотиками, токсичными металлами и пр. [Кондратьев, 2009]. Этот район длительное время использовался как полигон военно-морских сил СССР, что исключало возможность получения натурных данных в экспедиционных исследованиях. Расширяющееся хозяйственное использование природных ресурсов береговой зоны все более усиливает антропогенную нагрузку на морскую среду.

Залив довольно глубоко вдается в Крымский полуостров, нарушая относительно прямую конфигурацию береговой линии. Ширина залива по линии м. Чауда – м. Киик-Атлама составляет 36 км; расстояние от середины этой линии по нормали к берегу 18 км. Глубины залива в основном изменяются от 20 до 40 м без каких-либо значительных неровностей дна (Рисунок 1.4). Основное черноморское течение (ОЧТ), в отличие от соседних акваторий, проходит на значительном расстоянии от берега, а наиболее вероятным механизмом, определяющим динамику вод и изменчивость термохалинных и других характеристик водной среды на синоптическом масштабе, являются прибрежные фрикционные и топографические вихри. Кроме этого, в районе Феодосийского залива можно ожидать проявления волновых процессов другой природы и пространственно-временных масштабов [Горячкин и др., 2004].

Донные отложения Феодосийского залива в прибрежной зоне относятся к биогенно-терригенному известковому типу (гравий, пески) [Губанов, Болтачев, Копытов, 2008]. В мористой части залива, на глубинах 13–18 м, осадки представлены в основном алевроито-пелитовыми илами и заиленными ракушняками. Узкая полоса вдоль побережья представлена более крупнозернистыми отложениями [Губанов, Болтачев, Копытов, 2008]. В условиях значительной антропогенной нагрузки на Феодосийский залив с учетом расположения на его берегах крупной курортной зоны мониторинг условий

прибрежной зоны и океанологических процессов, происходящих в заливе, являются актуальной задачей [Горячкин и др., 2004].

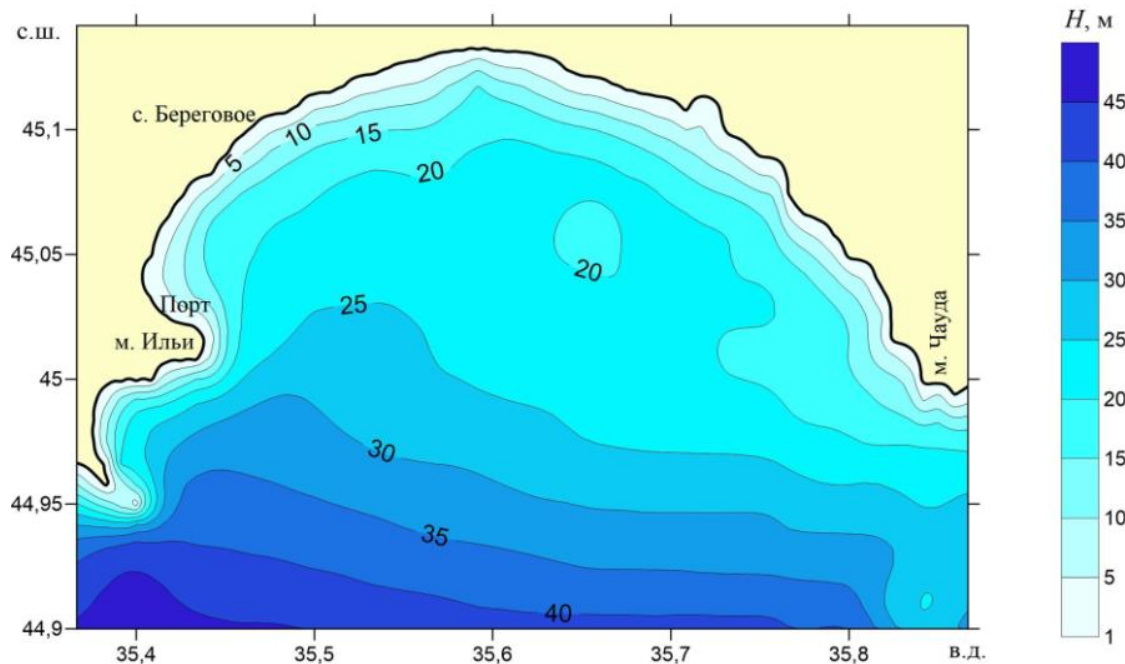


Рисунок 1.4 – Батиметрия Феодосийского залива [Базыкина, Доценко, 2016]

1.1.6 Керченский пролив. Керченский пролив – это район с характерными трансграничными, экономическими и экологическими проблемами, интенсивным судоходством, дампингом грунтов и дноуглубительными работами. Кроме портов, функционирование которых существенным образом сказывается на экологической ситуации в регионе, свой негативный вклад вносят пункты рейдовой перевалки грузов в юго-западной части пролива [Завьялов и др., 2022].

Керченский пролив (Рисунок 1.5) представляет собой мелководную акваторию длиной 45 км и шириной от 3,7 до 42 км. Наибольшие глубины в северной (азовоморской) части пролива составляют около 10,5 м, а в южной части – 18 м. На большей площади пролива характерны глубины около 5,5 м. Общая площадь пролива примерно равна 805 км², объем вод – 4,56 км³. Океанографические условия таковы, что интегральный перенос вод в проливе из Азовского в Черное море является преобладающим. Результирующий поток из

Азовского моря составляет 12–14 км³/год, тогда как полный поток из Азовского моря может превышать 50 км³/год [Еремеев и др., 2003; Фащук и др., 2007].

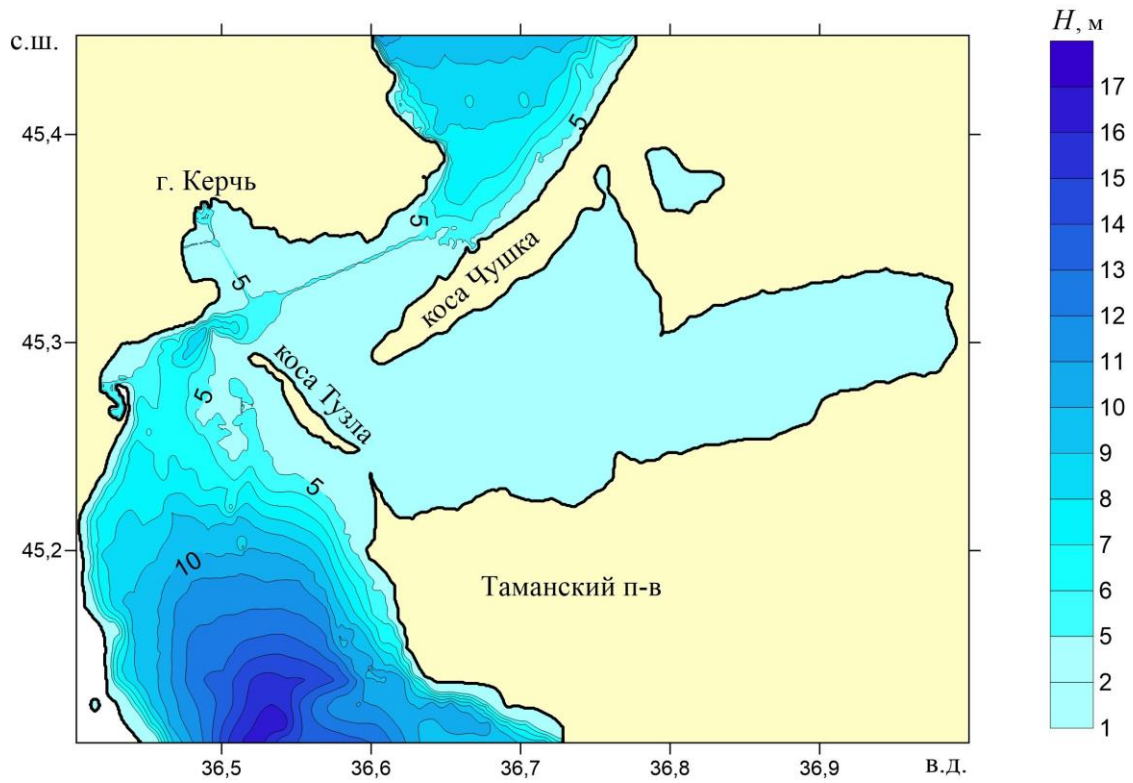


Рисунок 1.5 – Батиметрия Керченского пролива [Белоконь и Фомин, 2021]

Поверхностный слой современных донных отложений Керченского пролива характеризуется значительным литологическим разнообразием [Шнюков, Паланский, 1979; Шнюков и др., 1984]. Вследствие ограниченной динамики вод здесь может наблюдаться вертикальная стратификация вод и развиваться дефицит кислорода, приводящие к появлению зон гипоксии [Боровская и др., 2009], загрязнению донных отложений [Мокеева, 1983; Зайцев, Фесюнов, Синегуб, 1992; Базелян и др., 2021; Петренко, Жугайло, 2015].

Керченский пролив играет существенную роль в формировании особенностей гидролого-гидрохимического режима Азово-Черноморского бассейна и является важнейшим промысловым районом и судоходной магистралью. Формирование условий среды в проливе и их изменчивость происходят в условиях увеличения антропогенных нагрузок. Основными источниками негативного воздействия на экосистему пролива являются

интенсивное судоходство, портовые и рейдовые перегрузочные комплексы, береговые источники загрязнения, расположенные по побережью пролива, дноуглубление акваторий портов и подходных каналов и дампинг изымаемых грунтов. Донные отложения Керченского пролива представлены преимущественно пелито-алевритовыми илами с включениями песчаного материала и отдельными включениями ракушечного детрита вблизи берега [Колючкина и др., 2008 Колючкина, Г.А. Отчет о предварительных результатах экспедиции Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН и Всемирного фонда дикой природы (WWF) в район Керченского пролива для изучения экологических последствий разлива мазута после аварии танкера “Волгонефть’139” 11 ноября 2007 г. / под ред. В.А. Спиридонова. – Москва, 2008. – 67 с. (Электронный ресурс <http://www.ocean.ru>); Гуров и др., 2022a]. Однако с учетом постоянно возрастающих скоростей осадконакопления в проливе [Шнюков и др., 1981; Хрусталева, Денисов, 2001; Овсяный и др., 2015] данные ранних исследований объективно устарели. А отложения Таманского залива, за исключением отдельных работ [Пасынков, 2005; Колючкина и др., 2008;] практически не исследованы.

Донные отложения исследуемых акваторий являются важной составляющей морской экосистемы и определяют ее состояние. Здесь аккумулируется большая часть органических и неорганических, в том числе наиболее опасных и токсичных загрязняющих веществ, в том числе и тяжелые металлы, которые при ветровом взмучивании, проведении дноуглубительных работ, дампинге могут переходить в водную толщу, вызывая ее вторичное загрязнение. Донные отложения являются средой обитания многочисленных классов бентосной фауны, влияют на ее видовой состав, биоаккумуляцию наиболее опасных веществ, нарушение цепи биоценозов [Буфетова и др., 2016].

1.2 Геохимия осадкообразующих компонентов в верхнем слое осадков Черного моря

Работы по изучению современного осадкообразования были начаты в Институте океанологии АН СССР в 1955 г. Для изучения осадкообразования было выбрано Черное море [Страхов, Бродская, Князева, 1954]. В работах таких ученых, как Е. Ф. Шнюков, О. Н. Кириченко и других [Литолого-Геохимические условия формирования донных отложений, Сборник научных трудов- Киев «Наукова думка» 1979], были изучены морские осадки как основа познания процессов литогенеза. Прибрежные отложения Черного и Азовского морей, Керченского пролива рассмотрены в работах [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982; Емельянов и др., 2004].

Классификация донных отложений Черного моря была впервые предложена А. Д. Архангельским и Н. М. Страховым [Архангельский, Страхов, 1938], в которой выделены три группы: 1) прибрежные (до глубины 30 м), 2) мелководные и 3) глубоководные отложения континентального склона. Прибрежные отложения представлены гравием и песками, а также скальными россыпями. Для прибрежных акваторий отмечается грубая слоистость. Здесь ил чередуется с ракушечным либо песчаным материалом. Мелководные отложения подразделяются на мидиевый ил, залегающий на глубинах до 60 м, и фазеолиновый ил. Иногда в илах встречаются прослойки песка. Мидиевый ил отличается более грубым механическим составом и повышенным содержанием органического вещества [Архангельский, Страхов, 1938].

Накопившиеся в донных отложениях загрязняющие вещества могут стать причиной вторичного загрязнения водной толщи. Поэтому результаты исследований донных отложений являются ценной информацией для оценки качества вод и установления источника вторичного загрязнения, так как:

1) ненарушенные донные отложения содержат «исторические записи» прошлых климатических и экологических условий на территории водосбора и

позволяют установить фоновые уровни, с которыми можно сравнивать существующие условия;

2) под влиянием изменения физико-химических условий (например, кислотности, окислительно-восстановительного потенциала, содержания растворенного кислорода, бактериальной активности) связанные с донными отложениями соединения могут растворяться и поступать в водную толщу, в пищевую цепь и оказывать отрицательное воздействие на обитателей водоемов.

При исследовании процессов миграции элементов и соединений в донных отложениях, а также оценке степени загрязнения водоемов необходимо точное определение четырех основных физических параметров: влажности, содержания органического материала, содержания карбонатов и гранулометрического состава. [Виноградова, 2001].

Изучению геохимического состава донных отложений посвящено множество публикаций [Архангельский, Страхов, 1938; Митропольский и др., 1982; Емельянов и др., 2004; Шнюков 1981, 2003, 2011; Волков 1968; Овсяный и др., 2015). Данные геохимического анализа о гранулометрическом составе, содержании тяжелых металлов, органического и неорганического углерода позволили определить основные условия формирования донных отложений, изучить последовательность реакций раннего диагенеза отложений.

С гранулометрическим составом связана способность донных отложений к механическому поглощению – задерживанию между частицами грунта механической взвеси и некоторых коллоидальных структур. Это свойство, наиболее выраженное в песках, обеспечивает снижение мутности воды, самоочищение от тонких механических примесей [Кондратьева, 2000; Паламарчук, 1996]. По гранулометрическому составу отложения подразделяются на пелитовые, алевро-пелитовые, пелито-алевритовые и алевритовые илы. В основу разделения положена классификация П. Л. Безрукова и А. П. Лисицына [Безруков, Лисицын, 1960]. Толща отложений, покрывающих дно Черного моря, по данным К. М. Шимкуса, Е. М. Емельянова и Э. С. Тримониса [Шимкус, Емельянов, Тримонис, 1975] разделена на одиннадцать вещественно-генетических

типов (Рисунок 1.6): шесть типов мелководных осадков и пять глубоководных. Между всеми типами донных осадков существуют непрерывные переходы, обусловленные постепенными изменениями их гранулометрического и вещественного состава. Основная роль в формировании качества осадков в Черном море принадлежит терригенной седиментации.

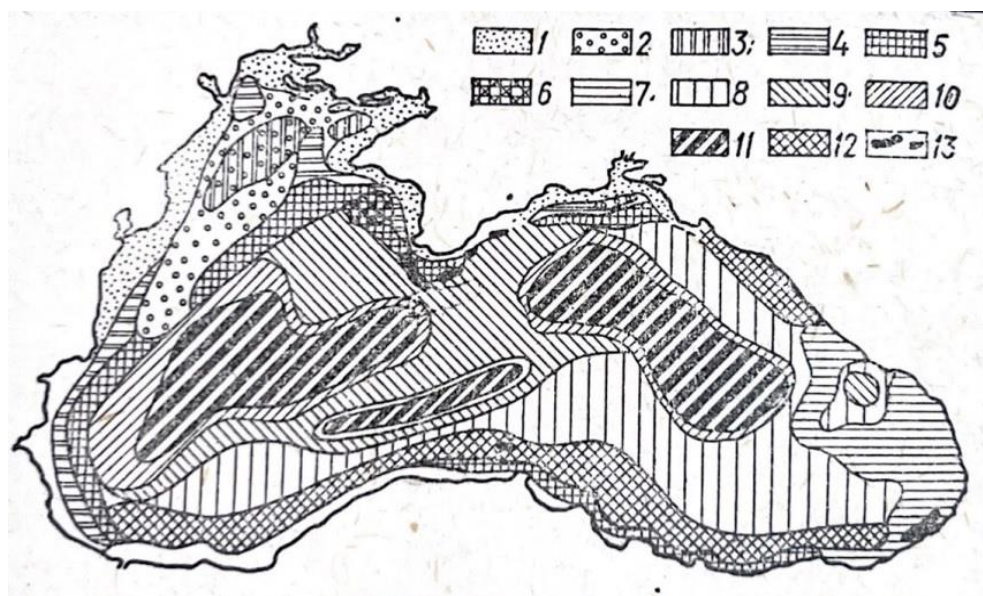


Рисунок 1.6 – Вещественно-генетические типы верхнего слоя (0–5 см) донных осадков Черного моря [Шимкус, Емельянов, Тримонис, 1975].

Мелководные осадки: 1 – биогенно-терригенные известковые (гравий, пески) (30–50 % CaCO_3); 2 – биогенные сильноизвестковые (20–50 % CaCO_3); 3 – терригенные и биогенные, покрытые зарослями филофоры; 4 – терригенные и биогенно-терригенные слабоизвестковые и известковые (мидиевые илы) (10–50 % CaCO_3); 5 – терригенные и биогенно-терригенные слабоизвестковые и известковые (фаеолиновые илы) (10–50 % CaCO_3); 6 – терригенные, обогащенные железомарганцевыми конкрециями. Глубоководные осадки: 7 – терригенные (10–30 % CaCO_3); 8 – терригенные слабоизвестковые (алеврито-пелитовые илы) (10–30 % CaCO_3); 9 – терригенные слабоизвестковые (пелитовые илы) (10–30 % CaCO_3); 10 – биогенно-терригенные известковые (пелитовые илы) (30–50 % CaCO_3); 11 – биогенные (кокколитовые) сильноизвестковые (пелитовые илы) (30–50 % CaCO_3) обогащенные органическим веществом; 12 – зона высокой фациальной изменчивости с преобладанием терригенных слабоизвестковых алевритов; 13 – зоны отсутствия современных отложений

Состояние физико-химических и химических характеристик донных отложений водоемов на сегодняшний день является очень актуальной проблемой. Изучению этих свойств донных отложений посвящены работы И. И. Волкова, А. Ю. Митропольского, В. А. Емельянова, Е. И. Овсяного и других ученых. Все

процессы в донных отложениях, любые изменения химического состава осадков связаны с проявлением ими физических, физико-химических и химических свойств, характеризующихся рядом показателей, перечисленных выше.

Донные осадки являются одним из конечных этапов миграции вещества в морских экосистемах. Содержание в них загрязняющих веществ может служить интегральным показателем степени антропогенной нагрузки изучаемых районов. В донных отложениях аккумулируется широкий спектр загрязняющих веществ, как органических, так и неорганических, в том числе наиболее опасных и токсичных, которые при ветровом взмучивании, проведении дноуглубительных работ, дампинге могут переходить в водную толщу, вызывая ее вторичное загрязнение. На распределение химических веществ и их накопление в донных осадках влияют условия формирования последних: гидродинамика акватории, физико-химические и биологические процессы, протекающие в водной толще и в донных отложениях, а также локализация источников загрязнения, масштаб и дискретность их поступления.

Основными геохимическими характеристиками донных отложений, которые влияют на их способность поглощать и удерживать различные загрязняющие вещества, являются их гранулометрический состав, содержание органического ($C_{орг}$) и неорганического ($CaCO_3$) углерода. При этом гранулометрический состав (относительное содержание частиц различных размеров) в значительной степени определяет абсорбционные характеристики донных отложений.

Донные отложения являются средой обитания многочисленных классов бентосной фауны, влияют на ее видовой состав, биоаккумуляцию наиболее опасных веществ, нарушение цепи биоценозов [Буфетова, Фень, 2016].

Таким образом, свойствами донных отложений определяется особая двойная роль их в водоеме – участие в загрязнении и очищении воды. Вторичное загрязнение водоемов обусловлено в значительной мере способностью грунтов дна поставлять в воду органические, часто окрашенные вещества, ионы фосфата, аммония, железа, марганца, кремния и ионы тяжелых металлов. Очищение

обеспечивается связыванием токсичных и загрязняющих веществ и «захоронением» их в донных отложениях [Паламарчук, 1996].

1.3 Распределение карбонатов в осадках Черного моря

Карбонатонакопление – один из основных процессов седиментации в Черном море. Содержание карбонатов в донных отложениях, их морфологические, минералогические и генетические особенности были изучены А. Д. Архангельским, Н. М. Страховым, Г. Ю. Бутузовой. Было установлено, что основную роль в карбонатной седиментации играют кокколиты. Карбонатный материал широко представлен по всей площади дна Черного моря в современных черноморских, древнечерноморских и новозвксинских осадках (Рисунок 1.7).

В донных отложениях Черного моря преобладают биогенные карбонаты: в шельфовой зоне – ракушечные, в глубоководной – кокколитовые. Также важное место занимают терригенные карбонаты, которые играют важную роль в общем процессе карбонатанакопления. На мелководье максимальное содержание карбонатов в современных осадках отмечено в области распространения ракушечных полей (центральный район северо-западной части моря, Прикерченский район), в глубоководной зоне наиболее обогащены карбонатом тонкодисперсные осадки. В самой прибрежной части (до глубин 27–28 м), по данным работы [Зернов, 1913], преобладающим карбонатным материалом является биогенный арагонит.

Карбонат кальция содержится в таких биогенных составляющих донных отложений, как ракушки, ракушечный детрит и карбонатные образования, и способствует накоплению щелочноземельных и переходных элементов [Гуров и др., 2017]. Отмечается, что практически все элементы чутко отзываются на резкие изменения карбонатности осадков: содержание их уменьшается с возрастанием концентрации CaCO_3 [Волков, 1973].

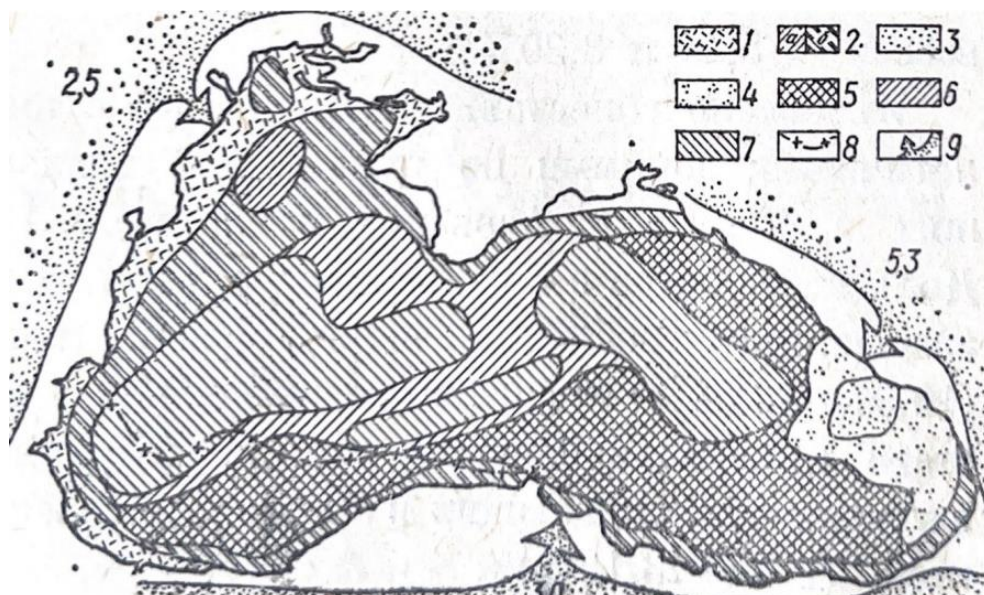


Рисунок 1.7 – Распределение минеральных и генетических типов карбонатов в современных осадках Черного моря [Шимкус, Емельянов, Тримонис, 1975].

Области: 1 – преобладание биогенного арагонита со значительной примесью биогенного кальцита и терригенных карбонатов; 2 – преобладание биогенного кальцита; а – с заметным присутствием только биогенного арагонита, б – с заметным присутствием биогенного арагонита и терригенных карбонатов; 3 – преобладание биогенного кальцита с заметной примесью терригенных карбонатов; 4 – преобладание терригенного кальцита с присутствием биогенного; 5 – преобладание биогенного (кокколитового) кальцита с повышенной примесью терригенного; 6 – преобладание биогенного (кокколитового) кальцита с пониженной примесью терригенного; 7 – биогенного (кокколитового) кальцита; 8 – северная граница распространения доломита; 9 – речной вынос CaCO_3 во взвеси с водосборной площади, млн т/год

1.4 Распределение органического вещества в осадках Черного моря

Исследуя поведение и распределение органического углерода в осадках Черного моря, Н. М. Страхов считал накопление и преобразование $\text{C}_{\text{орг}}$ одним из основных факторов сероводородного заражения бассейна [Страхов, Бродская, Князева, 1954]. В различных литологических типах поверхностных осадков, по данным работы [Глаголева, 1961], содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ (%) в ракушечниках и песках с ракушей составляет в натуральном осадке – 0,66; в пересчете на бескарбонатное вещество – 3,78, а относительная концентрация – 11,30; в песках – 0,24; 0,29; 1; в алевроитах и алевропелитах – 0,34, 1,00; 1,13; 4,00; в глинистых илах – 1,51; 1,89 и 6,50; в глинисто-известковых илах – 2,80; 4,60 и 16,00; в известково-глинистых – 3,70; 8,64 и 29,80 соответственно (Рисунок 1.8).

Особенности накопления $C_{орг}$ в донных отложениях определяются совокупным действием ряда факторов как природного, так и антропогенного характера, эти особенности в значительной мере обусловлены естественной спецификой океанологического режима исследуемых акваторий и процессов седиментации. Увеличение содержания $C_{орг}$ в морских донных отложениях приводит к появлению зон гипоксии и аноксии, образованию сероводорода в иловых водах отложений и придонных слоях вод и повышению риска заморных явлений, что уже было замечено в прибрежных и шельфовых районах Черного моря [Овсяный и др., 2015].

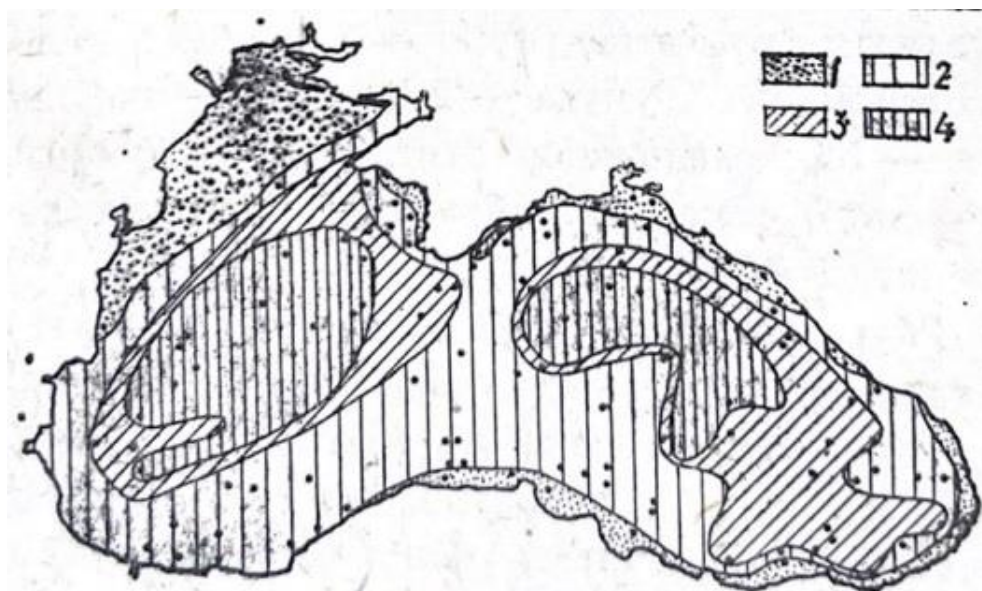


Рисунок 1.8 – Распределение $C_{орг}$ в натуральном осадке Черного моря, %:

1 – менее 1; 2 – 1–2; 3 – 2–3; 4 – более 3

Общее содержание органического углерода в морских донных осадках относится к числу основных характеристик при исследовании геохимических аспектов седиментационных процессов. В прибрежных акваториях, подверженных антропогенному воздействию, содержание $C_{орг}$ в донных отложениях является одним из основных геохимических показателей, которые характеризуют состояние морской экосистемы [Овсяный, Гуров, 2016].

Поверхностный слой донных отложений представляет собой термодинамически неравновесную систему с большим или меньшим запасом

энергии, определяемым в общем случае содержанием органического вещества. Начальные этапы диагенеза отложений представляют «стадию физико-химического уравнивания первичных компонентов осадка» [Страхов, Бродская, Князева, 1954]. Одним из наиболее ярких примеров раннего диагенеза отложений являются окислительно-восстановительные процессы, интенсивность которых определяется содержанием органического вещества в свежееобразованных отложениях, а также степенью его разложения и преобразования в ходе седиментации через толщу вод.

Процессы диагенетической трансформации отложений в большей части могут иметь микробиологическую природу и проходить при участии различных групп микроорганизмов как аэробных, так и анаэробных, гетеротрофных и автотрофных [Орехова, 2021].

1.5 Содержание микроэлементов в донных отложениях шельфовой зоны Черного моря

Присутствие тяжелых металлов в воде, донных осадках и гидробионтах Черного моря связано с высокой антропогенной нагрузкой на водные экосистемы бассейна. В отличие от других веществ, загрязняющих среду, металлы в естественных условиях не разрушаются, а лишь меняют форму нахождения и достаточно медленно покидают биохимический цикл [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982].

В результате естественных процессов сорбции, протекающих в водоемах, уровни накопления химических веществ в донных отложениях, поровых водах и придонном слое воды намного выше, чем в водной толще. В прибрежных и мелководных зонах под влиянием волновой и ветровой деятельности, а также биологического взмучивания моллюсками донные осадки становятся источником вторичного загрязнения вод [Слуковский, 2014]. Донные отложения Черного моря представляют собой сложную физико-химическую систему, твердая фаза которой представлена тонкодисперсным минеральным веществом и органическими

остатками, жидкая фаза — седиментационной водой, захваченной осадком в процессе его формирования из придонной воды [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982].

Изучение особенностей накопления тяжелых металлов в донных отложениях всегда проводилось в комплексе с изучением основных физико-химических и геохимических характеристик донных отложений. В работах [Страхов, Белова, Глаголева, 1971] и [Глаголева, 1961] ранее уже были рассмотрены основные источники поступления загрязняющих микроэлементов в воду и донные отложения, а в работе [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982] — основные особенности пространственного распределения тяжелых металлов. Исследования особенностей накопления загрязняющих микроэлементов в донных отложениях различных прибрежных акваторий Крымского полуострова в современный период представлены в работах Морского гидрофизического института РАН [Котельянец и Коновалов, 2009; Овсяный и др., 2003; Овсяный и др., 2009], Института биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН [Миронов и др., 2008, Копытов и др., 2010, Малахова 2013] и Азово-Черноморского филиала ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ») [Кочергин и др., 2021; Кораблина, 2022; Буфетова и др., 2023].

В работе [Петренко и др., 2014 2019] рассмотрены основные особенности пространственно-временной изменчивости концентраций исследуемых микроэлементов в поверхностном слое донных отложений, показаны распределения их валовых концентраций. Установлено, что, несмотря на изменение гранулометрического состава донных отложений в исследуемом районе Черного моря от мелкодисперсных алевроито-пелитовых илов в мористой части до средне- и крупнодисперсных песчаных отложений в прибрежной зоне, отмечалось два максимума пространственного распределения элементов: один в районе с. Рыбачье (Южный берег Крыма), второй — в центральной части Феодосийского залива. Максимальные концентрации железа наблюдались в трех районах: Каламитский залив (19,4–61,7 г/кг), с. Рыбачье (37,5–41,9 г/кг), центральная часть Феодосийского залива (38,5–40,9 г/кг сухой массы). В целом за

исследуемый период концентрации железа убывали, за исключением района м. Меганом и мористой части Феодосийского залива, где они оставались стабильно повышенными.

В работе [Матишов, Буфетова, Егоров, 2017] изучены особенности распределения Pb, Cd, Cu, Zn и Hg в донных отложениях в зависимости от их концентрации в воде. Интенсивность потоков седиментационного самоочищения вод уменьшалась с увеличением концентрации тяжелых металлов в воде, что было обусловлено сорбционными свойствами донных отложений. Сделаны оценки предельно допустимых потоков поступления Pb, Cd, Cu, Zn и Hg в море, в акваторию Таганрогского залива и Керченского пролива при условии соблюдения санитарно-гигиенических требований к загрязнению вод.

Химический состав осадков как таковой безлик, поскольку валовая концентрация элементов представляет собой сумму количеств элемента в различных минералах, в разнообразном биогенном материале и органо-минеральных образованиях [Калмыкова, 2001].

Внимание к тяжелым металлам, сорбируемым донными отложениями, связано также с тем, что многие водные организмы и промысловые виды рыб проводят большую часть жизненного цикла внутри или на поверхности донных отложений водных экосистем. Таким образом, тяжелые металлы посредством потребления высшими водными организмами, включая рыб, в конечном итоге могут поступать в организм человека. Прямое поступление тяжелых металлов из донных отложений в организмы гидробионтов – один из основных путей их проникновения в организм человека и аккумуляции в нем [Нахшина, 1983].

В случаях нахождения металлов в биологически доступных формах существуют предположения, что в донных отложениях наиболее токсичны обменные формы тяжелых металлов и та их часть, которая связана с органическим веществом и гидроксидами железа и марганца [Даувальтер и др., 2000].

Тяжелые металлы в донных отложениях присутствуют главным образом в трех состояниях: в виде хорошо растворимых соединений и комплексов (в жидкой

фазе отложений – иловом растворе); в адсорбированных формах (на глинистых минералах и гидроксидах некоторых металлов) и, наконец, в виде твердых соединений (сульфидов, оксидов, гидроксидов и др.) различной степени растворимости [Даувальтер и др., 2000].

Данные о содержании тяжелых металлов в воде и иловых растворах показывают их тенденцию к переходу из воды в донные отложения. Как правило, повышенная концентрация тяжелых металлов в воде приводит к повышению содержания этих металлов в иловых растворах донных отложений. Однако определенную роль в таких процессах может играть и перемещение масс донных отложений при изменении гидрологических условий. Поскольку содержание ряда микроэлементов в различных гранулометрических классах взвешенных веществ и донных отложений неодинаково, то в соответствии с гидрологическим режимом водоема формируется определенная пространственная неоднородность распределения тяжелых металлов в донных отложениях [Овсяный и др., 2003].

1.6 Методы нормирования содержания микроэлементов и тяжелых металлов

До настоящего времени в России предельно допустимые концентрации тяжелых металлов в донных отложениях на федеральном уровне не утверждены. В зарубежной практике примером нормирования качества осадков служат «голландские листы» [Warmer, 2002].

Вопрос нормирования концентраций тяжелых металлов в компонентах морской экосистемы не нашел до настоящего времени однозначного решения, в первую очередь для определения качества донных осадков. Если для морских вод в России существуют критерии оценки по предельно-допустимым концентрациям (ПДК для рыбохозяйственных водоемов) и фоновому содержанию, то концентрации в осадках соотносятся только с фоновыми значениями. Емельяновым В.А. разработаны стандарты качества донных осадков морей, в основу этих стандартов положены европейские нормативы и требования. К

сожалению, эти стандарты, несмотря на их очевидную необходимость, не утверждены на государственном уровне. В соответствии с европейскими стандартами, ПДК металлов в донных осадках составляют, в мг/кг: кадмий – 0,8; ртуть – 0,3; свинец – 85; цинк – 140; медь – 35; мышьяк – 29; хром – 100; никель – 35. Средние концентрации тяжелых металлов в большинстве регионов Черного моря не превышают ПДК [Емельянов и др., 2004].

В работе [Емельянов и др., 2004] представлен обзор как основных природных и антропогенных источников поступления тяжелых металлов в акваторию и осадки Черноморского бассейна, так и особенностей накопления, распределения и взаимосвязи с физико-химическими характеристиками донных отложений отдельных металлов в различных районах шельфа Крымского полуострова (акватории Севастопольской бухты, порта Ялта, Керченского порта).

В накоплении микроэлементов в шельфовой зоне значительную роль играет биогенная седиментация. Биологическое поглощение делится на биоассимиляцию и биофильтрацию. Если продуценты извлекают металлы непосредственно из морской среды, металлы мигрируют трофической цепью и консервируются в донных отложениях. Из факторов распределения тяжелых металлов в осадках и водной толще, которые обуславливаются биотой, также надо указать два главных процесса: процесс биотурбации, влияние бентосных организмов [Емельянов и др., 2004].

Существуют опубликованные данные о среднем содержании тяжелых металлов в донных осадках шельфа Черного моря [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982]. Среднее содержание элементов в мелководных осадках Черного моря, по А. Ю. Митропольскому, составляет: Fe_2O_3 – 5,08 %, TiO_2 – 0,6–0,8 %, MnO – 0,38 %, Cr – 45, Co – 14, Zn – 48, Ni – 42, As – 36, V – 90 мг/кг.

Наиболее загрязненными считаются прибрежные районы и эстуарии, представляющие собой «ловушки» для выносимых реками многих взвешенных и растворенных металлов [Добржанская, 1948, 1967; Крайнов, Швец, 1980; Страхов, 1959; Wilson, 1978]. Черноморские отложения кислородной зоны имеют свои характерные черты. Здесь наблюдается контакт окисленных и восстановленных

илов, что определяет особенности поведения микроэлементов [Митропольский, Наседкін, 2006]. Поскольку растворимость соединений многих элементов в условиях окислительных и восстановительных осадков существенно различается, возникает их перераспределение между слоями за счет градиента концентраций в иловых водах. Обогащение окисленного слоя осадков железом и марганцем в Черном море достаточно хорошо исследовано [Волков, 1968, 1972, 1973]. Поведение многих микроэлементов в этом процессе было изучено И. И. Волковым и В. Ф. Севастьяновым [Волков, 1968].

В работе [Secrign, 2002] были рассмотрены статистические методы анализа, чтобы идентифицировать «аномальные» осадки, или загрязненные. Для определения Fe_2O_3 (общ), TiO_2 , MnO , Rb , Ni , Ba , Sr , Zn , Cr , Zr и V использовался метод рентгенофлуоресцентного анализа. Показана некоторая существенная линейная корреляция тяжелых металлов с содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$ и CaCO_3 .

Необходимость нормирования содержания загрязняющих веществ в донных отложениях обусловлена тем, что сильно загрязненные донные осадки оказывают серьезное отрицательное влияние на состояние воды водоемов и водотоков. Поступающие в водные объекты, загрязняющие вещества являются источниками «первичного загрязнения», которые, накапливаясь в больших концентрациях в донных отложениях, могут, в свою очередь, послужить источником «вторичного» загрязнения водных объектов, вызывая тем самым ухудшение качества воды.

Обзор литературных источников указывает на отсутствие единого подхода к проблеме определения уровня загрязнения донных отложений тяжелыми металлами. В России до настоящего времени не разработаны стандартные методы исследования химического состава донных отложений в морских экосистемах. Главная проблема состоит в том, что, в отличие от других загрязнителей (нефтепродукты, пестициды и т. д.), тяжелые металлы, которые попадают в акваторию, могут быть как природного, так и техногенного происхождения.

Выводы к разделу 1

1. Представлен обзор литературы по географическому описанию объектов исследования (бухты: Севастопольская, Балаклавская, Казачья, Феодосийский залив, Керченский пролив).

2. Анализируются литературные данные об особенностях состояния и геохимии основных осадкообразующих компонентов в донных отложениях Черного моря (содержание карбонатов, органического углерода, гранулометрия). Приведена информация об уровне современного карбонатонакопления в Черном море.

3. Проведен анализ современного состояния условий формирования донных отложений морских мелководных акваторий Черного моря с учетом содержания в них основных осадкообразующих компонентов.

4. Оценивается современное состояние изученности содержания в донных отложениях шельфовой зоны Черного моря ряда микроэлементов и условий их накопления.

5. Приведен обзор современных методов нормирования содержания микроэлементов в морских донных отложениях, существующие проблемы в и перспективы их решения в России и зарубежье.

6. Показано, что, несмотря на большой интерес к изучению прибрежных районов Крыма, детальных исследований с анализом особенностей пространственного распределения и накопления As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn в донных отложениях в зависимости от их геохимических характеристик и интенсивности водообмена прибрежных акваторий Крыма (Севастопольская бухта, Казачья бухта, Балаклавская бухта, Феодосийский залив, Керченский пролив) ранее не проводилось.

Материалы, представленные в данном литературном обзоре, были использованы в публикациях [Котельянец и Коновалов, 2008; Овсяный, Котельянец, 2010; Овсяный и др., 2009; Котельянец и др., 2013; Котельянец и др., 2017; Gurov, Kotelyanets, 2018; Котельянец и др., 2019; Котельянец, 2021].

РАЗДЕЛ 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

2.1 Районы работ и объем полученных данных

Были выбраны районы исследования в прибрежной и шельфовой зонах Черного моря: бухты Севастопольского региона (Севастопольская, Казачья, Балаклавская), Феодосийский залив, Керченский пролив. Районы работ и схема расположения станций отбора проб донных отложений представлены на Рисунке 2.1.

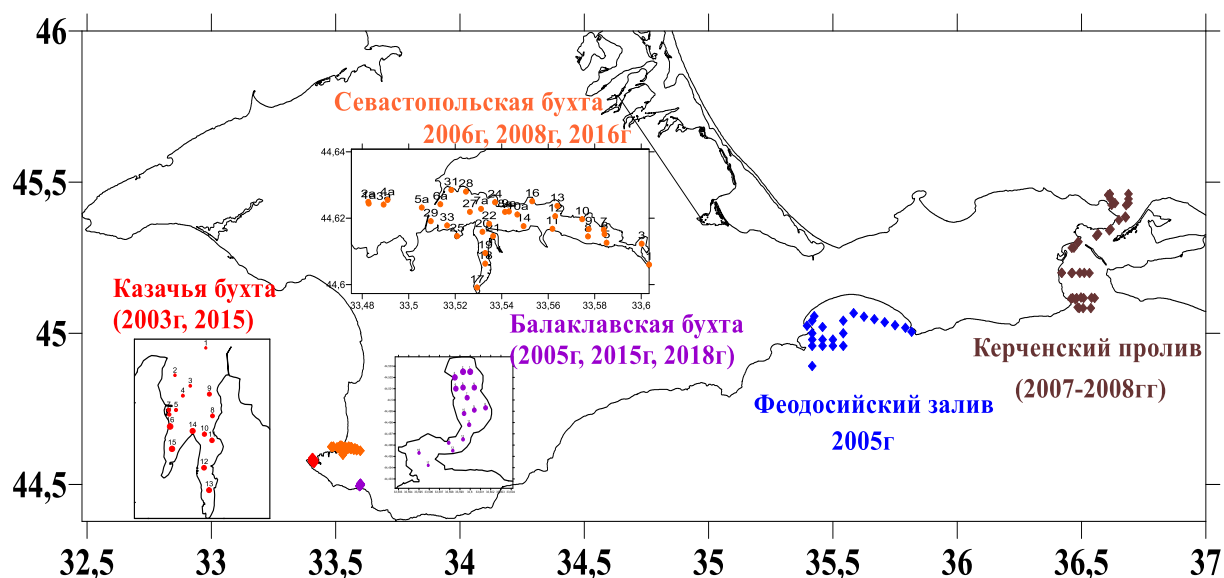


Рисунок 2.1 – Районы работ и распределение станций отбора проб донных отложений в прибрежной и шельфовой зонах Черного моря

В период с 2003 по 2018 г. автор диссертации принимала участие в 12 экспедициях (в том числе 3 рейса на НИС «Эксперимент») по Черному морю. В общей сложности было отобрано и обработано более 1260 проб донных отложений, в которых было определено содержание микроэлементов и тяжелых металлов, органического и неорганического углерода и гранулометрический состав донных отложений (Таблица 2.1).

При этом всего было выполнено 43 станции в Севастопольской бухте, 19 – в Казачьей бухте и 48 – в Балаклавской бухте, 20 станций – в Феодосийском заливе и 21 – в Керченском проливе. В разные годы координаты станций не менялись.

Таблица 2.1 – Объем проведенных определений по акваториям и годам

Акватория	Год	Кол-во станций	Количество элементов определений
Севастопольская бухта	2006	15	320 э. о.
	2008	13	156 э. о.
	2016	15	180 э. о.
Казачья бухта	2003	12	192 э. о.
	2015	7	84 э. о.
Балаклавская бухта	2005	16	204 э. о.
	2015	16	346 э. о.
	2018	16	245 э. о.
Феодосийский залив	2005	20	264 э. о.
Керченский пролив	2007–2008	25	564 э. о.

Примечание. Э. о. – элемент определения

2.2 Отбор проб морских донных отложений

Отбор донных отложений проводился в соответствии с требованиями нормативных документов и межгосударственного стандарта [ГОСТ..., 1984; ИСО..., 2004]. Отбор проб поверхностного слоя донных отложений (0–5 см), используемых для анализа в данной работе, осуществлялся с помощью пробоотборников Петерсона или ДЧ-0,025 (площадь охвата 0,025 м²).

Определения валовых концентраций исследуемых элементов (As, Ti, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Sr, Mn, Fe) были выполнены методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Спектроскам МАКС-G [Методика РФА, 2022].

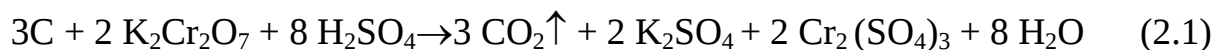
2.3 Методика определения содержания органического углерода в донных отложениях

Общее содержание органического углерода в морских донных осадках относится к числу основных характеристик, которые используются при исследовании геохимических процессов, протекающих в донных отложениях. В прибрежных акваториях, которые подвержены антропогенному влиянию, содержание $C_{\text{орг}}$ в донных осадках является одним из геохимических показателей, который характеризует экологическое состояние морской среды.

Органический углерод определялся спектрофотометрическим методом после окисления органического вещества пробы сульфохромной смесью [ДСТУ ISO 14235; ДСТУ 4289]. В работе [Лаптева, 2009] было показано, что результаты определения органического углерода спектрофотометрическим методом при окислении органического вещества сульфохромной смесью и инструментальным методом на элементном CHNS-анализаторе существенно различаются только при анализе грунтов с содержанием $C_{\text{орг}}$ меньше 0,4 %. Результаты измерения сертифицированных материалов представлены в Таблице 2.2.

Достоверность результатов определения $C_{\text{орг}}$ в донных отложениях контролировалась анализом сертифицированного стандартного материала MESS 3 NRCC (Национальный институт стандартов, Канада) и государственных стандартных образцов (ГСО) (Таблица 2.2).

Содержание углерода определяют по количеству сульфохромовой смеси, затраченной на окисление органического вещества. В методе Тюрина [Тюрин, 1937] избыток сульфохромовой смеси оттитровывается раствором соли железа (II). При применении бихромата калия для окисления органического вещества реакция идет по уравнению



В модификации метода Тюрина, предложенной в работе [Аммосова и др., 1975], титрование заменяется на измерение оптической плотности раствора бихромата калия в серной кислоте 1:1 (сульфохромовой смеси) после окисления органического углерода. При этом используется длинноволновая часть спектра ($\epsilon_{\lambda} = 590$ нм), что позволяет непосредственно определить количество восстановленного хрома Cr^{3+} , которое эквивалентно общему количеству органического углерода в анализируемой пробе. Растворы, содержащие хромат-ион, полностью подчиняются закону Ламберта – Бера

$$D = \epsilon_{590} C \cdot l, \quad (2.2)$$

где D – оптическая плотность;

C – концентрация хромат-иона;

l – толщина поглощающего слоя (длина кюветы), см;

ϵ_{590} – коэффициент поглощения при 590 нм (для спектрофотометра СФ-2М при $\lambda = 590$ нм коэффициент поглощения составляет $0,06983 \text{ мг-экв}^{-1}\text{см}^{-1}$ на 100 мл [Аммосова и др., 1975]).

Ошибка определения органического вещества для свежееосажденных осадков составляет до 3 %, когда его содержание не превышает 2,5 %.

Таблица 2.2 – Измеренные и аттестованные значения $C_{\text{орг}}$ (мас. %) в сертифицированных материалах (донных отложениях и почвах)

Сертифицированный материал	Наблюдения, n	Полученный результат, $c \pm \sigma$	Аттестованное значение	Относительная погрешность
SRM MESS 3, Канада	$n = 5$	$2,01 \pm 0,02$	2	0,5
ГСО 175 80 ДО «Терригенная глина»	$n = 13$	$1,35 \pm 0,05$	1,3	2,3
ГСО 1757 80 ДО «Известковый ил»	$n = 6$	$0,30 \pm 0,01$	0,27	11,0

2.4 Методика определения содержания карбоната кальция в донных отложениях

Неорганический углерод (карбонатность) определялся весообъемным методом после разложения карбонатов пробы соляной кислотой с учетом методических рекомендаций [ДСТУ ISO 10693]. Метод основан на измерении объема CO_2 , выделившегося при разложении пробы кислотой. Определение производится на приборе (Рисунок 2.2), который состоит из реакционной колбы (1) емкостью 50–100 мл, соединенной тонкой пластиковой трубкой (2) с колбой (3) емкостью 250 мл, полностью заполненной раствором хлористого натрия. Трубка должна быть достаточной длины для того, чтобы можно было легко перемешивать содержимое реакционной колбы вращательными движениями, как при титровании. В комплект прибора входят также: мерный цилиндр (4) емкостью 100 мл, капельная воронка (5), сливная трубка (6), пластиковая ампула (7) емкостью 10 мл и приемная колба (8) для слива затворного раствора. Желательно также иметь дозатор кислоты, пинцет для загрузки ампулы с кислотой в реакционную колбу и весы с обнулением тары.

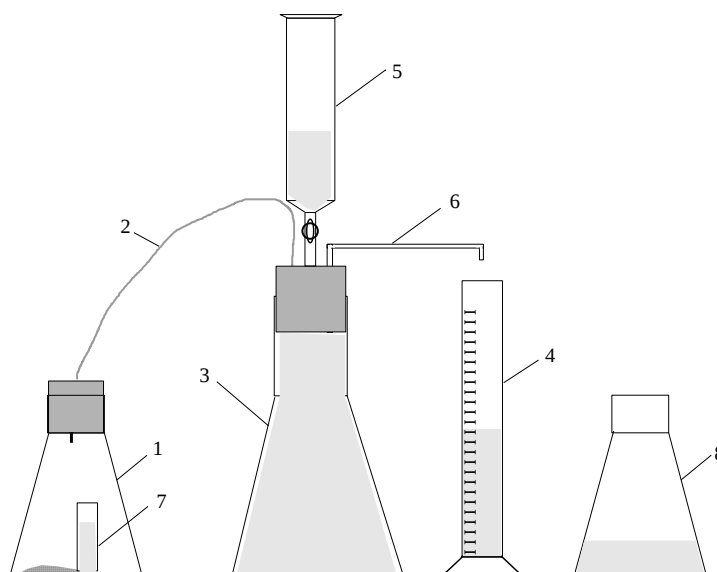


Рисунок 2.2 – Схема прибора для газометрического определения CaCO_3 в морских осадках

Градуировка прибора проводится по навеске кальцита или безводного углекислого натрия. Определение карбонатности кальцита (или проб с известным содержанием CaCO_3) проводят из нескольких навесок: перед началом работы, в середине и по ее окончании. Градуировка по навескам кальцита или пробам с известным содержанием CaCO_3 исключает необходимость введения поправок на температуру, барометрическое и парциальное давление водяных паров. При проведении каждого анализа тщательно следят за герметичностью прибора.

Содержание CaCO_3 вычисляют по формуле

$$\text{CaCO}_3 = \frac{H_1 \times V_2}{H_2 \times V_1} \times 100, \quad (2.3)$$

где H_1 – навеска кальцита, мг;

H_2 – навеска пробы, мг;

V_1 – объем (или вес) жидкости, вытесненной при анализе кальцита, мл (или г);

V_2 – объем (или вес) жидкости, вытесненной при анализе пробы, мл (или г).

Поскольку за карбонатность осадков принимают содержание в них карбоната кальция в процентах, в случае использования в качестве карбонатного стандарта безводного углекислого натрия вместо кальцита при расчетах значение H_1 нужно уменьшить в 1,06 раза. Именно во столько раз доля остатка CO_2 в навеске карбоната натрия меньше по сравнению с такой же навеской кальцита. Воспроизводимость получаемых результатов была проверена на различных по карбонатности донных осадках. При этом повторные анализы проб были выполнены в разное время. Отклонения повторных результатов от среднего значения не превышали 1 % [Соколова, 1980].

Измерение органического углерода и карбонатности выполняли дважды в каждой пробе, и среднее из двух определений использовалось в качестве измеряемых показателей ($C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{карб}}$). Относительная погрешность метода

[ДСТУ 4289] при содержании в донных отложениях $C_{\text{орг}}$ от 0,5 до 5 мас. % составляет 15–10 мас. %. Относительная погрешность определения карбонатности составляет 2,6 % при содержании CaCO_3 около 7 мас. % (UNEP/IOC/IAEA).

2.5 Методика определения гранулометрического состава морских донных отложений

Гранулометрический состав донных осадков является одним из основных показателей, характеризующих типы осадков. В океанологии, помимо решения фундаментальных задач (геохимических, литологических, минералогических и др.), гранулометрический анализ используется при решении ряда прикладных задач – экологических вопросов, в инженерной геологии и пр. Данные о гранулометрическом составе осадка позволяют судить о типе отложения, его генезисе, структуре, условиях осадкообразования и др. Определение минералогического и химического состава донного осадка относится к числу основных задач гранулометрического анализа. Исследование фракционного состава минералогическими и химическими методами позволяет установить особенности состава осадка, сформировавшегося в различной временной и физико-географической обстановке, а также оценить влияние антропогенной нагрузки.

В зависимости от крупности отложений в пробах применяются различные методы: гравий и пески (размеры от 10 до 0,1 мм) анализируются ситовым методом, для песков и пыли (1–0,01 мм) также может быть применен фракциометр, более мелкие наносы (ил или глины) анализируются методом пипетки.

Гранулометрический состав наносов, характеризующий степень их дисперсности, определяется по массовому содержанию в них частиц различной крупности, выраженному в процентах по отношению к массе сухой пробы грунта, взятой для анализа. В зависимости от вещественного состава и дисперсности наноса применяются два варианта гранулометрического анализа донных наносов:

а) комбинированный ситовой анализ (метод декантации и рассеивания) – для крупнозернистых псаммито-алевритовых и смешанных наносов;

б) комбинированный гранулометрический анализ (метод декантации и пипетки) – для тонкодисперсных глинистых наносов.

В настоящей работе анализ проводился методом декантации и рассеивания. Отделение алеврито-пелитовой фракции ($\leq 0,05$ мм) выполнялось мокрым просеиванием с последующим определением сухой массы гравиметрически. Крупнозернистые фракции ($> 0,05$ мм) разделялись ситовым методом сухого просеивания с использованием стандартных сит (ГОСТ 12536-2014; введен с 01.07.2015 г.) с рекомендациями [Петелин, 1967].

Ситовый метод используется для разделения и взвешивания крупных фракций (более 0,1–0,05 мм). Анализ выполняется с помощью набора сит с отверстиями 10; 7; 5; 2,5; 2; 1; 0,5; 0,25; 0,1; 0,05 мм. Сита располагаются в колонку так, чтобы отверстия уменьшались сверху вниз. Величина навески пробы донного наноса натуральной влажности должна составлять 10–20 г. для глинистых тонкодисперсных наносов и 20–150 г. – для псаммито-алевритовых и ракушечных.

В работе применялся следующий порядок расчета процентного содержания фракций. Для начала используя полученное значение массы навески влажного (g_b) и сухого (g_c) вещества при определении влажности (ГОСТ Р ИСО 11465-2011; введен с 01.01.2013 г.), рассчитать массу сухого вещества пробы (G_c), взятой для ситового анализа, используя формулу

$$G_c = G_b \times g_c / g_b, \quad (2.4)$$

где G_c – масса сухого вещества в пробе для ситового анализа, г;

G_b – масса влажной пробы для ситового анализа, г;

g_b – масса влажной пробы для определения влажности, г;

g_c – масса сухой пробы для определения влажности, г.

Масса сухого вещества пробы наноса (G_c) применялась при расчете долей размерных фракций. Далее рассчитывалась доля недостачи на 1 г. и вычислялась недостача пропорционально массе каждой фракции; значения записывались с плюсом, если суммарная масса фракций ($\sum G_\phi$) меньше массы пробы сухого наноса (G_c) и с минусом, если наоборот. Потери (избыток) грунта при просеивании разносились по всем анализируемым фракциям пропорционально их массам; обычно требуется, чтобы суммарная масса всех фракций составляла 98 – 102% от взятой навески.

Процентное содержание каждой фракции (A , %) вычисляют по формуле

$$A = \frac{G_\phi}{G_c} 100, \quad (2.5)$$

где G_ϕ – масса данной пробы наноса, г.;

G_c – масса пробы сухого наноса, взятого для анализа, г.

2.6 Методика определения содержания микроэлементов в донных отложениях методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе «Спектроскан МАКС-G»

Рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) в последние десятилетия получил распространение при определении элементного состава озерных и морских отложений, информация о котором позволяет получить данные об изменении природной среды и климата прошлого. Ненарушенные морские отложения являются природными архивами и используются для реконструкции природных условий за длительное время. Метод РФА обладает очевидным преимуществом в производительности по сравнению с другими методами, современная аппаратура обеспечивает прецизионность измерений аналитического сигнала. Научная информация о данном методе встречается в следующих публикациях [Шелехова и др., 2020; Кораблина и др., 2021; Колбин 2022].

В данном исследовании микроэлементы и тяжелые металлы (валовая форма) в донных отложениях определяли рентгенофлуоресцентным методом анализа на приборе «Спектроскан МАКС-G» НПО «СПЕКТРОН» (Россия). Спектрометр предназначен для определения содержания химических элементов в различных веществах, находящихся в твердом или порошкообразном состоянии.

Рентгенофлуоресцентный метод заключается в возбуждении атомов рентгеновскими лучами. Исследуемый образец, установленный в пробозагрузочное устройство, в рабочем положении облучается рентгеновской трубкой. В результате взаимодействия рентгеновского излучения с веществом в исследуемом образце возникает вторичное флуоресцентное излучение, в спектре которого присутствуют характеристические линии тех элементов, которые входят в состав образца. Наличие в спектре линий данного элемента свидетельствует о присутствии его в образце, а интенсивность этих линий позволяет судить о концентрации элементов.

Достоинства рентгенофлуоресцентного метода анализа: результаты определения элемента не зависят от формы соединения; анализируемое соединение не разрушается, экспресс-метод; дает возможность определить любые элементы периодической системы; незначительный объем анализируемого вещества. Однако метод имеет и свои недостатки: малая проникаемость лучей рентгена в толщу вещества; взаимное влияние компонентов анализируемого вещества; высокая стоимость рентгенофлуоресцентных спектрометров.

Отбор исследуемых проб. Пробы отбирались пробоотборником типа Петерсона и ДТ-25 из верхнего пятисантиметрового слоя центральной части, при этом проба не контактировала со стенками пробоотборника. Образец тщательно перемешивали фарфоровой ложкой, освобождали от макровключений (камни, ракушки, водоросли и пр.) и помещали в полипропиленовые пробирки. После доставки в лабораторию до анализа пробы хранили в морозильной камере при температуре – 10 °С.

Подготовка к определению микроэлементов и измерению их содержания состояла из последовательных операций по высушиванию части пробы (5–20 г) до

постоянного веса, измельчению и просеиванию через нейлоновое сито 0,071 мм [Методика РФА, 2002].

Измельченная масса пробы составляет 10–20 г. Рабочий образец пробы должен быть дополнительно измельчен до пудры на оборудовании, не загрязняющем пробу (агатовая ступка). Подготовленную пробу помещают в пробозагрузочное устройство и анализируют.

Спектрометр может применяться в различных отраслях науки и техники для анализа элементного состава вещества, а также для экологического контроля окружающей среды (Рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Портативный рентгенофлуоресцентный сканирующий спектрометр «Спектроскан МАКС-G»

Принцип действия прибора основан на возбуждении и регистрации характеристического излучения химических элементов, интенсивность которого находится в определенной зависимости от количественного содержания этих элементов в анализируемом материале. В качестве источника возбуждающего излучения используется маломощная рентгеновская трубка. Характеристическое излучение определяемых элементов выделяется с помощью селективных рентгеновских фильтров и пропорциональных счетчиков (Рисунок 2.4). На Рисунке 2.4 схематично изображена рентгенооптическая схема спектрометра,

поясняющая его работу. Первичное излучение рентгеновской трубки (2) возбуждает в исследуемом образце (1) флуоресцентное излучение, которое через входную щель (3) попадает на фокусирующий кристалл-анализатор (4), выделяющий из спектра образца характеристическую линию, соответствующую условиям отражения по закону Вульфа – Брэгга. Анализ начинается с загрузки анализируемой пробы в кювету, установки ее в пробозагрузочное устройство прибора. Прибор полностью управляется компьютером.

Выделенное излучение кристалл-анализатор фокусирует в приемную щель (5) блока детектирования (6), сигнал с которого поступает на вход усилителя-дискриминатора, затем на вход счетного устройства (Рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Схема принципа действия прибора «Спектроскан МАКС-G»

Погрешность измерений. В данной работе было выполнено определение валового содержания мышьяка (As), металлов Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Sr (мг/кг) и оксидов металлов TiO₂, MnO, Fe₂O₃ в донных отложениях. Всего было выполнено 2866 элемент-определений. Методика обеспечивает получение

результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в Таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Диапазоны измерений массовой доли определяемых компонентов и границы суммарной погрешности измерений

Определяемый компонент	Единица измерения	Диапазон измерений массовой доли определяемого компонента	Границы абсолютной погрешности результата измерений (для $P = 0/95$), D
MgO	%	0,2–3,0	$0,03 + 0,175C^{1/2}$
Al ₂ O ₃	%	3,0–18	$0,42 + 0,207C^{1/2}$
SiO ₂	%	50–92	$-0,72 + 0,465C^{1/2}$
P ₂ O ₅	%	0,035–0,21	$-0,023 + 0,176C^{1/2}$
K ₂ O	%	0,9–2,6	$-0,11 + 0,181C^{1/2}$
CaO	%	0,15–12	$0,04 + 0,19C^{1/2}$
TiO ₂	%	0,25–1,6	$0,020 + 0,097C$
V	млн ⁻¹	10–180	$-6,4 + 3,09C^{1/2}$
Cr	млн ⁻¹	80 –180	$-2,0 + 2,5C^{1/2}$
MnO	млн ⁻¹	100–950	$-1,7 + 1,72C^{1/2}$
Fe ₂ O ₃	%	1,0–8,0	$0,08+0,064C$
	млн ⁻¹	10–150	$2,5 + 0,327C$
Ni	млн ⁻¹	10 –40	$-0,18 + 0,43^{1/2}$
		41–380	$10 + 0,2C$
Cu	млн ⁻¹	20–72	$-9,7 + 4,7C^{1/2}$
		73–310	$-23 + 6,75C^{1/2}$
Zn	млн ⁻¹	10–80	$-0,6 + 1,64C^{1/2}$
		81–610	$-17 + 3,44C^{1/2}$
As	млн ⁻¹	20–30	$-5,7 + 3,27C^{1/2}$
		31–60	$-1,0 + 0,436C$
Sr	млн ⁻¹	50–310	$-40,6 + 8,56C^{1/2}$
Pb	млн ⁻¹	25–280	$-6 + 4,42C^{1/2}$

Примечание. С – массовая доля компонента

Статистические характеристики метода представлены в Таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Статистические характеристики метода РФА по результатам измерения стандартного образца (при $n = 8$)

Элемент	Пределы измерения	СО ДСЗУ 163.1–98			
		Паспортные данные	Измерение, среднее значение	СКО σ_n (при $P = 95 \%$)	Точность, %
Fe_2O_3	1,0 – 8,0	3,91	3,28	0,098	84
TiO_2	0,24 – 1,6	0,58	0,575	0,019	99
MnO	0,01 – 0,095	0,095	0,093	0,0026	98
$\text{Cu} \cdot 10^{-4}$	20 – 72 73 – 310	260	198,15	5,467	76
$\text{Ni} \cdot 10^{-4}$	10 – 40 41 – 380	54	54,79	2,327	99
$\text{Zn} \cdot 10^{-4}$	10 – 80 81 – 610	150	121,91	4,328	81
$\text{Pb} \cdot 10^{-4}$	25 – 280	40	20,42	3,663	51
$\text{Sr} \cdot 10^{-4}$	50 – 310	150	152,83	5,828	98
$\text{As} \cdot 10^{-4}$	20 – 30 31 – 60	5,2	9,06	0,974	57
$\text{V} \cdot 10^{-4}$	10 – 180	30,8	69,07	5,911	45

Построение градуировочных характеристик проводилось с использованием аттестованных образцов состава почвы: чернозема типичного (комплект СЧТ), дерново-подзолистой супесчаной почвы (комплект СДПС), красноземной почвы (комплект СКР), а также почвы серозема карбонатного (комплект ССК). Для проверки правильности построения градуировочных характеристик использовались контрольные образцы [Методика РФА, 2002] – государственные стандартные образцы ДСЗУ 163.1–98 и ДСЗУ 163.2–98.

Для оценки воспроизводимости и точности измерений (Таблица 2.5) применялся анализ образца донного осадка Феодосийского залива (образец был измерен 22 раза). Минимальное среднеквадратическое отклонение составляло 0,01794 % (MnO), максимальное – 7,433 % (Zn).

Таблица 2.5 – Статистические характеристики метода РФА по результатам измерения пробы донных отложений Феодосийского залива

	Zn мг/кг	Ni мг/кг	Co мг/кг	Cr мг/кг	V мг/кг	As мг/кг	Sr мг/кг	Ti %	Fe %	Mn %
Количество измерений	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
Минимум	50,58	33,77	12,86	87,5	95,48	0	150,3	0,5504	3,38	0,00574
Максимум	411,9	54,16	37,65	123,7	143,1	86,11	387,1	0,845	6,509	0,1005
Диапазон	361,32	20,39	24,79	36,2	47,62	86,11	236,8	0,2946	3,129	0,09476
Измерение	82,111	43,661	22,6605	104,669	120,627	5,01068	201,29	0,71374	4,67609	0,05028
Стандартная ошибка	15,849	1,1055	1,45391	2,3145	3,02802	3,87884	10,95	0,01366	0,16446	0,00383
95% доверительный интервал	32,965	2,2994	3,02414	4,81417	6,29828	8,06799	22,775	0,02841	0,34208	0,00796
99% доверительный интервал	44,868	3,1296	4,11603	6,55236	8,57233	10,981	30,998	0,03867	0,46558	0,01083
Стандартное отклонение	74,337	5,1851	6,81946	10,856	14,2027	18,1934	51,358	0,06407	0,77138	0,01794
Коэффициент вариации	0,90532	0,11876	0,30094	0,10372	0,11774	3,63092	0,25514	0,08977	0,16496	0,35686

Данная методика определения валового содержания As, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Sr (мг/кг) и оксидов металлов TiO₂, MnO, Fe₂O₃ методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе «Спектроскан МАКС-G» протестирована в межлабораторных исследованиях по определению содержания Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr, V, Zn в морских донных отложениях (Таблица 2.6). Данное межлабораторное исследование МАГАТЭ 457 ILC было организовано и проведено Международным агентством по атомной энергии в экологических лабораториях Монако. В Таблице 2.6 представлены результаты межлабораторных исследований IAEA-457. По результатам интеркалибрации методика, с помощью которой выполнялось определение микроэлементов и тяжелых металлов в данной работе, показала хорошую сходимость метода. (Таблица 2.6)

Таблица 2.6 – Данные межлабораторных исследований МАГАТЭ 457 ILC

Элемент	X lab	U lab	X Ref	U Ref	Z-score	Zeta-score
Co, мг/кг	80.1	92.1	14.7	1	35.7	0.71
Cr, мг/кг	174	185	144	8	1.69	0.16
Cu, мг/кг	283	295	365	19	-1.81	-0.28
Fe, мг/кг	0.008	0.008	41.4	2.2	-8.00	-36.93
Mn, мг/кг	585	591	427	30	2.97	0.27
Ni, мг/кг	54.7	58.8	53.1	2.7	0.24	0.03
Sr, мг/кг	170	182	137	10	1.95	0.18
V, мг/кг	202	234	87.4	8.1	10.45	0.49
Zn, мг/кг	559	601	425	26	2.53	0.22

2.7 Методика расчета корреляционных характеристик

Статистическую обработку данных проводили с помощью пакета статистических программ «STATISTICA 6.0» (StatSoft Inc.). Для оценки различий между двумя независимыми выборками использовался критерий t - Стьюдента

для множественных параметрических сравнений, корреляционные взаимосвязи оценивали коэффициентом корреляции Пирсона.

Был выполнен корреляционный анализ – оценка связи содержания As, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Sr (мг/кг) и оксидов металлов TiO_2 , MnO, Fe_2O_3 с основными осадкообразующими компонентами в донных отложениях Севастопольской бухты, Казачьей бухты, Балаклавской бухты, Феодосийского залива, Керченского пролива по данным за период с 2003 по 2018 г. Рассчитывали непараметрический коэффициент корреляции Спирмена (r_s), так как содержание большинства изученных элементов в донных отложениях исследуемых акваторий превышало содержание их геохимического фона в шельфовой зоне Черного моря [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982].

В большинстве литературных источников [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982, гл. VI; Игнатьева и др., 2005; Шигабаева, Ахтырская, 2014] по анализу данных о содержании тяжелых металлов в природных объектах принято построение матриц парных корреляций с целью выявления отсутствия или наличия корреляций между содержанием тяжелых металлов и геохимическими характеристиками донных отложений. Нами была построена матрица парных корреляций (см. раздел 4) с использованием программы Statistika 6.0.

Парный коэффициент корреляции оценивался по стандартной формуле

$$\rho = \frac{COV}{\sigma_y \times \sigma_x}, \quad (2.6)$$

при стандартном отклонении $\sigma = 0,95$.

Для оценки значимости коэффициента корреляции применяется t-критерий Стьюдента. При этом фактическое значение этого критерия определяется по формуле 2.7

$$t_{\text{набл}} = \sqrt{\frac{r_{x,y}^2 (n - 2)}{1 - r_{x,y}^2}}. \quad (2.7)$$

Вычисленное по этой формуле значение $t_{\text{набл}}$ сравнивается с критическим значением t -критерия, которое берется из таблицы значений t Стьюдента с учетом заданного уровня значимости и числа степеней свободы. Если $t_{\text{набл}} > t_{\text{кр}}$, то полученное значение коэффициента корреляции признается значимым (то есть нулевая гипотеза, утверждающая равенство нулю коэффициента корреляции, отвергается). Делается вывод о том, что между исследуемыми переменными есть тесная статистическая взаимосвязь.

Построены графики соотношения содержания $C_{\text{орг}}$ и исследуемых элементов в донных отложениях всех изучаемых акваторий для подтверждения достоверности коэффициентов корреляции. Для примера на Рисунке 2.5 представлен график соотношения $C_{\text{орг}}$ и никеля в донных отложениях Керченского пролива, из которого можно понять представительность данных.

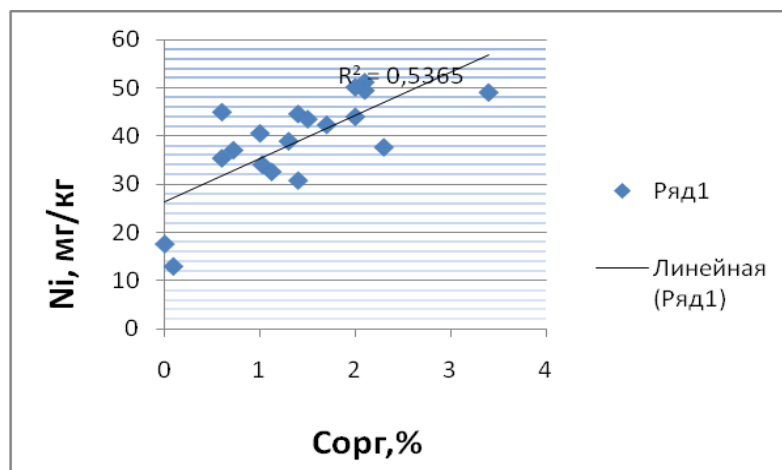


Рисунок 2.5 – Поле корреляции между содержанием $C_{\text{орг}}$ и исследуемым элементом (Ni)

На Рисунке 2.6 представлены расчеты парных корреляций (которые будут рассмотрены в разделе 4) для выделенных групп микроэлементов с геохимическими характеристиками донных отложений на примере расчета:

- $C_{\text{орг}}$ с Ni, Cr и Cu,
- илстой фракции с Ni и Mn,
- CaCO_3 с Sr.

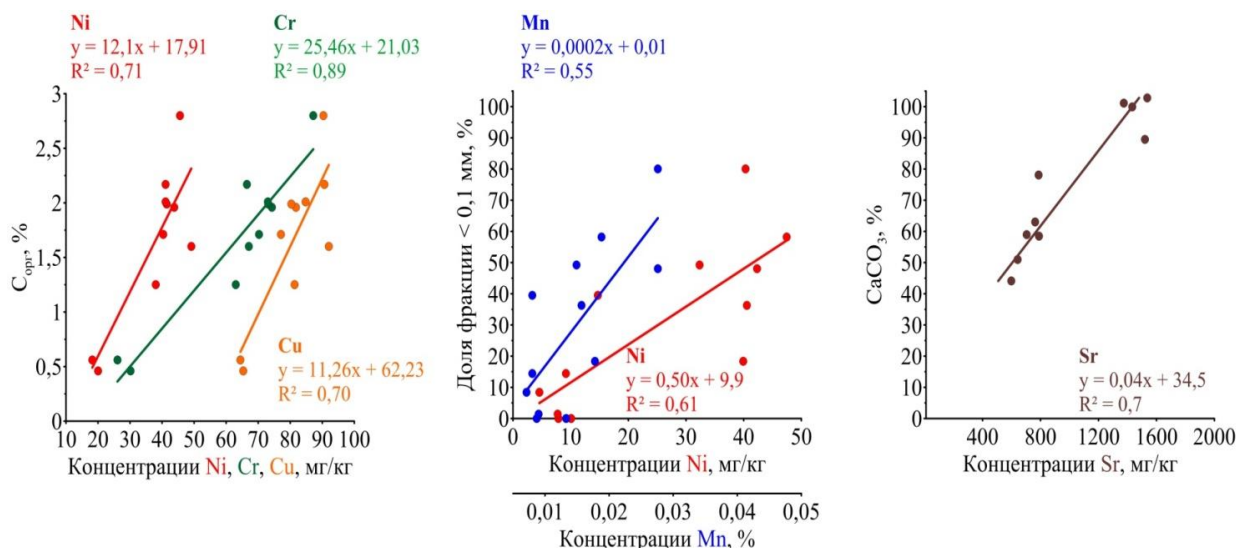


Рисунок 2.6 – Расчеты парных корреляций для выделенных групп микроэлементов с геохимическими характеристиками донных отложений

Выводы к разделу 2

Во втором разделе рассмотрены основные материалы и методы изучения геохимических характеристик донных отложений, а также описан метод определения концентрации исследуемых микроэлементов. Представлены данные по материалам, полученным в ходе выполнения работы, их объему, схемам расположения станций отбора проб в исследуемых акваториях.

Приведено описание используемых в работе методик и методов, которые включали: методику отбора проб донных отложений и их лабораторную подготовку; методику определения содержания неорганического углерода в виде $CaCO_3$; методику определения содержания органического углерода $C_{орг.}$; методику определения гранулометрического состава донных отложений.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра «Спектроскан МАКС-G», был впервые применен для определения валового содержания As, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Sr (мг/кг) и оксидов металлов TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 в донных отложениях исследуемых акваторий. Всего было выполнено 2866 элемент-определений. Описаны преимущества и достоинства данного метода и приведены результаты его тестирования в межлабораторных исследованиях

МАГАТЭ 457 ILC по определению содержания Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr, V, Zn в морских донных отложениях.

Представлена методика расчета корреляционных связей между содержанием микроэлементов и геохимическими характеристиками донных отложений.

Комплексный подход к изучению донных отложений позволит оценить влияние геохимических характеристик донных отложений ($C_{\text{орг}}$, CaCO_3 , гранулометрический состав) на накопление и пространственное распределение микроэлементов As, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Sr (мг/кг) и оксидов металлов TiO_2 , MnO, Fe_2O .

Результаты исследований, представленные во втором разделе работы, опубликованы в [Котельянец, Коновалов, 2008, Котельянец, Коновалов, 2012, Котельянец и др., 2019; Котельянец и др., 2020; Котельянец, 2021].

РАЗДЕЛ 3. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПРИБРЕЖНЫХ АКВАТОРИЙ КРЫМА

3.1 Районы исследования

Зонами устойчивого загрязнения морских экосистем являются области схождения разнородных водных масс в акваториях бухт, проливов и эстуариев [Миронов и др., 1999]. Загрязняющие вещества распределяются неравномерно, образуя зоны повышенного уровня загрязнения: в эвтрофическом слое, фронтальных зонах и поверхностном слое донных осадков. [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982].

В настоящее время большая часть многочисленных исследований по проблеме загрязнения окружающей среды химическими элементами включает работы как экспериментальной, так и теоретической направленности. В то же время важной задачей при изучении загрязнения водных акваторий исследуемыми в работе микроэлементами является выявление их пространственных особенностей распределения в поверхностном слое донных отложений.

Исследуемые микроэлементы представляют вещества, которые в естественных условиях присутствуют в морской воде и донных отложениях в низких концентрациях. Но в то же время превышение их концентраций приводит к необратимым природным процессам. Содержание и распределение микроэлементов в донных осадках зависит от ряда факторов. К ним относятся прежде всего физико-географические и геохимические свойства донных отложений, уровень антропогенной нагрузки, характер и распределение источников загрязнения, а также океанографические свойства акватории [Емельянов и др., 2004].

В настоящем разделе рассматриваются следующие акватории и их гидродинамические особенности:

- Севастопольская бухта – водоем эстуарного типа, имеющий ограниченный водообмен с открытым морем;
- Казачья бухта – акватория со свободным водообменом с морем, частично затрудненным в определенных частях ее акватории;
- Балаклавская бухта – акватория с весьма затрудненным водообменом;
- Феодосийский залив – открытый морской залив;
- Керченский пролив – зона судоходства и активный в гидродинамическом плане район со слоистой структурой и сменой течений.

Гидродинамические особенности районов исследования играют важную роль в формировании типа осадков и накоплении в них с осадочным материалом различных веществ, в том числе микроэлементов.

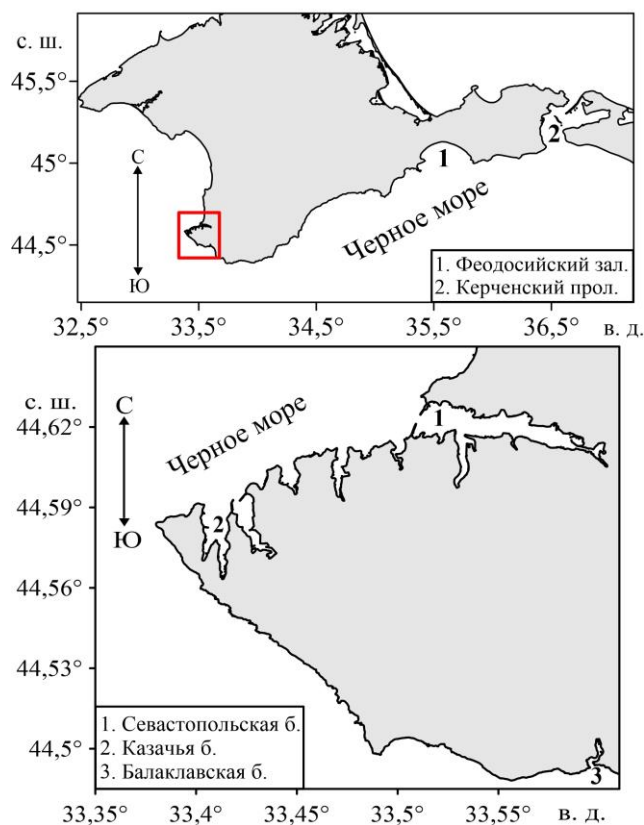
В разделе 3 проанализированы данные, полученные в ходе экспедиционных исследований (2003–2018 гг.) в акваториях с различными условиями гидродинамического режима: бухты Севастопольского региона, Феодосийский залив и Керченский пролив. Расположение районов отбора проб донных отложений представлено на рисунке 3.1.

В данном разделе выполнен анализ содержания и пространственного распределения микроэлементов (As, Ti) и тяжелых металлов (Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn) в донных отложениях прибрежных акваторий Крыма.

Ранее сравнительная оценка особенностей пространственного распределения и накопления исследуемых микроэлементов по данным, полученным по единой методике, в таких пяти гидрологически различающихся прибрежных районах Крыма не проводилась.

Особенности пространственного распределения микроэлементов и тяжелых металлов в донных отложениях мелководных акваторий с затрудненным водообменом изучены на примере бухт Севастопольского региона (Рисунок 3.1.)

Изучение загрязняющих веществ Севастопольских бухт представляет значительный научный и практический интерес в связи с экологическими проблемами, которые характерны для прибрежных акваторий, подвергающихся длительному антропогенному воздействию.



Севастопольская бухта (2006, 2008, 2016 гг.) – 1150 э. о.

Казачья бухта (2003, 2015 гг.) – 296 э. о.

Балаклавская бухта (2005, 2015, 2018 гг.) – 669 э. о.

Феодосийский залив (2005 г.) – 264 э. о.

Керченский пролив (2007–2008 гг.) – 564 э. о.

Рисунок 3.1 – Расположение районов отбора проб донных отложений

Основными источниками загрязнения бухт Севастопольского региона являются:

- коммунальные и промышленные стоки: неочищенные, поступающие при аварийных сбросах (около 2 млн м³ в год) и условно-чистые;
- ливневые стоки, а также неочищенные стоки с селитебной зоны и с промышленных территорий;
- загрязнения от судоходства и базирования морского флота, использования акваторий в качестве объектов рекреации [Овсяный и др., 2007].

Известно, что донные отложения, выполняя роль индикатора интенсивности и масштаба техногенных воздействий, являются важным звеном в цепи экологического равновесия. Представляя собой сложную многокомпонентную систему, отложения способны поглощать и накапливать в себе различные химические вещества, тем самым являясь источником вторичного загрязнения водных объектов.

3.2 Севастопольская бухта

Аккумулируя продукты жизнедеятельности биологических организмов и подвергаясь процессам самоочищения, которые протекают в водной толще, донные отложения реагируют на изменения в экосистеме водоема. В случае изменения сложившегося в экосистеме равновесия они становятся источниками вторичного загрязнения.

Именно в таких экосистемах, как акватория Севастопольской бухты возникают условия для развития процессов эвтрофирования, наблюдается максимальное количество загрязняющих веществ в воде и особенно в морских осадках. Небольшая интенсивность водообмена в полузамкнутых бухтах при наличии значительного количества биогенных и загрязняющих веществ, попадающих в них с берега, превращает эти акватории в зоны повышенного экологического риска по сравнению с открытыми участками побережья.

Последние 50 лет экологическое состояние Севастопольской бухты формируется в условиях постоянно увеличивающегося антропогенного воздействия. Это воздействие обусловлено зарегулированием речного стока Чернореченским водохранилищем, сокращением водообмена в результате искусственного сужения входного створа (постройка защитного мола на входе в бухту в 1976 г.), связанным с этим увеличением времени «полного» обмена воды в бухте, а также увеличением объема промышленного и бытового стока с суши (Рисунок 3.2) [Овсяный и др., 2001].

Основными источниками загрязнения акватории Севастопольской бухты (Рисунок 3.2) являются речной сток; городские промышленные и хозяйственно-бытовые стоки; загрязнения от судоходства и базирования морского флота; сельскохозяйственные дренажно-сбросовые воды; склоновые (ливневые) воды; загрязнения из атмосферы; загрязнения при рекреационном использовании прибрежной зоны; поступление в регион из сопредельных областей; поступление с подземными водами; вторичное загрязнение (при поступлении из донных осадков).

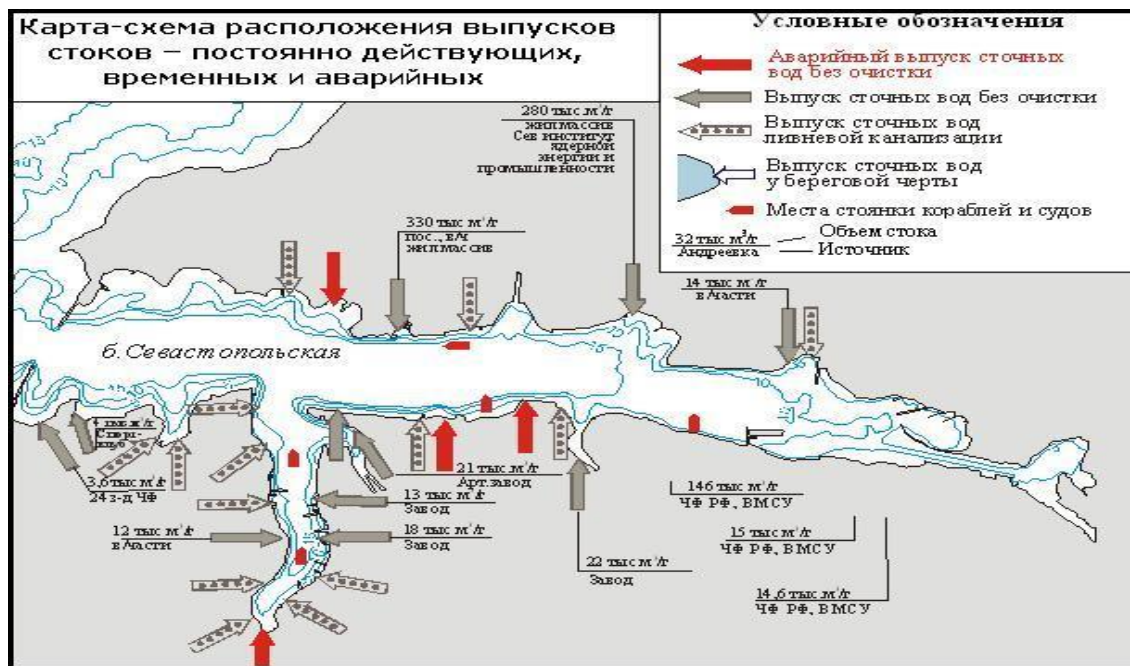


Рисунок 3.2 – Основные источники загрязнения морской среды Севастопольской бухты [Овсяный и др., 2001]

В результате исследований были получены новые данные о содержании микроэлементов As, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Sr (мг/кг) и оксидов металлов TiO₂, MnO, Fe₂O₃ (%) в поверхностном слое донных отложений, их распределение в донных отложениях с учетом географических особенностей акваторий. Схема станций отбора проб в поверхностном слое (0–5 см) донных отложений в Севастопольской бухте по годам представлена на Рисунке 3.3.

Оценка содержания микроэлементов в поверхностном слое донных отложений Севастопольской бухты проводилась путем сравнения с содержанием этих элементов в поверхностном слое осадков шельфовой зоны Черного моря [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982].

В Севастопольской бухте по результатам выполненных исследований были выделены группы микроэлементов, различающиеся характером пространственного распределения, что позволило идентифицировать зоны повышенного содержания свинца, кобальта, цинка, железа (Рисунок 3.4), мышьяка, свинца, цинка, хрома и никеля (Рисунок 3.5). Данные участки были

определены в Южной бухте и в центральной части бухты Севастопольской, в районах, прилегающих к Килен-бухте и бухте Голландия, что свидетельствует о формировании обширной зоны повышенного содержания этих элементов в 2006, 2008 и 2016 гг.

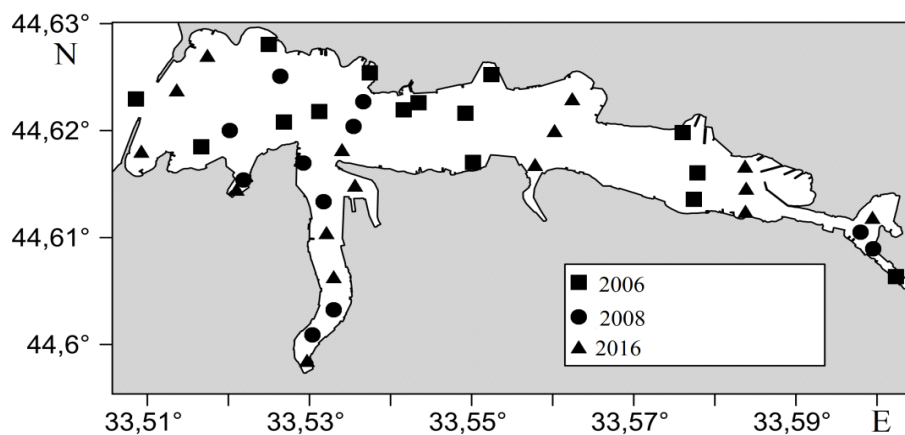


Рисунок 3.3 – Схема станций отбора проб в поверхностном слое (0–5 см) донных отложений в Севастопольской бухте

По особенностям пространственного распределения выделены три группы микроэлементов по данным 2006, 2008, 2016г г. В первую группу входят Pb, Co, Zn. Данные элементы предствлены на Рисунке 3.4. А максимальные концентрации Cu, Cr, As (Рисунок 3.4, 3.5; 3.6) и V наблюдались в акватории бухты Южной и на выходе из нее. Ко второй группе относятся Fe (Рисунок 3.4 г), Ni, Mn (Рисунок 3.6 б, г) Ti, (Рисунок А.1), их распределение по исследуемой акватории характеризовалось локальными неоднородностями. К третьей группе относится Sr (Рисунок 3.7), распределение которого характеризовалось максимумами в кутовой части Южной бухты, в центральной части Севастопольской бухты и на выходе из нее.

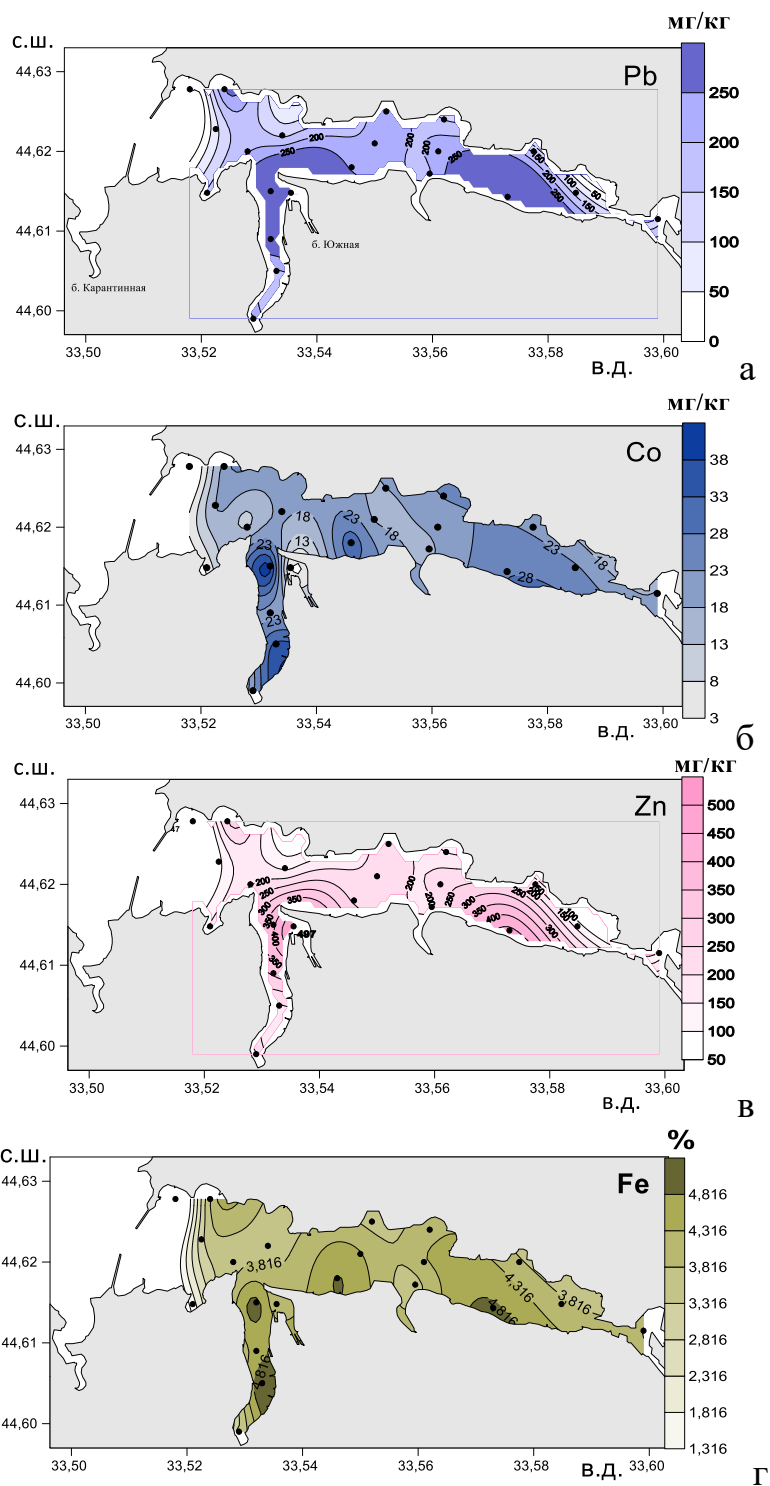


Рисунок 3.4 – Пространственное распределение свинца (а), кобальта (б), цинка (в), железа (г) в донных отложениях Севастопольской бухты (2006 г.)

Пространственное распределение As, Pb, Zn, Ni, Cr в поверхностном слое ДО (0–5 см) в Севастопольской бухте (по данным 2008 г.) представлено на Рисунке 3.5.

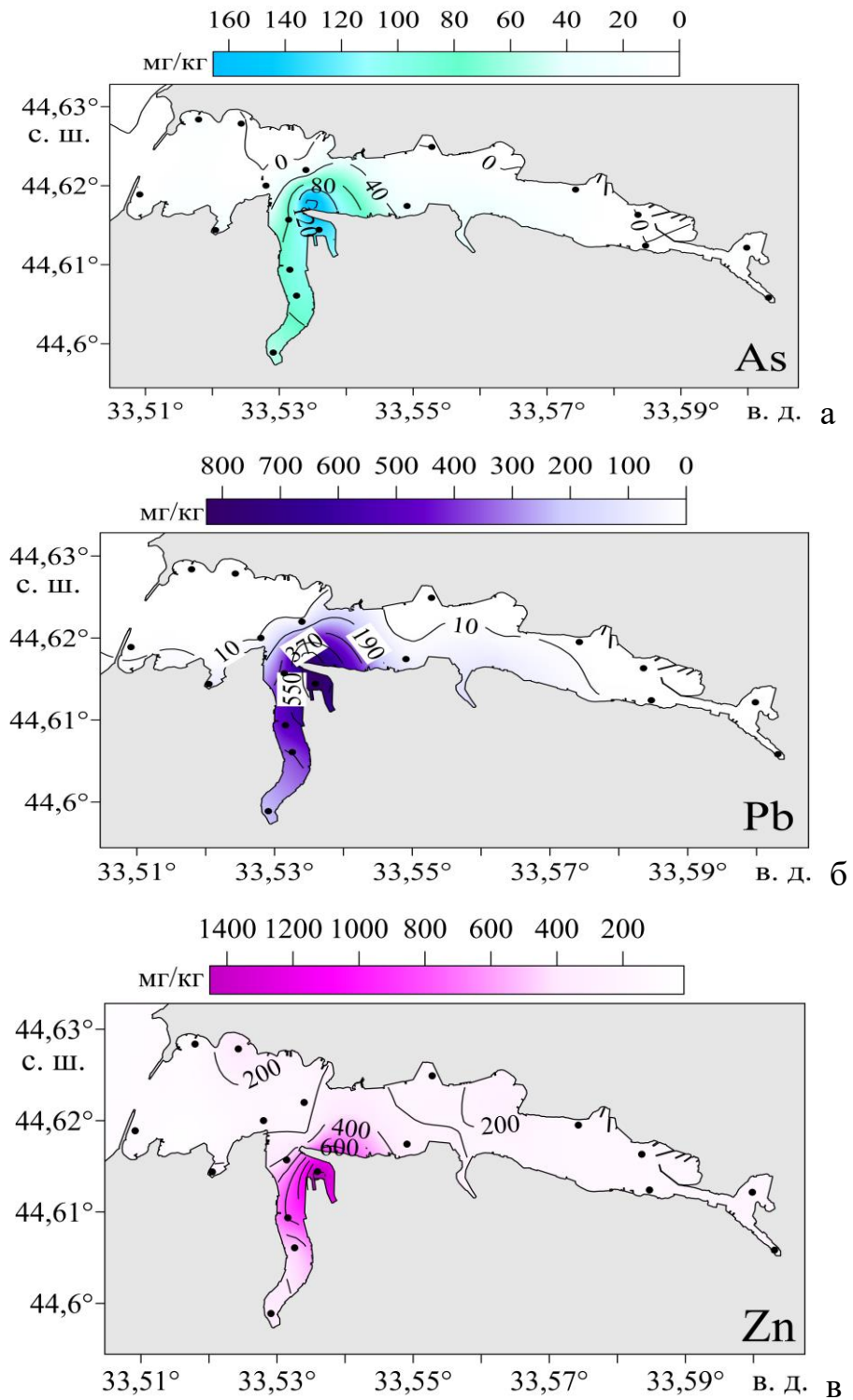


Рисунок 3.5 – Пространственное распределение мышьяка (а), свинца (б), цинка (в), хрома (г), никеля (д) в поверхностном слое ДО (0–5 см) в Севастопольской бухте (по данным 2008 г.)

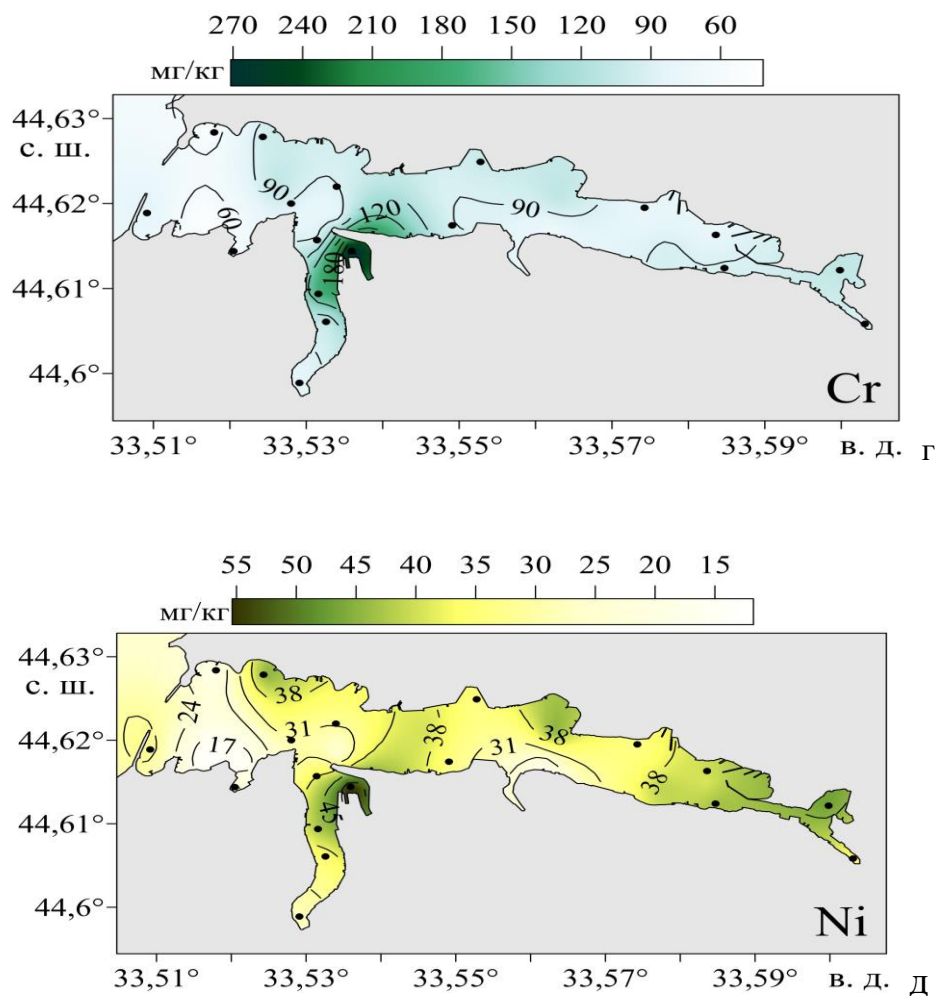


Рисунок 3.5 (Продолжение)

Пространственное распределение меди (а), никеля (б), цинка (в), марганца (г) в донных отложениях Севастопольской бухты в 2016 г. представлено на Рисунке 3.6.

Анализ результатов пространственного распределения исследуемых элементов показывает, что максимальные концентрации Cu, Pb, Zn, Cr, V обнаружены в Южной бухте и в центральной части Севастопольской бухты, а Cu, Ni, Sr, V, Ti, Fe и Mn (Приложение А) в восточной кутовой части бухты, где расположен предполагаемый источник загрязнения.

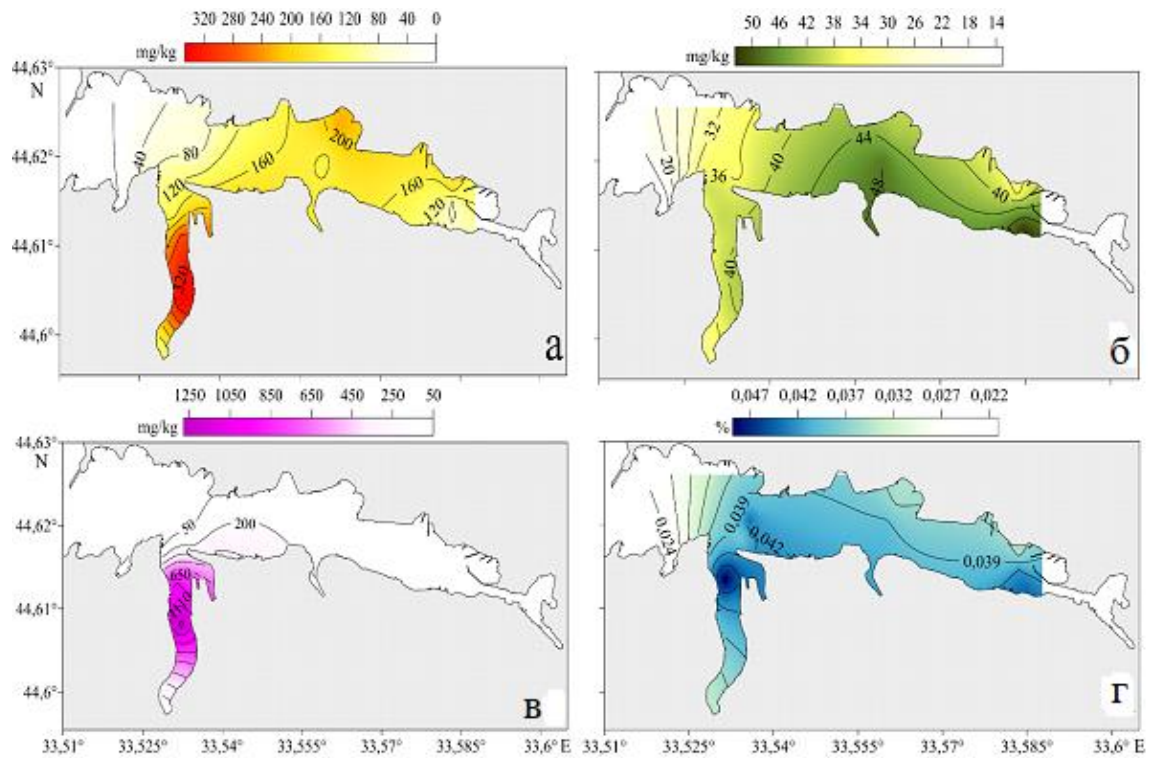


Рисунок 3.6. – Пространственное распределение меди (а), никеля (б), цинка (в), марганца (г) в донных отложениях Севастопольской бухты (2016 г.)

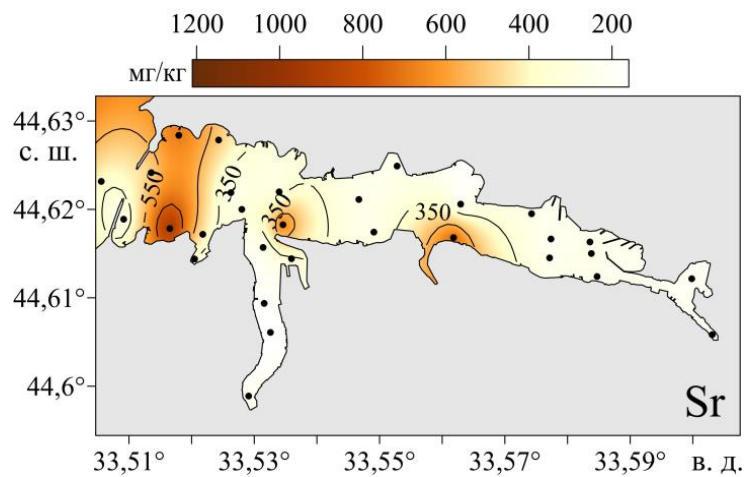


Рисунок 3.7. – Пространственное распределение стронция в донных отложениях Севастопольской бухты (2016 г.)

В сравнении с данными, полученными в работах 2003 г. [Овсяный и др., 2003; Романов и др., 2007], в 2016 г увеличилось содержание Pb, Co, Zn, Sr и Fe в акватории Южной бухты в 2016 г., а содержание хрома и железа в районе

центральной части Севастопольской бухты уменьшилось (Таблица 3.1). В центральной части Южной бухты выявлено максимальное содержание свинца (Таблица 3.1) по данным 2016 г.

Таблица 3.1 – Динамика содержания микроэлементов в донных отложениях Севастопольской бухты за период 2008–2016 гг.

Элемент	Севастопольская бухта			
	Центральная часть бухты		Южная бухта	
	2008	2016	2008	2016
Pb, мг/кг	54	155	535	761
Co, мг/кг	30	80	42	355
Zn, мг/кг	233	75	570	1100
Ni, мг/кг	43	35	60	40
Cr, мг/кг	104	51	115	280
Fe ₂ O ₃ , %	4,21	1,07	5,54	16

Из данных Таблицы 3.1 следует, что по содержанию Pb, Co, Cr, Fe донные отложения в центральной части бухты Севастопольской более чистые, чем в Южной бухте, но за 8 лет содержание некоторых исследуемых элементов возросло в несколько раз, особенно в акватории Южной бухты (Рисунок А.1).

На основе исследований Севастопольской бухты за период с 2006 по 2008 г. и в 2016 г. проведен анализ распределения микроэлементов в донных отложениях различных частей Севастопольской бухты (Таблица 3.2).

Проанализировав данные за 2006, 2008 и 2016 гг., можно сделать вывод, что за последние годы отмечается значительное увеличение средних концентраций микроэлементов в Севастопольской бухте по сравнению с 2003 г. [Романов и др., 2007], особенно в донных отложениях акватории б. Южной.

Анализ пространственного распределения микроэлементов позволил выделить участки повышенного содержания стронция, мышьяка, хрома, цинка, никеля, свинца, ванадия и железа. Данные участки были определены в Южной бухте и в центральной части бухты Севастопольской, в районах, прилегающих к Килен-бухте и б. Голландия, что свидетельствует о формировании обширной зоны повышенного содержания перечисленных элементов (Таблица 3.2) (Рисунок А.1).

Таблица 3.2 – Среднее содержание микроэлементов в донных отложениях в различных районах акватории Севастопольской бухты (по данным 2006, 2008, 2016 гг.)

Район	Cu, мг/кг	Zn, мг/кг	Ni, мг/кг	Co, мг/кг	Cr, мг/кг	V, мг/кг	TiO ₂ , %	Fe ₂ O ₃ , %
Выход из бухты	48	35	44	25	87	70	0,54	3,71
Центр	75	120	50	40	107	78	0,55	4,55
Инкерман	65	43	55	67	56	86	0,60	4,50
Артиллерийская и Южная бухты	76	570 (1100)	44	230	120	67	0,49	3,76

Из анализа данных (Таблица 3.2) следует, что более низкие концентрации исследуемых микроэлементов наблюдаются в донных отложениях района выхода из бухты. Высокие концентрации меди характерны для донных отложений центральной части Севастопольской бухты и Южной бухты. Высокие концентрации хрома определены в донных отложениях центральной части

Севастопольской бухты, в Артиллерийской и Южной бухтах. Там же отмечено значительное повышение содержания цинка.

Сравнительный анализ данных, полученных в 2008–2016 гг., показал, что содержание исследуемых элементов в донных отложениях Севастопольской бухты значительно увеличилось. Например, увеличилось содержание свинца, кобальта, хрома и железа в акватории б. Южной. По данным 2016 г. в центральной части Севастопольской бухты и в Южной бухте выявлены максимальные концентрации содержания свинца (761 мг/кг) (Таблица 3.1), а цинка (Таблица 3.2) в Артиллерийской (570 мг/кг) и Южной бухте (1100 мг/кг).

Анализ содержания микроэлементов в донных отложениях в различных районах Севастопольской бухты позволил установить характерные особенности их пространственного их распределения в зависимости от существующего гидродинамического режима акватории и оценить динамику изменчивости их содержания за десятилетний период. Выделены районы с максимальным содержанием исследуемых микроэлементов (Таблица 3.2) с целью установления возможных причин локализации таких максимумов, которые будут рассмотрены в четвертом разделе работы.

3.3 Казачья бухта

Антропогенное воздействие на акваторию Казачьей бухты особенно возросло в настоящее время. Это масштабная жилищная застройка побережья, расширение селитебной зоны, увеличившаяся рекреационная активность. Донные отложения бухты представлены в основном заиленными песками и галькой, заиленными ракушечниками и алевроито-пелитовыми песками, которые характеризуются хорошей промываемостью и малой сорбционной емкостью для загрязняющих веществ.

В отличие от Севастопольской бухты, по состоянию загрязнения и физико-химическим характеристикам донных отложений которой имеется довольно обширный материал, по бухте Казачьей имеются лишь единичные отрывочные

сведения. Результаты исследований, проводившихся в 2003–2004 гг. в акватории б. Казачьей, представлены в работе [Игнатьева и др., 2003]. Согласно работе [Романов и др., 2007], в 2003 г. титан, медь, цинк, хром, кобальт и свинец были определены в донных отложениях в концентрациях, превышающих геохимический фон. Схема станций отбора проб в 2003 г. представлена на Рисунке 3.8.

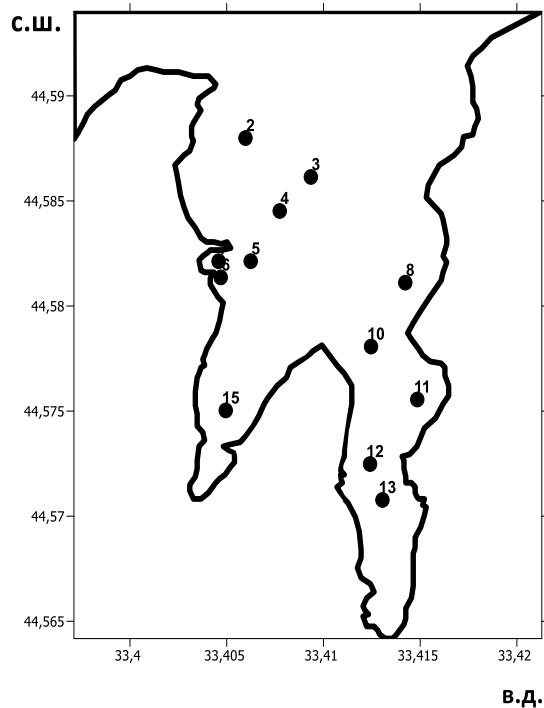


Рисунок 3.8 – Схема станций отбора проб донных отложений в бухте Казачьей (2003 г.)

В результате интенсификации различных антропогенных процессов в акватории б. Казачьей за многолетний период (2003–2015 гг.) в отдельных ее частях значительно изменилось соотношение важных геохимических параметров, в частности гранулометрический состав донных отложений. Дальнейшее увеличение доли мелкодисперсных фракций, обладающих повышенным сорбционным потенциалом, в конечном счете, может привести к накоплению в донных отложениях различных загрязняющих элементов. Об интенсификации данного процесса свидетельствуют повышенные, по сравнению с данными 2003 г., концентрации некоторых микроэлементов.

По особенностям пространственного распределения микроэлементов в донных отложениях бухты Казачьей выделены три группы. К первой группе были отнесены железо, стронций, мышьяк, их максимальные концентрации были определены в кутовых частях бухты и в ее центральной части. Ко второй – титан, никель, ванадий, медь, цинк, хром, кобальт, свинец. Их максимальные концентрации определены в районе восточного рукава и причала судов. Третья группа – марганец. Его распределение характеризовалось локальными неоднородностями по акватории бухты. Микроэлементы первой группы сконцентрированы в осадках в соответствии с геоморфологическими особенностями донных отложений.

Представленные на Рисунке 3.9 микроэлементы относятся к трем описанным выше группам. На рисунке 3.9 можно увидеть особенности их географического распределения.

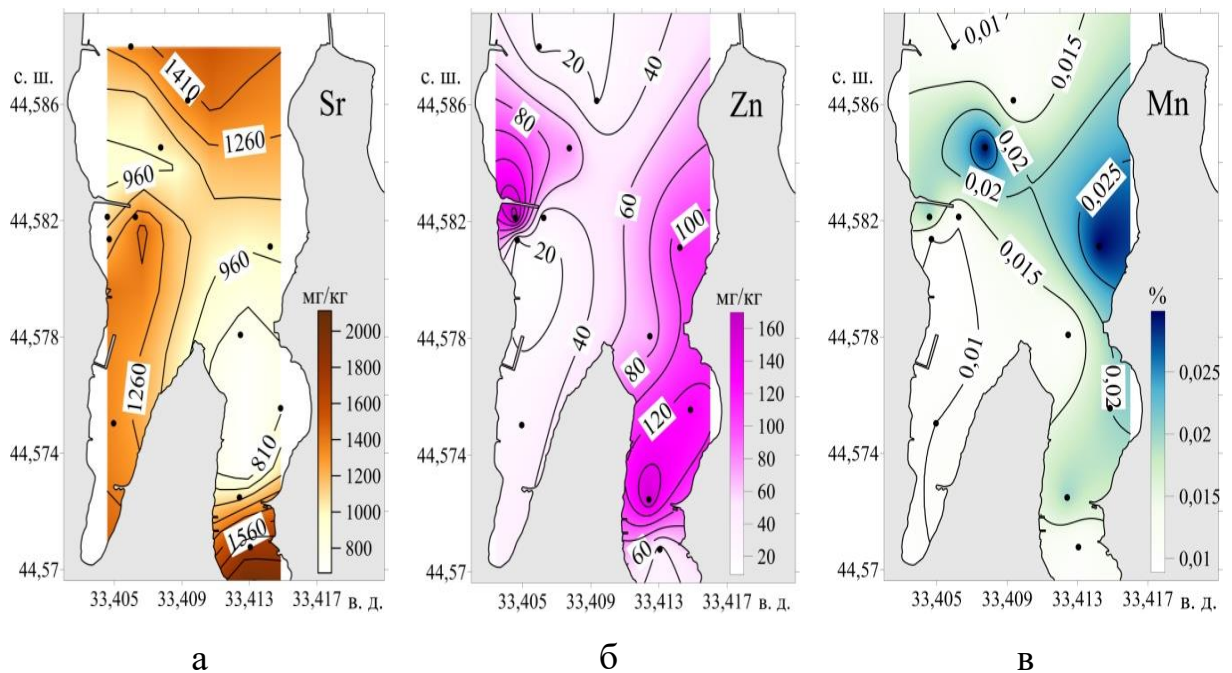


Рисунок 3.9 – Пространственное распределение стронция (а), цинка (б), марганца (в) в донных отложениях бухты Казачьей (2003 г.)

В 2015 г. были отобраны пробы донных отложений на шести станциях (ст. 48–53) в б. Казачьей в рамках многолетнего мониторинга отделом морской

санитарной гидробиологии (ФИЦ ИНБЮМ) с помощью дночерпателя Петерсона. Схема станций отбора проб в 2015 г. представлена на Рисунке 3.10.

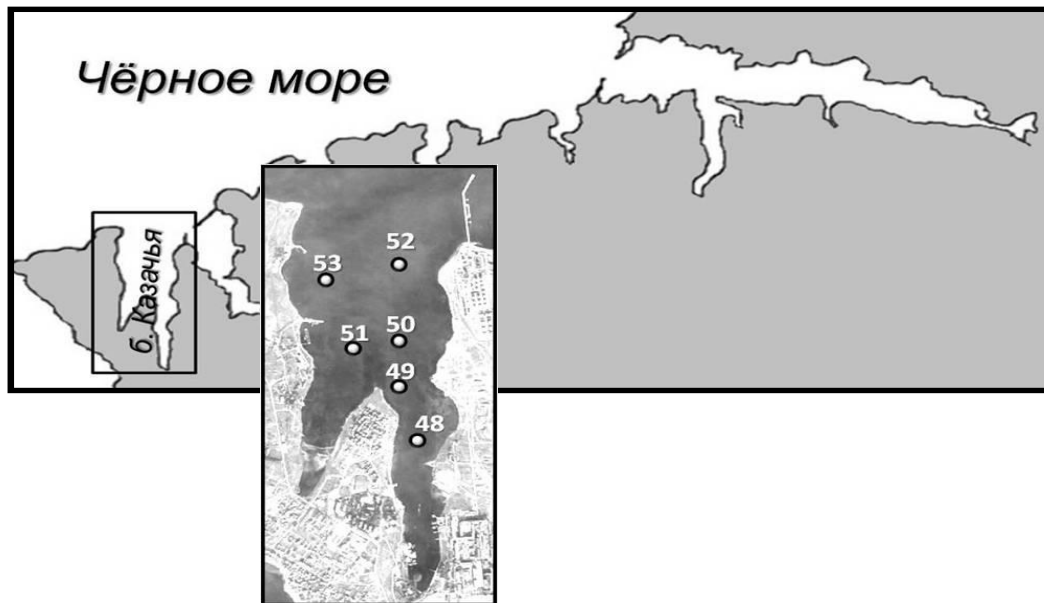


Рисунок 3.10 – Карта-схема отбора проб донных отложений в бухте Казачьей (2015 г.)

Анализ полученных данных о содержании микроэлементов в донных отложениях показывает, что загрязнение ими поверхностного слоя осадков носит поэлементный характер и формируется, прежде всего, такими элементами, как мышьяк, цинк, кобальт (Таблица 3.3).

Максимальное содержание цинка (176 мг/кг) в вершине бухты (ст. 48) (Таблица 3.3) в 3,5 раза превышает среднее содержание данного элемента в мелководных осадках Черного моря.

Несмотря на существование естественных причин поступления цинка, таких как разложение отмирающих организмов (животные и растения), полученные результаты и отмеченное характерное распределение указывают на преобладание антропогенного фактора.

Концентрации марганца не превышают соответствующих кларковых концентраций, поэтому можно сделать вывод, что его содержание в донных

осадках бухты не превышает природного фона. Следует отметить, что в 2015 г. (Таблица 3.3) содержание марганца еще ниже, чем в 2003 г. (Рисунок 3.9).

Таблица 3.3 – Содержание микроэлементов в донных отложениях бухты Казачьей, 2015 г.

№ станции	Cr, мг/кг	Co, мг/кг	Ni, мг/кг	Zn, мг/кг	MnO, %	As, мг/кг	Sr, мг/кг
48	95	25	35	176	0,01	120	462
49	70	23	27	102	0,0090	131	824
50	82	39	29	120	0,0108	138	1030
51	66	9	15	17	0,0111	208	2677
52	48	3	13	7	0,0053	17	1756
53	72	20	24	84	0,01	122	1349
Среднее содержание в ДО шельфа [Митропольский и др., 1982]	20	14	42	48	0,38	36	-

Особенности распределения остальных микроэлементов позволяют предположить влияние антропогенных факторов, поскольку их содержание превышает геохимический фон.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что в Казачьей бухте сохраняется удовлетворительное экологическое состояние по сравнению с другими акваториями Севастопольского региона, например, Севастопольской бухтой, особенно Южной бухтой (Таблица 3.2).

Максимальные значения содержания обоих элементов отмечены на ст. 51, находящейся ближе всего к побережью, которое в последнее время интенсивно эксплуатируется в качестве рекреационной зоны. На данном участке максимальное содержание мышьяка незначительно превышает среднее содержание в мелководных осадках Черного моря и составляет 37 мг/кг

[Митропольский и др., 1982]. Его накопление может также происходить за счет химических процессов в воде и осаждения с тонкопелитовыми частицами взвеси [Емельянов и др., 2004]. При этом максимальное содержание кобальта (39 мг/кг) превышает почти в 2,5 раза его среднее содержание на черноморском шельфе.

Сравнительный анализ данных, полученных в 2003 и 2015 гг., показал, что содержание микроэлементов в донных отложениях бухты Казачьей незначительно различается [Игнатьева и др., 2005]. Исключение составляет мышьяк. Сопоставление содержания As (2015 г.) в донных отложениях с данными, полученными в 2003 гг., показало, что за последние 12 лет максимальная концентрация данного микроэлемента увеличилась в 4,5 раза. При этом его содержание мало по сравнению со средним содержанием в донных осадках Черного моря. Поэтому такие малые концентрации являются фоновыми для исследуемого региона и накапливаются вследствие естественных процессов, например, при разложении живых организмов. Известно, что As может усваиваться гидробионтами, что особенно интенсивно происходит в период бурного развития планктона [Митропольский и др., 1982].

По всей акватории исследуемой бухты происходит перераспределение концентраций исследуемых микроэлементов в донных отложениях, обусловленное изменением гидродинамического режима водоема и геохимическими условиями района исследования. Изменение состава осадка, возможно, связано с влиянием таких процессов, как заморы, цветение воды и т. д., а также с деятельностью человека, в результате которой непосредственно в окружающую среду без очистки поступают органические стоки. Характерным источником загрязнения по берегам бухты является малоэтажная застройка, как правило, не имеющая санитарно-гигиенического обустройства, централизованной системы канализации и очистных сооружений.

3.4 Балаклавская бухта

Балаклавская бухта представляет собой акваторию с весьма затрудненным водообменом, которая в течение длительного времени эксплуатируется человеком. Сильное техногенное воздействие на акваторию бухты связано с ее использованием в качестве военно-морской базы. В числе других источников загрязнения следует отметить сточные воды, которые сбрасываются практически без очистки непосредственно в бухту или сопредельную часть моря, – хозяйственно-бытовые стоки, сток ливневых поверхностно-склоновых вод. В результате за длительный период интенсивной техногенной нагрузки в ее донных отложениях накопилось значительное количество загрязняющих веществ. В итоге акватория бухты за время использования в качестве военно-морской базы потеряла свое рыбохозяйственное и – в значительной мере – рекреационное значение. Даже спустя десятилетие после демилитаризации морская среда бухты определяется как грязная [Овсяный, 2009].

Как известно, высокий уровень загрязнения морской среды тяжелыми металлами может приводить к снижению видового разнообразия гидробионтов. В работе [Миронов и др., 1999;] указывается на бедность видового состава донных сообществ Балаклавской бухты. Отмечаются низкие показатели биомассы, численности, видового разнообразия макрозообентоса. В биотопе рыхлых грунтов встречается лишь 24 % от общего видового разнообразия моллюсков, обитающих у берегов Крыма.

Исходя из морфометрии дна и конфигурации берегов Балаклавская бухта разделяется на мелководную часть в вершине, центральную часть, южное глубоководное расширение и коленообразную узость, соединяющую две последние части [Овсяный и др., 2009]. Схема станций отбора проб донных отложений в Балаклавской бухте представлена на Рисунке 3.11.

В настоящем подразделе представлены результаты экспедиционных исследований донных отложений Балаклавской бухты, выполненных в 2005, 2015, 2018 гг.

В ходе исследований, проведенных в 2005 г. [Овсяный и др., 2009], был оценен уровень загрязнения донных отложений некоторыми микроэлементами и нефтяными углеводородами. Показано, что донные отложения в вершине бухты и в центральной ее части представлены типично техногенными илами, отличающимися от природных осадков геохимическими и литодинамическими показателями. Максимальные концентрации элементов превышали фоновое их содержание на шельфе Крымского полуострова [Попов, 2006; Фомин, 2005]. В Балаклавской бухте суммарное содержание (Cd, Cu, Ni, Pb, Ag, Zn) в донных отложениях (521 мг/кг) было выше, чем в Севастопольской бухте (371 мг/кг) [Овсяный и др., 2009]. Для сравнения: суммарное загрязнение тяжелыми металлами донных отложений в некоторых районах сопредельных прибрежных акваторий Мирового океана составляет, например, 52–16 400 мг/кг в портовых акваториях Средиземноморского региона [Sprovieri et al., 2002], 2710 мг/кг в New Bedford Harbor, США [Ho et al., 2002] и 51,5–400 мг/кг у турецкого побережья [Torçuoğlu et al., 2002].

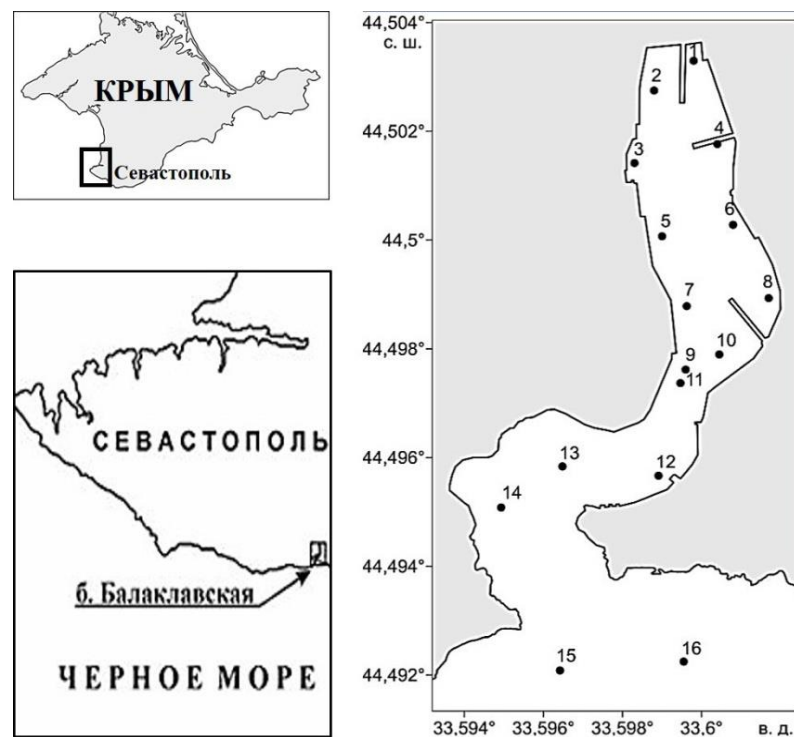


Рисунок 3.11 – Схема станций отбора проб донных отложений
в Балаклавской бухте

Выделены группы микроэлементов, различающиеся особенностями пространственного распределения. Первая группа включает в себя цинк, кобальт, хром, железо (Рисунок 3.12 а), распределение этих элементов характеризуется максимальными концентрациями в центральной и кутовой частях бухты. Их локализация на этом участке наблюдается у восточного и западного берегов, повышенные концентрации данных элементов определяются в районе, где расположен ливневый сток города Балаклавы [Ломакин, Попов, 2011]. При этом на стрежне акватории значения концентрации существенно меньше. Такое пространственное распределение было характерно для акватории в 2005 г.

Вторая группа микроэлементов включает ванадий, титан, марганец, мышьяк (Рисунок 3.12 б). Их пространственное распределение имеет обратную зависимость: максимальные концентрации наблюдались ближе к береговой линии бухты.

Третья группа элементов представлена свинцом, никелем, медью и стронцием (Рисунок 3.12 в), их распределение отличается локальной неоднородностью. Максимальные концентрации наблюдались как у берега, так и в центральной части Балаклавской бухты.

Отдельное место занимает пространственное распределение Си (Рисунок 3.12 г), которое характеризуется максимальными концентрациями в мелководной части в вершине бухты (49 мг/кг) и на выходе из коленообразной узости исследуемой акватории (90 мг/кг).

Результаты определения валового содержания металлов в поверхностном слое донных отложений бухты представлены в Таблице 3.4.

Из Таблицы 3.4 следует, что за исследуемый период максимальное содержание свинца и цинка уменьшилось, а содержание хрома осталось примерно на том же уровне. Содержание никеля в донных отложениях бухты увеличилось за исследуемый период.

Распределение в поверхностном слое донных отложений никеля, кобальта, ванадия, титана, железа и марганца определяется сорбционными свойствами мелкодисперсных пелито-алевритовых илов, что подтверждает полученные ранее

сведения для других акваторий Севастопольского региона (Севастопольская бухта, Казачья бухта) [Котельянец и Совга, 2023].

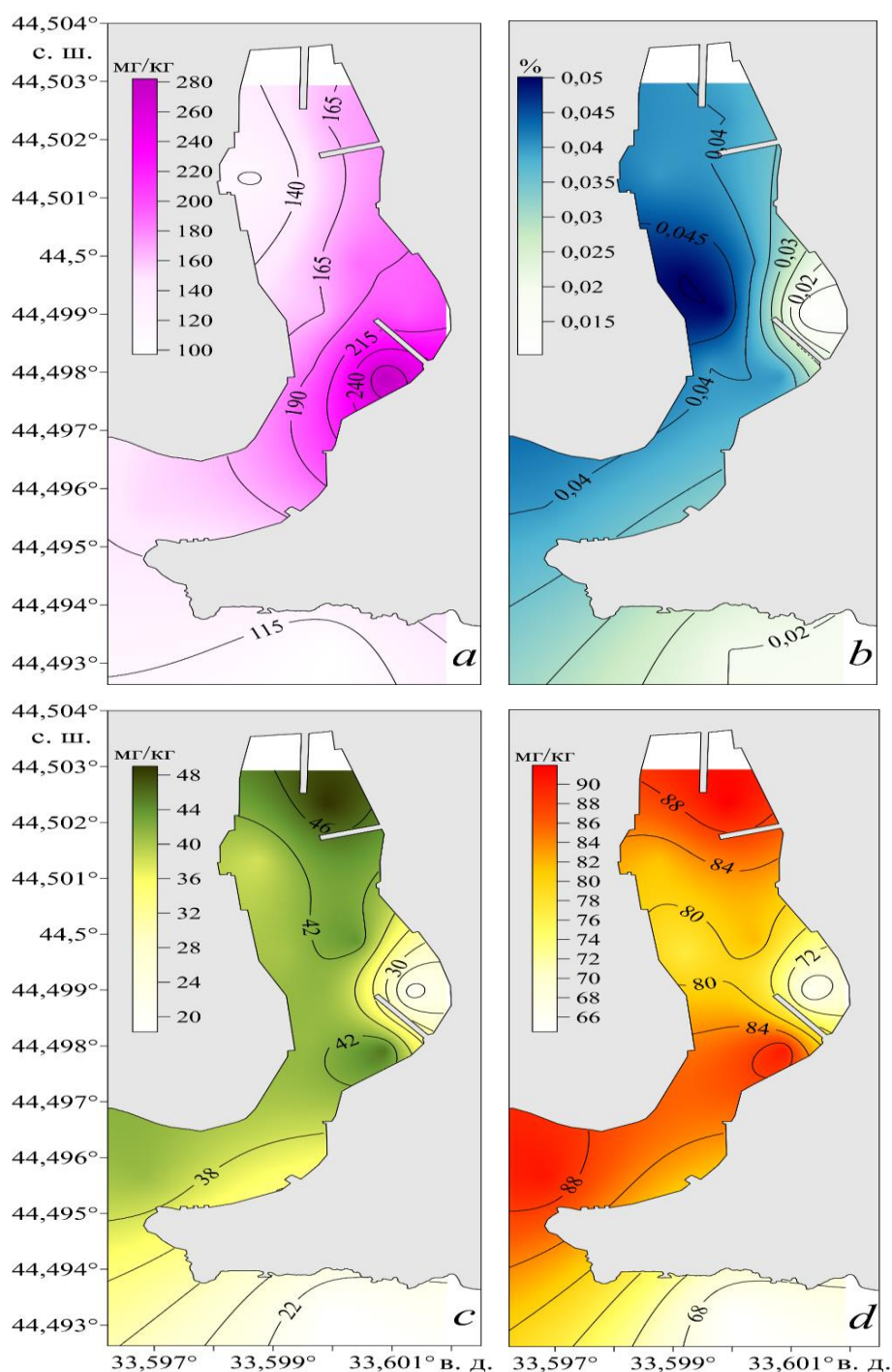


Рисунок 3.12 – Пространственное распределение содержания цинка (а), оксида марганца (б), никеля (в) и меди (г) в донных отложениях Балаклавской бухты (2015 г.)

Таблица 3.4 – Максимальные ($C_{\max}$) и минимальные ($C_{\min}$) значения валового содержания металлов (мг/кг) в донных отложениях Балаклавской бухты в 2005, 2015, 2018 гг.

Элемент, мг/кг	2005		2015		2018		Содержание в осадках шельфа [Митропольский, и др., 1982]
	$C_{\min}$	$C_{\max}$	$C_{\min}$	$C_{\max}$	$C_{\min}$	$C_{\max}$	
Pb	28	504	18	188	25	560	85
Cu	25	185	65	92	20	483	31
Zn	94	359	97	283	38	869	48
Cr	42	6,5	26	87	37	123	20
Ni	15	45	18	50	20	80	42

Анализ полученных результатов показал, что среднее содержание кобальта, меди, стронция незначительно уменьшилось по сравнению с содержанием этих элементов в 2005 году [Овсяный и др., 2009]. Содержание свинца, который является техногенным загрязнителем [Митропольский, и др., 1982], в донных отложениях Балаклавской бухты носит локальный характер и часто зависит от источника поступления. Значительные градиенты концентрации Pb (188 мг/кг) были определены в центральной части бухты, что характерно для высококарбонатных илов [Игнатьева и др., 2005] и крупнопелитовой и алевроитовой фракций.

Повышенное содержание хрома выявляется в местах скопления плавсредств и в акваториях портов [Емельянов и др., 2004]. Хром в исследуемую акваторию может поступать с речными водами. Отмечено, что среднее содержание Cr в донных осадках реки Балаклавки, которая впадает в Балаклавскую бухту, составило 66,13 мг/кг. Поступая с речным стоком, Cr накапливается в верховье бухты и в центральной части акватории, максимальные его концентрации изменяются в диапазоне 70–87 мг/кг. В целом содержание данного элемента в донных осадках бухты не превышает средних значений, полученных для осадков шельфа Черного моря [Митропольский и др., 1982].

Пространственное распределение Zn аналогично пространственному распределению Cr (первая группа). Отмечено, что максимальная концентрация цинка составляет 283 мг/кг, это почти в шесть раз превышает его среднее содержание в осадках шельфа Черного моря [Митропольский и др., 1982].

Анализ полученных данных показывает, что в пробах, отобранных в 2015 г., как и пробах 2005 г., преобладают такие микроэлементы, как свинец, хром, цинк, медь, стронций. Среднее содержание кобальта, меди, стронция незначительно увеличилось по сравнению с содержанием данных элементов в 2005 г. В то же время среднее содержание свинца в пробах 2015 г. (73 мг/кг) уменьшилось почти в 1,5 раза по сравнению с 2005 г. (125 мг/кг). Максимальные концентрации хрома, меди, свинца и цинка определены в центральной части Балаклавской бухты. Их локализация наблюдается у восточного и западного берегов акватории.

Представленные данные (Таблица 3.4) о содержании микроэлементов получены в 2018 г. на 16 станциях (ст. 1–16) (Рисунок 3.11) в Балаклавской бухте из верхнего слоя (0–5 см). Пробы отбирались в кутовой и мелководной (глубина до 4 м) частях бухты (ст. 1, 2 на Рисунке 3.11), где до августа 2018 г. находилась стоянка маломерных судов. В центральной части (ст. 5–8) глубина составляла до 9 м, в наиболее узкой части (ст. 9–12) – до 22 м, в южной части (ст. 13–14) и на выходе из бухты (ст. 15–16) – до 20 м.

При сравнении данных двух экспедиций (2005, 2018 гг.) (Таблица 3.4) было отмечено превышение в два с половиной раза содержание Zn в донных отложениях 2018 г. по сравнению с 2005 г., что значительно превышает его среднее содержание в мелководных осадках Черного моря.

Следует отметить весьма неравномерное распределение исследуемых элементов по площади дна акватории. Такая особенность распределения обусловлена рядом факторов – локализацией и характером источников загрязнения, динамикой вод и геохимическими свойствами элементов.

Повышенные концентрации микроэлементов в основном отмечались в кутовой и центральной частях исследуемой акватории (данные 2005, 2015 и

2018 гг.) и наблюдались в местах предполагаемого антропогенного загрязнения. (Таблица 3.4).

В акватории Балаклавской бухты были выделены районы максимальных и минимальных концентраций микроэлементов, получены оценки пространственно-временной изменчивости концентраций для различных участков бухты.

Установлено, что для ряда микроэлементов, таких как Fe, Cr, Cu, Pb и Zn, максимальные концентрации отмечаются в кутовой северо-восточной части бухты, а также в южной части северного бассейна. Mn и V накапливаются у западного берега северного бассейна. Повышенное содержание Co и Ni наблюдается у восточного берега в центральной части северного бассейна, а Sr – в донных отложениях южного бассейна и на выходе из бухты.

Сравнительный анализ средних концентраций исследуемых элементов в 2005, 2015, 2018 гг. показал, что для Pb, Zn, Cu, Cr отмечается накопление в поверхностном слое, для Ni – концентрации не изменяются, а для V и Fe – концентрации уменьшились (Рисунок 3.13).

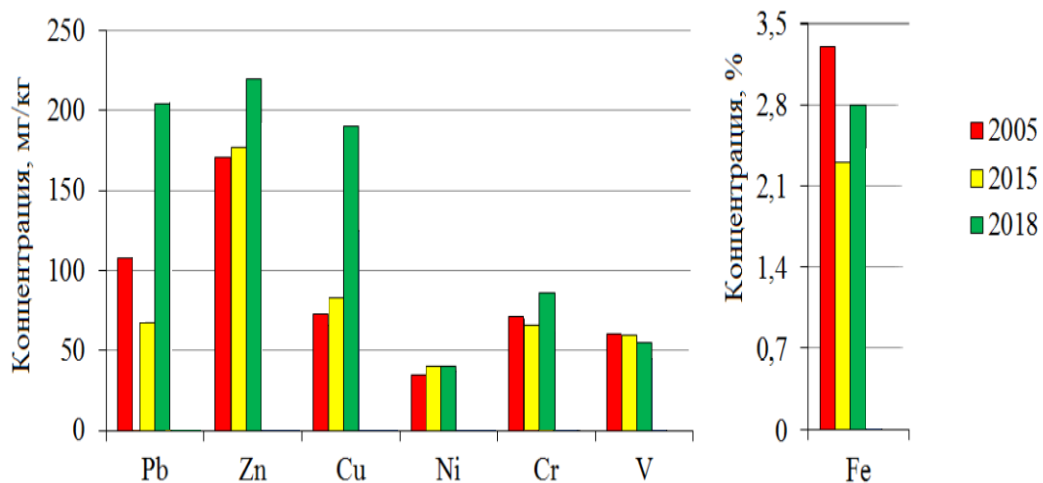


Рисунок 3.13 – Осредненные концентрации исследуемых микроэлементов в донных отложениях Балаклавской бухты

Для того чтобы оценить интенсивность накопления микроэлементов в поверхностном слое донных отложений в периоды между 2005 и 2015, 2015 и 2018 гг., были получены значения прироста в процентах по формуле

$$\% = (B - A)/A \cdot 100, \quad (3.1)$$

где A – исходное значение;

B – конечное значение.

Пространственное распределение величин прироста концентраций микроэлементов в донных отложениях Балаклавской бухты представлено на Рисунке 3.14.

Из Рисунка 3.14 (а, в, д), следует, что прирост концентрации меди, свинца и цинка в 2005–2015 гг. значительно ниже, чем в 2015–2018 г. В 2015–2018 гг. (Рисунок 3.14 б, г, е) картина кардинально меняется. По всей акватории Балаклавской бухты, за исключением северной части, можно выделить три участка, в которых для каждого из выбранных микроэлементов отмечается значительный прирост величин (Рисунок 3.14, б, г, е). Первый участок – западный берег северного бассейна. Для меди на этом участке отмечается прирост 100–150 %, для свинца – 430–1200 %, а для цинка – 30–90 %. Значительные увеличения концентрации некоторых элементов в 2018 г. (Таблица 3.4), очевидно, связаны с тем, что после августа 2018 г. для исследований стала доступна акватория, на которой находились маломерные суда (Рисунок 3.14 б, г, е).

Кроме этого, такой прирост концентраций микроэлементов, объясняется значительным накоплением пелито-алевритовой фракции ($< 0,05$ мм), доля которой в данном районе увеличилась с 2–19 % в 2005 г. до 84–87 % в 2018 г. Второй участок – юго-восточная часть северного бассейна. Для меди на этом участке отмечается прирост 150–440 %, для свинца – от 160 до 760 %, а цинка – от 10 до 50 %. Прирост на этом участке определяется совместным влиянием поступления ливневого стока, массовых стоянок маломерных судов и особенностей циркуляции вод, определяющей поступление и накопление в этом районе мелкозернистых отложений [Гуров и др., 2019]. Третий участок – северо-западная часть южного бассейна. Полученные результаты показывают, что величины прироста концентраций меди и цинка для периода 2015–2018 гг. меньше в сравнении с периодом 2005–2015. Для свинца, наоборот, отмечается

значительный прирост величин от 65 % в 2005–2015 (Рисунок 3.14 в) до 130–1150 % в 2015–2018 гг. (Рисунок 3.14 г).

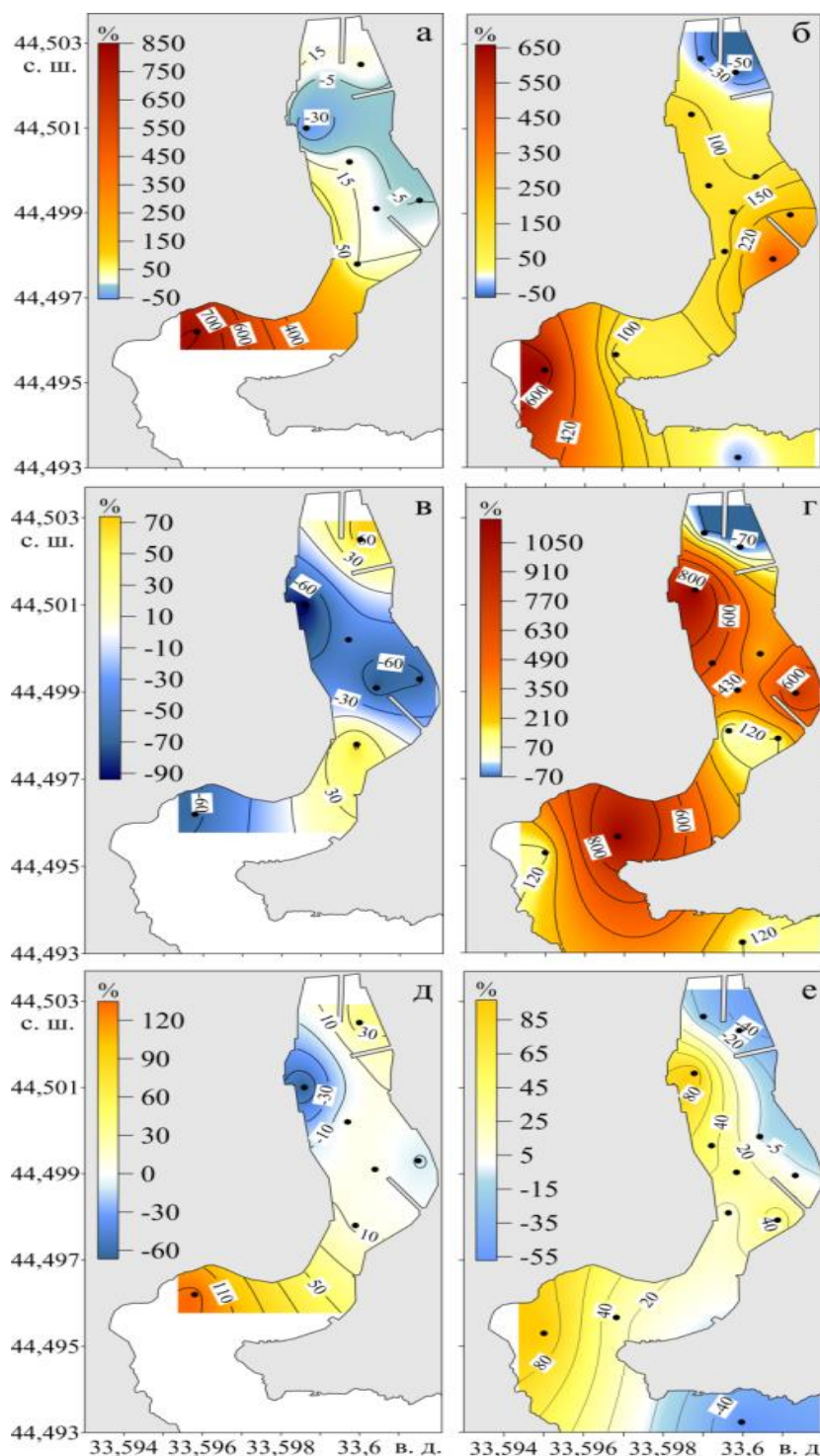


Рисунок 3.14 – Пространственное распределение величин прироста концентраций микроэлементов: а, б – меди; в, г – свинца; д, е – цинка в донных отложениях Балаклавской бухты в периоды: а, в, д – 2005–2015 гг. и б, г, е – 2015–2018 гг.

Основные источники поступления загрязняющих веществ в донные отложения этого участка – ливневый сток, расположенный в северной части южного бассейна, и коммунальный сток, расположенный на выходе из бухты. Сравнительный анализ пределов колебаний содержания некоторых микроэлементов в донных отложениях акваторий Севастопольского региона с затрудненным водообменом представлен в Таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Содержание некоторых микроэлементов в донных отложениях прибрежных акваторий Севастопольского региона

Элемент мг/кг	Район				Содержание в осадках шельфа [Емельянов и др., 2004, Митропольски й и др., 2004]
	Севастопольская бухта, 2008	Казачья бухта		Балаклавская бухта, 2005	
		2003	2015		
Cr	47–121	45–105	48–95	41–87	45–90
Co	5–39	9–24	9-39	2,5–20	14
Ni	20–63	5–47	13–35	15–43	42
Zn	47–579	16–171	7–176	29–359	48
Pb	1,4–500	20	9	28–504	-
As	7–105	7	17–208	2,5–98	36
Sr	113–617	598– 2152	462– 2677	117–1214	-

Примечание. В таблице представлен диапазон минимальных и максимальных концентраций

Из данных Таблицы 3.5 следует, что донные отложения Севастопольской бухты можно считать более загрязненными представленными микроэлементами, за исключением такого микроэлемента, как стронций, максимальные содержания которого отмечены в донных отложениях бухт Казачьей и Балаклавской.

3.5 Феодосийский залив

Предшествующие исследования в Феодосийском заливе по содержанию микроэлементов и органических веществ-ксенобиотиков, по-видимому, ограничиваются работами, которые проводились в 1985–1990 гг. Севастопольским отделением Государственного океанографического института (СО ГОИН) по программе Общегосударственной службы наблюдения и контроля окружающей среды (ОГСНК).

В условиях значительной антропогенной нагрузки на Феодосийский залив и с учетом того, что на его берегах расположена крупная курортная зона, исследования океанологических процессов, происходящих в заливе, являются актуальной задачей. На распределение исследуемых элементов и их накопление в донных осадках влияют условия формирования последних: гидродинамика акватории, физико-химические и биологические процессы, протекающие в водной толще и в донных отложениях, а также локализация источников загрязнения.

Пробы донных отложений были исследованы во время съемки Феодосийского залива в 2006 г. по сетке из 22 станций (Рисунок 3.15). Пробы были отобраны пробоотборником Петерсона. В Феодосийском заливе в верхнем слое осадков (0–5 см) выполнено определение As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn.

В исследуемых донных отложениях концентрация ряда микроэлементов была ниже предела обнаружения методом РФА, например Cu (< 20 мг/кг) и Pb (< 25 мг/кг), на всех станциях, кроме ст. 11, а As (< 20 мг/кг) – примерно на 50 % станций. Станция 11 расположена в акватории порта, и донные осадки на этой станции в значительной мере загрязнены не только свинцом (365 мг/кг), медью (112 мг/кг) и мышьяком (89 мг/кг), но и другими элементами, такими как хром и цинк.

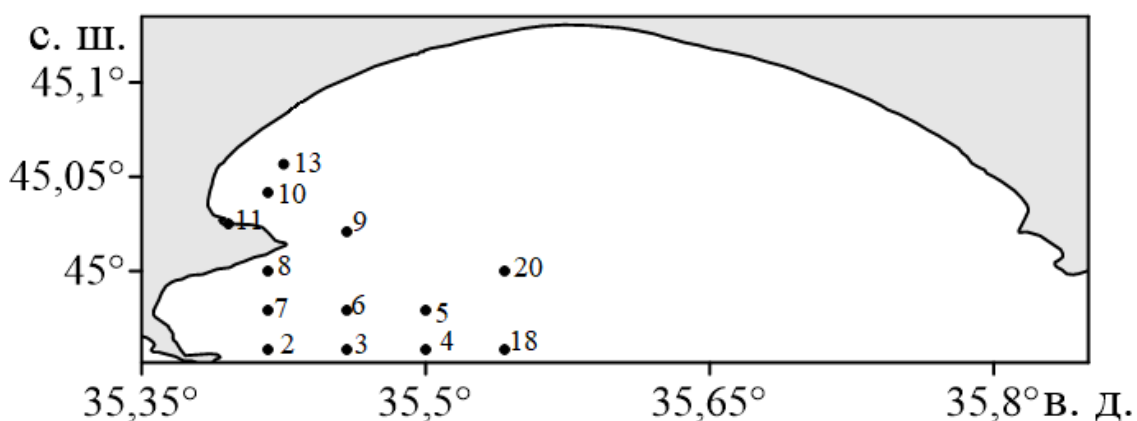


Рисунок 3.15 – Схема станций отбора проб поверхностного слоя (0–5 см) донных отложений Феодосийского залива

Свинец и медь были определены только в районе акватории Феодосийского порта. Содержание марганца было определено в районе м. Чауда. На остальных станциях значения данного элемента было ниже предела обнаружения метода РФА. Анализ пространственного распределения микроэлементов позволил выделить зоны их повышенного содержания (Рисунок 3.16).

Пределы изменений содержания хрома составляют от 87 до 123 мг/кг. Максимальные концентрации Cr выше фоновое значения. Максимальная концентрация As (86 мг/кг) определена в акватории порта, на остальных станциях содержание данного элемента было ниже предела обнаружения метода РФА. Минимальное содержание данного элемента составило 5,6 мг/кг. Максимальная концентрация Zn (412 мг/кг) была определена в акватории Феодосийского порта, что превышает ПДК для стран ЕС. Среднее содержание стронция в поверхностном слое донных отложений залива составило 201 мг/кг. Максимальное содержание V – 143 мг/кг. Максимальные значения данных элементов были определены на ст. 11, которая находилась в акватории порта.

Особенности пространственного распределения хрома, цинка, стронция, ванадия позволяют предположить, что феодосийская промышленно-коммунальная агломерация оказывает существенное влияние на содержание и распределение исследуемых загрязняющих веществ в донных осадках залива. Об

этом свидетельствует высокие концентрации хрома и цинка в донных отложениях не только на ст. 11, но и на ст. 13.

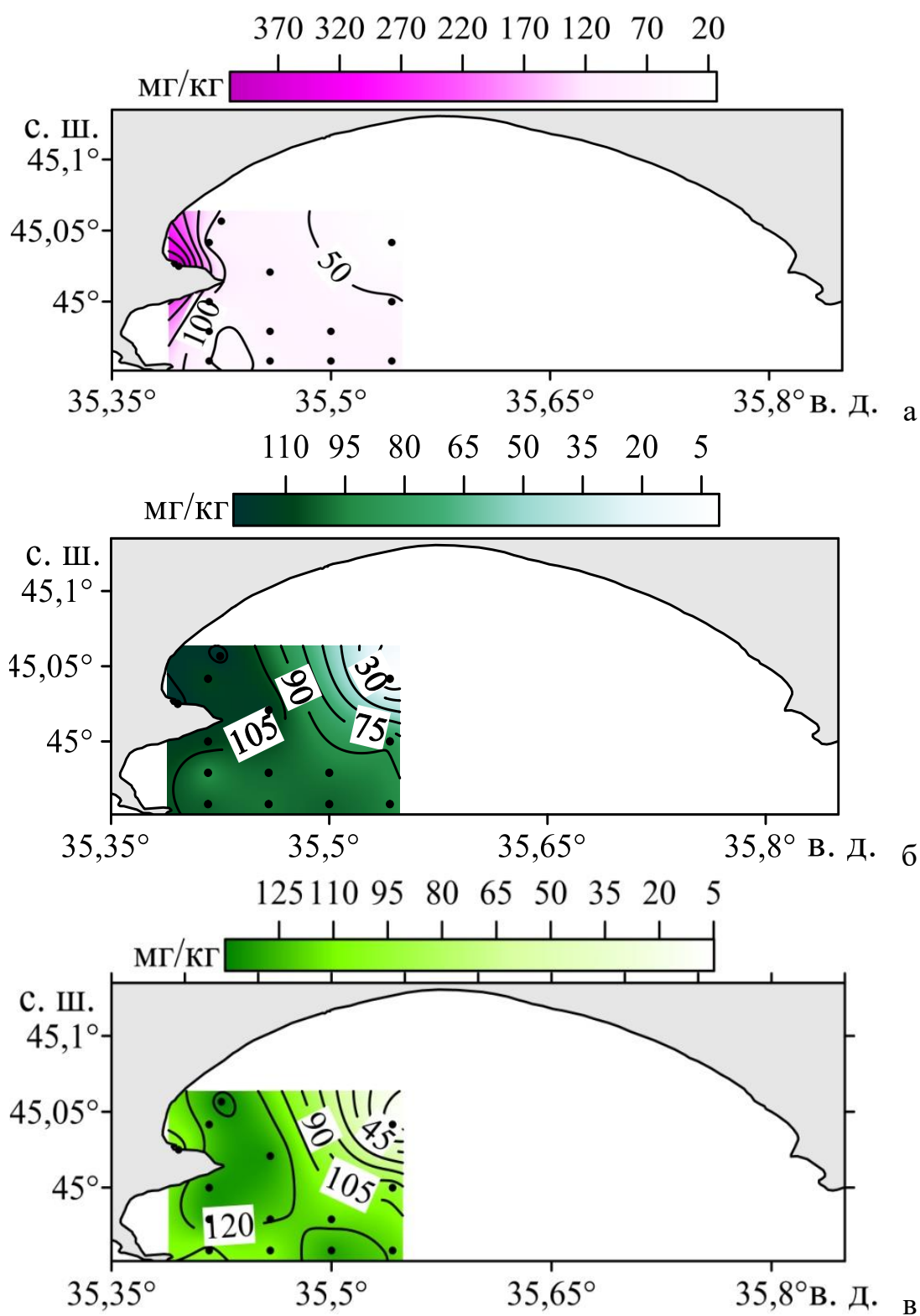


Рисунок 3.16 – Пространственное распределение цинка (а), хрома (б) и ванадия (в) в поверхностном слое (0–5 см) донных осадков Феодосийского залива

Пространственное распределение содержания мышьяка стронция, ванадия, хрома и цинка весьма неоднородно по площади исследуемой акватории и зависит от расположения и мощности источников загрязнения, а также географических и океанографических характеристик акватории. В значительной степени это относится к геохимическим свойствам донных отложений, которые закладываются при их формировании и определяют их способность к накоплению различных загрязняющих веществ, включая микроэлементы.

Оценка содержания микроэлементов в донных отложениях Феодосийского залива проводилась путем сравнения их с содержанием в поверхностном слое осадков шельфа Черного моря [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982]. Пространственное распределение содержания всех исследуемых микроэлементов весьма неоднородно по площади залива. Об этом свидетельствуют данные, о максимальных и минимальных концентрациях исследуемых элементов, представленные в таблице 3.6.

Максимальные значения концентраций элементов наблюдались на различных станциях. Видимо, это связано с физико-химическими свойствами и особенностями процессов адсорбции, седиментации и накопления различных элементов.

В то же время анализ особенностей пространственного распределения исследуемых микроэлементов позволил оценить основной источник загрязнения донных отложений исследуемой акватории в виде феодосийской промышленно-коммунальной агломерации, о чем свидетельствуют высокие концентрации микроэлементов в донных осадках не только на станции 11, но и на станции 13, с сопредельной акваторией с максимальной антропогенной нагрузкой.

Распределение содержания никеля и железа (Рисунок 3.17 а, б) однородно по всей исследуемой акватории Феодосийского залива, а мышьяка, цинка и хрома, (Рисунок 3.16 а, б) и стронция (Приложение А. Рисунок А. 4) – неоднородно, максимальные значения содержания данных микроэлементов были определены в районе Феодосийского порта (ст. 11 и 13). Исключение составили свинец и медь, содержание данных микроэлементов было определено только в районе акватории

феодосийского порта. Содержание марганца (0,1005%) было определено в районе мыса Чауда (Рисунок 1.4). На остальных станциях содержание данного элемента были ниже предела обнаружения метода РФА.

Таблица 3.6. – Среднее значение и пределы колебаний содержания микроэлементов в поверхностном слое (0–5 см) донных отложений Феодосийского залива

Элемент	Пределы колебаний		Среднее Значение	Содержание в осадках шельфа [Митропольский и др., 1982, Емельянов и др., 2004]
	минимум	максимум		
Fe ₂ O ₃ , %	3,38	6,509	4,68	5,08
TiO ₂ , %	0,55	0,845	0,7137	0,6-0,8
MnO, %	0,006	0,100	0,050	0,38
Cr, мг/кг	87	123	104	45–90
Co, мг/кг	12	37	22	14
Zn, мг/кг	50	412	82	48
Ni, мг/кг	33	54	43	42
Sr, мг/кг	150	387	201	-
As, мг/кг	-	86	5	36
V, мг/кг	95	143	120	90

Выполненные исследования позволили определить зоны повышенного содержания таких микроэлементов как цинк, хром, свинец, мышьяк, ванадий и медь (Рисунок А.4). По всей видимости, эти зоны находились под влиянием антропогенного воздействия. Результаты сравнения в данном исследовании показывают, что средние значения валовых концентраций исследуемых микроэлементов в донных отложениях Феодосийского залива не превышают геохимический фон [Емельянов и др., 2004].

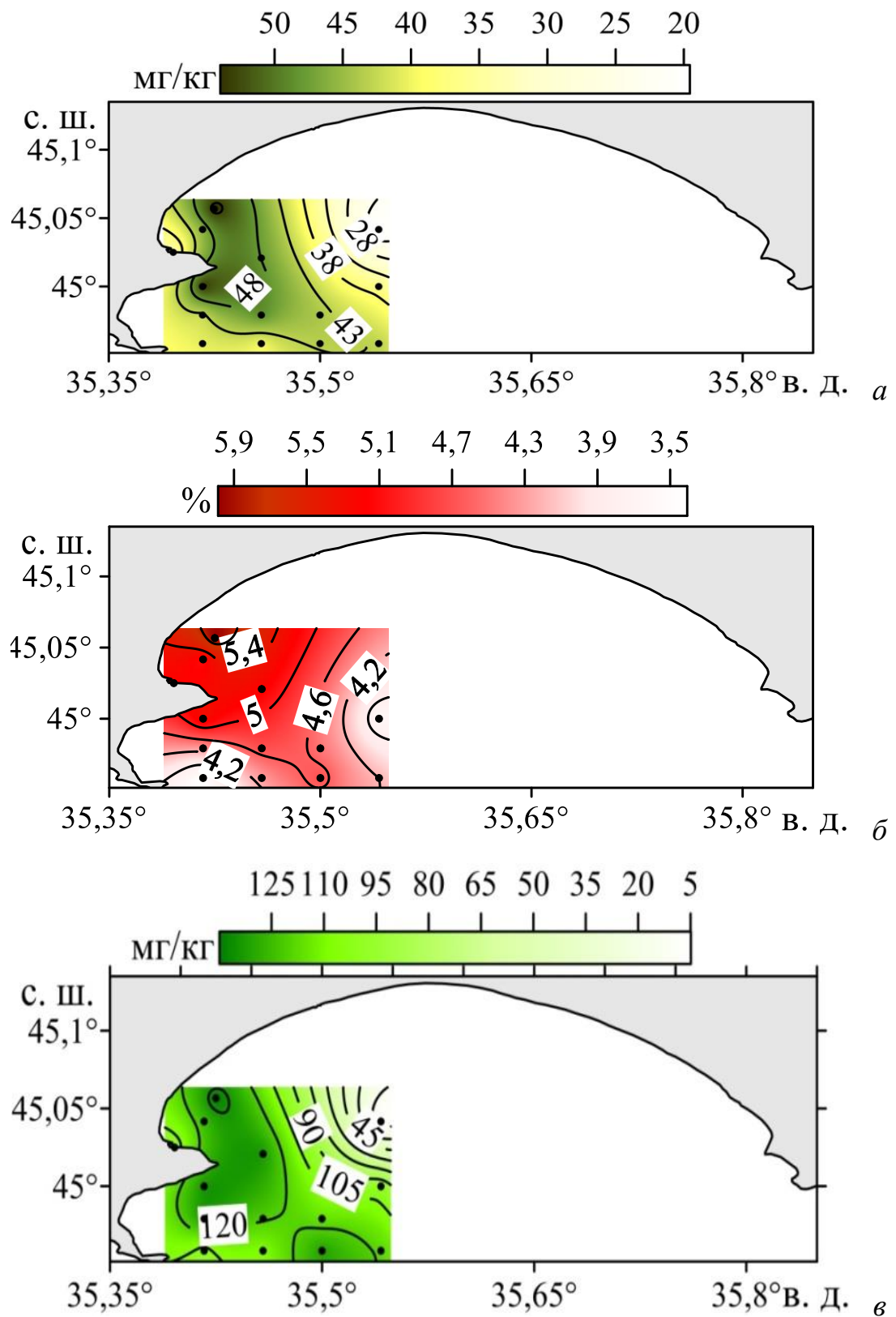


Рисунок 3.17 – Пространственное распределение никеля (а), железа (б), ванадия (в) в поверхностном слое (0–5 см) донных осадков Феодосийского залива

Результаты сравнения содержания микроэлементов в донных отложениях Феодосийского залива (Таблица 3.6) и бухт Севастопольского региона – Севастопольской, Казачьей и Балаклавской (Таблица 3.5) – показали, что содержание исследуемых элементов в донных отложениях Феодосийского залива значительно ниже, чем в вышеперечисленных бухтах.

В донных отложениях Феодосийского залива, как акватории с интенсивным водообменном пространственное распределение микроэлементов показало пониженные содержания некоторых исследуемых элементов за исключением акватории порта. Превышение геохимического фона в донных отложениях залива отмечено только для цинка и хрома.

3.6 Керченский пролив

Одним из основных факторов, определяющих перераспределение загрязняющих веществ в морской среде, является взмучивание и переосаждение поверхностного слоя донных осадков. В условиях Керченского пролива на оба этих процесса оказывает основное влияние динамика вод в проливе и на прилегающих участках Черного и Азовского морей. Динамика вод определяется течениями, направление которых меняется вплоть до противоположных в зависимости от преобладающего направления и скорости ветра [Коновалов и Котельянец 2012].

Пробы донных отложений были отобраны в декабре 2007 г. и в марте 2008 г. Положение станций отбора проб представлено на рисунке 3.18.

В результате выполненных исследований были выделены группы микроэлементов, различающиеся характером пространственного распределения. Первая группа включает цинк, хром, никель, ванадий, титан, железо, марганец. Пространственное распределение элементов данной группы характеризуется минимальными концентрациями вдоль осевой части Керченского пролива и повышенными концентрациями в прибрежной его части (Рисунок 3.19).

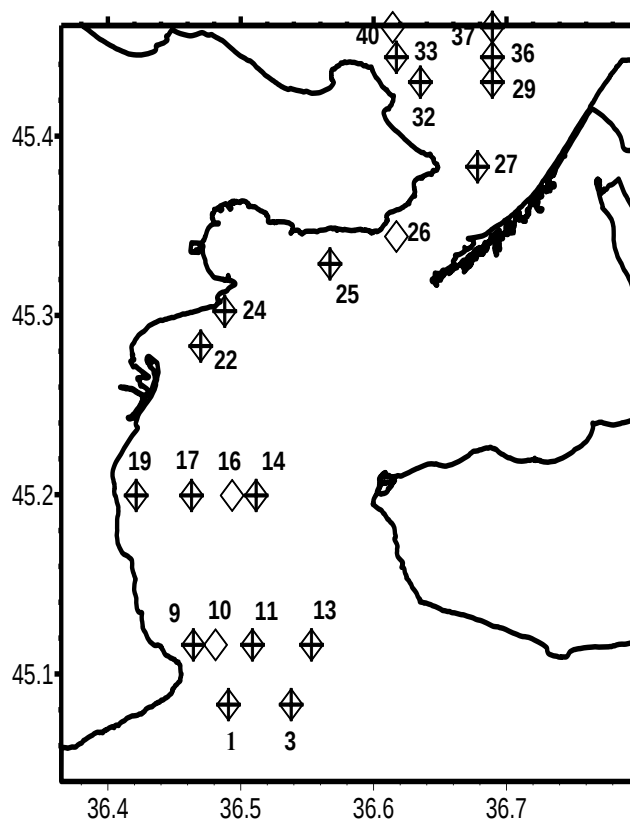


Рисунок 3.18 – Схема расположения станций отбора проб донных отложений в Керченском проливе (◇ – экспедиция 2007 г., декабрь;
+ – экспедиция 2008 г., март)

Вторая группа включает стронций. Пространственное распределение данного элемента имеет обратную зависимость: максимальные концентрации наблюдались вдоль осевой части пролива, а минимальные – ближе к береговой линии (Рисунок 3.20). Третья группа была представлена кобальтом и медью. Распределение этих элементов характеризовалось наличием локальных неоднородностей (Рисунок 3.21). При этом локальные максимумы наблюдались как в мористой части, так и в прибрежных районах пролива и районе его фарватера.

В качестве примера на Рисунке 3.19 показано распределение хрома и цинка. Наиболее характерная географическая особенность распределения микроэлементов является влияния доминирующих течений вдоль пролива. Как результат, наблюдаются значительные градиенты концентраций микроэлементов

на разрезах поперек Керченского пролива с максимальными концентрациями в центральной части пролива.

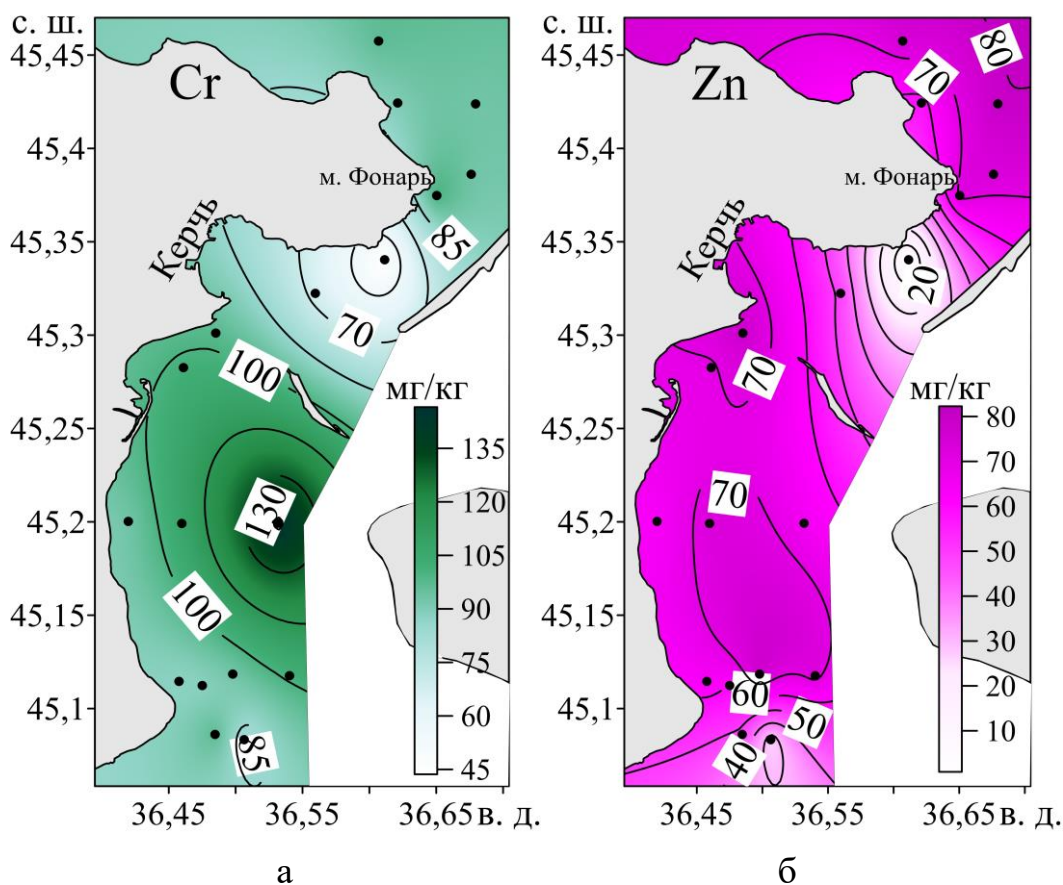


Рисунок 3.19 – Пространственное распределение хрома (а) и цинка (б) в донных отложениях Керченского пролива

Пространственное распределение Cr (Рисунок 3.19 а), Zn (Рисунок 3.19 б): максимальные концентрации обоих элементов наблюдаются в прибрежных донных осадках в северной части пролива. Их концентрации плавно убывают вдоль берега в южном направлении и резко убывают к осевой части пролива. Эти особенности в большей степени выражены для цинка, так что распределение хрома равномерно по площади пролива. Среднее содержание Cr 93 мг/кг, максимальное содержание 115 (ст. 29). Среднее содержание Zn 61 мг/кг, максимальная концентрация 95 мг/кг.

Концентрации микроэлементов в исследуемых донных осадках сравниваются либо с величинами их кларков, либо с фоновыми значениями для

изучаемых черноморских морских систем (Таблица 3.7) [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982].

Из данных, представленных в Таблице 3.7, видно, что даже средние концентрации хрома и цинка превышают фоновое содержание этих элементов в донных осадках. Средние значения остальных элементов ниже фоновых значений, однако максимальные концентрации всех элементов, за исключением титана и марганца, выше фоновых значений. Последнее указывает на наличие районов локального загрязнения.

Характер пространственного распределения никеля аналогичен распределению цинка, но неоднородности пространственного распределения выражены еще в большей степени. Среднее содержание никеля в поверхностном слое донных осадков Керченского пролива составило 29,14 мг/кг, максимальная концентрация 50 мг/кг была зафиксирована в северной прибрежной части пролива.

Пространственное распределение титана и железа также характеризуется минимальной концентрацией (0,2 %) вдоль осевой части пролива и повышенной концентрацией (0,78 %) – в прибрежной части. В отличие от цинка и хрома, уровень среднего и максимального содержания титана и железа близок к их естественному фоновому содержанию в донных осадках шельфа Черного моря (Таблица 3.7).

Пространственное распределение стронция (Рисунок 3.20) характеризуется максимальными значениями концентраций (1125 мг/кг) вдоль центральной осевой части Керченского пролива и уменьшением концентрации (161 мг/кг) в прибрежной части. Среднее содержание стронция в поверхностном слое донных осадков Керченского пролива составило 366,25 мг/кг, при этом максимальная величина превышает среднюю более чем на 200 % и составляет 1125 мг/кг.

В отличие от двух групп элементов, описанных выше, третья группа элементов (Co, Cu) характеризуется отсутствием выраженных систематических особенностей пространственного распределения и значительными превышениями максимальных концентраций над минимальными.

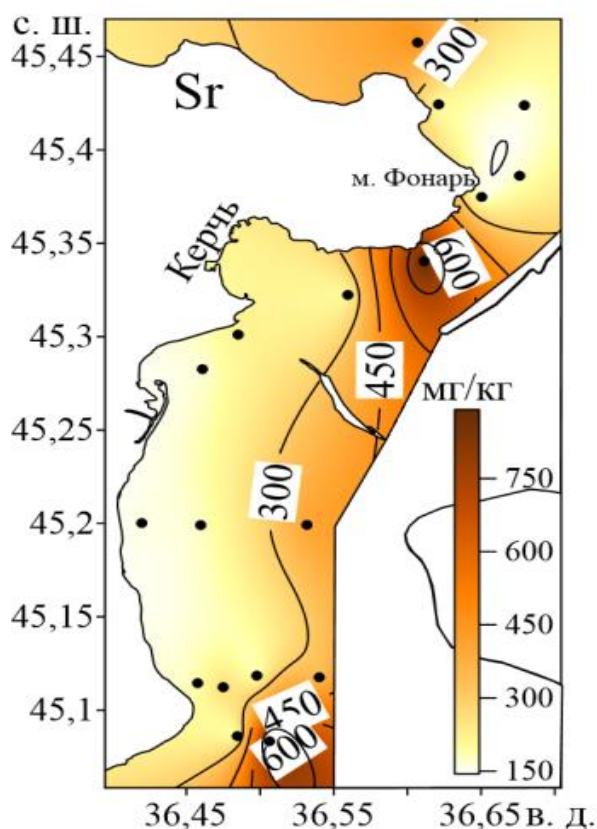


Рисунок 3.20 – Пространственное распределение стронция в донных отложениях Керченского пролива

Среднее содержание кобальта в донных осадках пролива (Рисунок 3.21) составило 14,47 мг/кг, максимальная концентрация 26,74 мг/кг, определена в северной части пролива. Максимальная концентрация кобальта почти в два раза превышает фоновое содержание этого элемента в донных осадках шельфа (Таблица 3.7), тогда как средняя концентрация близка к фоновому содержанию.

Максимальное содержание ванадия – (119 мг/кг) – было определено в районе Керченского порта (ст. 22), среднее же содержание данного элемента (84 мг/кг) не превышает фоновое содержание в донных осадках черноморского шельфа (Таблица 3.7).

Среднее содержание марганца в донных отложениях Керченского пролива составило 0,061 %, максимумы же данного микроэлемента 0,091 % были определены в предпроливной зоне Черного и Азовского морей. Концентрация данного элемента существенно меньше фоновых значений его содержания в

донных осадках Черного моря. Можно предположить, что низкое содержание марганца в донных осадках Керченского пролива является характерной географической особенностью данного района Черного моря.

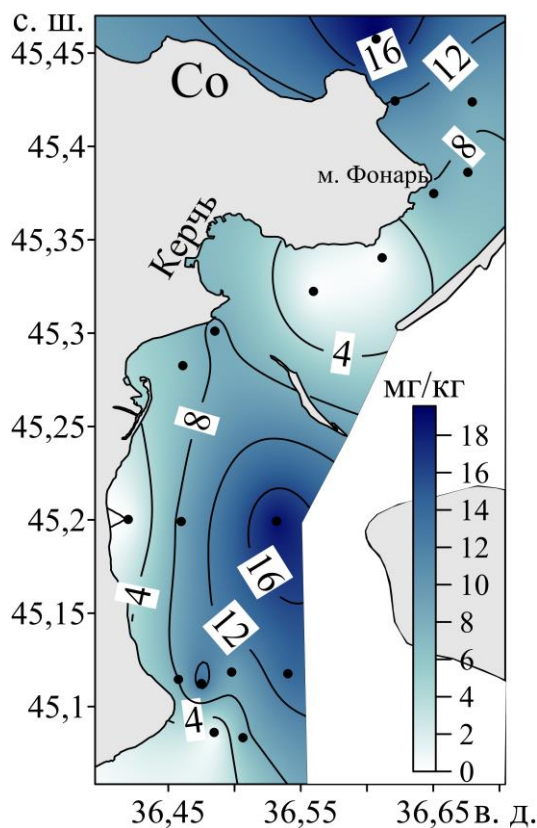


Рисунок 3.21 – Пространственное распределение кобальта в донных отложениях Керченского пролива

Следует также отметить, что в донных отложениях Керченского пролива концентрация ряда микроэлементов была ниже предела обнаружения методом РФА. Это относится к Cu (<20 мг/кг), Co (<10 мг/кг), Pb (<25 мг/кг) и на некоторых станциях As (<20 мг/кг). Содержание мышьяка было выше нижнего предела определения в 2007 г. только на ст. 15 (7,43 мг/кг) и 26 (9 мг/кг). Аналогичные результаты по содержанию мышьяка были получены в 2008 г.

Характер пространственного распределения микроэлементов обусловлен комплексом природных и техногенных факторов. В первую очередь особенности их распределения в донных осадках обусловлены наличием, характером распределения, мощностью и режимом функционирования источников

загрязнения, а также способностью природных систем ассимилировать, концентрировать или рассеивать загрязняющие вещества.

Для некоторых рассмотренных выше элементов (Cr, Zn) (Рисунок 3.19) характерны локальные участки с повышенным содержанием в прибрежных донных отложениях, которые расположены вблизи источников загрязнения (порты, причалы, береговые промышленные и городские комплексы). Еще одним характерным районом повышенного содержания микроэлементов является акватория морской свалки грунтов (дампинга), расположенной на шельфе Черного моря, прилегающем к Керченскому проливу.

Несмотря на повышенное содержание микроэлементов в донных отложениях района дампинга в предпроливной акватории Керченского пролива обусловленное ростом площади дампинга в 4 раза, концентрация свинца и меди была ниже геохимического фона [Котельянец, Коновалов, 2012]. В то же время содержание хрома и цинка в районах дампинга почти в два раза превышает их фоновое содержание.

Наличие вдольпроливных течений находит свое отражение в общем характере пространственного распределения элементов в донных отложениях пролива. Так, для большинства изученных микроэлементов характерно их распределение вдоль пролива с экстремальными величинами концентраций либо вдоль фарватера, либо у берега. Характер распределения исследуемых элементов в предпроливных районах определяется наличием источников загрязнения в районах свалок грунта и его переноса под влиянием преобладающих течений с интенсивными сгонно-нагонными процессами во время штормов.

Выполненные исследования позволили определить содержание As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn и проанализировать географические особенности их распределения в донных отложениях Керченского пролива. Показано, что пространственное распределение Zn, Cr, Ni, V, Ti, Fe, Mn указывает на источники берегового поступления загрязнения, а также на влияние динамики вод.

Таблица 3.7 – Среднее значение и пределы колебаний валового содержания микроэлементов в поверхностном слое (0–5 см) донных отложений Керченского пролива (декабрь 2007 и март 2008 гг.)

Элемент	Пределы колебаний		Среднее значение	Содержание в осадках шельфа [Митропольский, и др., 1982]
	минимум	максимум		
Fe ₂ O ₃ , %	1,2	6,05	3,78	5,08
TiO ₂ , %	0,2	0,78	0,63	0,6-0,8
MnO, %	0,060	0,091	0,061	0,38
Cr, мг/кг	43	115	93	45–90
Co, мг/кг	13	26	14	14
Zn, мг/кг	25	95	61	48
Ni, мг/кг	13	58	29	42
Sr, мг/кг	161	1125	366	-
V, мг/кг	40	119	83	90

Таким образом, анализ пространственного распределения исследуемых микроэлементов позволил выделить зоны их повышенного содержания. При этом вне зависимости от гидродинамического режима во всех исследуемых акваториях наблюдаются повышенные концентрации, в частности:

- в Севастопольской бухте: стронций, мышьяк, цинк, хром, никель, свинец, ванадий и железо;
- Казачьей бухте: хром, кобальт, никель, цинк, свинец, мышьяк и стронций;
- Балаклавской бухте: свинец, хром, цинк, медь и мышьяк;
- Феодосийском заливе: цинк, хром, свинец, мышьяк и медь;
- Керченском проливе: кобальт, никель, цинк, хром, мышьяк, ванадий.

Среднее содержание микроэлементов в донных отложениях Феодосийского залива значительно ниже, чем в Севастопольской и Балаклавской бухтах, а также в Керченском проливе.

Анализ пространственного распределения микроэлементов в донных отложениях мелководных акваторий Крыма показал, что превышение геохимического фона [Митропольский и др. 1981, Емельянов и др., 2004] наблюдается по всем акваториям Севастопольского региона с затрудненным водообменом (Таблица 3.5). Для акваторий с интенсивным водообменом на примере Феодосийского залива и Керченского пролива превышение геохимического фона не наблюдается (Таблица 3.8), за исключением таких элементов как Zn, Ni, Cr (Таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Уровни превышения геохимического фона для исследуемых микроэлементов в донных отложениях Феодосийского залива и Керченского пролива

	Zn, мг/кг min-max	Ni, мг/кг min-max	Cr, мг/кг min-max
Феодосийский залив	50-412	25-54	87-124
Керченский пролив	25-80	10-50	43-147
Среднее содержание в донных отложениях шельфа Черного моря [Митропольский и др., 1981; Емельянов и др., 2004]	48	42	45

Выводы к разделу 3

В третьем разделе работы представлены результаты особенностей пространственной изменчивости полей концентраций исследуемых микроэлементов (As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn) в донных отложениях прибрежных акваторий Крыма с затрудненным водообменом (бухты Севастопольского региона), интенсивным водообменом (Феодосийский залив, Керченский пролив).

В донных отложениях Севастопольской бухты, как акватории с затрудненным водообменом, выделены участки с превышением геохимического фона для микроэлементов (Cr, Ni, Zn, Pb, As, Sr, V, Fe).

В донных отложениях Казачьей бухты по особенностям пространственного распределения микроэлементов (Cr, Co, Ni, Zn, Pb, As, Sr) обнаружено превышение их геохимического фона в результате антропогенного воздействия, связанного с расширением селитебной зоны и рекреационной активности на побережье.

В Балаклавской бухте анализ пространственного распределения микроэлементов позволил оценить содержание (Zn, Ni, Cr, Pb, As, Sr) в донных отложениях, превышающее геохимический фон, в результате влияния стока р. Балаклавки и городских неочищенных стоков. Определены зоны максимальных концентраций микроэлементов по акватории бухты. Максимальные концентрации Fe, Cr, Cu, Pb и Zn отмечаются в кутовой северо-восточной части бухты, а также в южной части бухты. Mn и V накапливаются у западного берега северной части бухты. Повышенное содержание Co и Ni наблюдается у восточного берега в центральной части бухты, а Sr – в донных отложениях южной части бухты и на выходе из нее.

В Феодосийском заливе – акватории с интенсивным водообменом – пространственное распределение микроэлементов показало пониженные содержания некоторых исследуемых элементов, за исключением акватории порта, превышение геохимического фона в донных отложениях наблюдается только для Zn, Ni, Cr.

Результаты сравнения содержания микроэлементов в донных отложениях Феодосийского залива и бухт Севастопольского региона: Севастопольской, Казачьей и Балаклавской – показали, что содержание исследуемых микроэлементов в донных отложениях Феодосийского залива значительно ниже, чем в вышеперечисленных бухтах.

Для донных отложений акватории Керченского пролива установлены различия в пространственном распределении микроэлементов для осевой части

пролива и его прибрежной зоны: минимальные концентрации вдоль осевой части, за исключение районов судоходных магистралей и зон дампинга грунтов, и повышенные – в прибрежной части Керченского пролива. Показано, что в донных отложениях Керченского пролива превышение геохимического фона наблюдается только для Zn, Ni, Cr.

Причины, объясняющие такое поведение микроэлементов (Zn, Ni, Cr), очевидно, связаны с геохимическими характеристиками донных отложений исследуемых акваторий и со свойствами самих микроэлементов.

На основе анализа общих особенностей пространственного распределения исследуемых микроэлементов по локализации повышенных концентраций выделены определенные группы, четко определяемые на представленных в работе картах.

Результаты исследований, представленные в третьем разделе работы, опубликованы в [Котельянец, Коновалов, 2008; Котельянец, Коновалов, 2012; Овсяный, Котельянец, 2010; Овсяный и др., 2015; Тихонова, Котельянец, Гуров, 2019; Котельянец и др., 2019; Котельянец, Гуров, 2020; Котельянец, 2020].

РАЗДЕЛ 4 ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИБРЕЖНЫХ АКВАТОРИЙ КРЫМА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС НАКОПЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

4.1 Влияние геохимических характеристик донных отложений мелководных акваторий с затрудненным водообменном на примере бухт Севастопольского региона

В настоящем разделе исследовано влияние гранулометрического состава осадков, содержания органического углерода и карбоната кальция на особенности пространственного распределения микроэлементов в донных отложениях исследуемых акваторий путем расчета коэффициентов корреляции между перечисленными геохимическими характеристиками и содержанием изучаемых микроэлементов.

Изучение гранулометрического состава – важная научная задача, имеющая целью определение различного отклика компонентов донных осадков на гидродинамическое воздействие, их взмучивание, перемещение и переотложение, что дает возможность в дальнейшем исследовать влияние различных метеорологических и океанологических характеристик на экосистему. Детальные исследования особенностей распределения гранулометрического состава донных отложений в плане его влияния на процесс накопления микроэлементов для акваторий, представленных в данной диссертационной работе, не проводились.

Вещественный состав морских донных отложений, являющихся своеобразным депо аккумуляции различных минеральных и органических соединений, отражает картину длительного антропогенного воздействия на гидроэкосистемы, а также на их водосборные площади [Dauvalter, 2011].

В данном разделе рассмотрены осадкообразующие геохимические компоненты донных отложений, их гранулометрический состав для оценки процессов накопления исследуемых микроэлементов (As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn) в прибрежных акваториях Крыма на основе анализа

экспериментальных данных, полученных по результатам экспедиционных исследований при личном участии автора в 12 экспедициях с 2003–2018 гг. в акваториях Севастопольской, Казачьей, Балаклавской бухт, а также Феодосийского залива и Керченского пролива.

Антропогенное воздействие на прибрежно-морскую экосистему сопровождается накоплением органических веществ в донных отложениях, нарушением устойчивого развития процессов самоочищения морской среды и аккумулярованием загрязняющих веществ, в том числе тяжелых металлов в их толще. Это способствует образованию устойчивых техногенных аномалий с формированием ареалов экологического риска для бентосных сообществ и вероятно, вторичного загрязнения водной акватории. Проблема влияния избыточного накопления органических веществ, микроэлементов на морские организмы становится все более актуальной в связи со значительным возрастанием концентраций этих элементов в донных отложениях и их воздействием на биологические объекты.

Прибрежные акватории Крыма относятся к числу урбанизированных, оказывающих на морскую среду комплексное воздействие в результате поступления в прибрежные районы смешанного органического загрязнения – органического вещества антропогенного хозяйственно-бытового происхождения и стойких органических соединений природного происхождения.

Содержание органического вещества как фактор, определяющий протекание биогеохимических процессов и влияющий на изменение окислительно-восстановительных условий, определяет содержание и перераспределение различных загрязняющих веществ, включая микроэлементы, избыточное накопление которых в морской среде приводит к изменению структурных характеристик макробентоса – сокращению и изменению биоразнообразия видов [Миронов и др., 2018; Орехова, 2022].

Гранулометрический состав донных осадков является физической характеристикой, которая определяет способность сорбировать либо при определенных условиях десорбировать различные загрязняющие вещества. При

этом максимальное накопление этих веществ характерно для илистых грунтов, минимальное – для песчаных. Естественно, что вторичное загрязнение водной среды от песчаных грунтов значительно меньше, чем от илистых [Емельянов и др., 2004].

Высокий уровень антропогенного воздействия на исследуемые районы прибрежных зон крымского шельфа приводит к разной степени накопления органического вещества в морской среде. Наиболее высокие значения накопления характерны для акваторий с затрудненным водообменом и длительной антропогенной нагрузкой, например, бухты Севастопольского региона (Севастопольская, Казачья, Балаклавская), хотя наблюдения последних лет свидетельствуют об избытке органического вещества и в некоторых открытых акваториях (например, Керченский пролив) [Овсяный и др., 2015].

Согласно опубликованным данным [Forstner, 1987; Слуковский, 2014], в донных осадках основные фазы-носители микроэлементов – тонкодисперсные минеральные частицы и органическое вещество – образуют целостную систему, что ведет к единству уровней корреляционных связей валовых концентраций исследуемых элементов с гранулометрическим составом и органическим веществом донных отложений.

В большинстве литературных источников, связанных с анализом содержания микроэлементов в природных объектах, принято построение матриц парных корреляций с целью выявления отсутствия или наличия корреляций между содержаниями элементов в донных отложениях и основных осадкообразующих компонентов. В настоящей работе построение матриц парных корреляций осуществлялось при использовании программы Statistika 6.0. [Игнатьева и др., 2005; Шибеева, 2014; Слуковский, 2017, 2021, Даутвальтер, 2020] (более подробно о методике построения матриц парных корреляций см. раздел 2).

4.2 Геохимические характеристики донных отложений Севастопольской бухты

Согласно исследованиям, проведенным авторами [Овсяный и др., 2003; Романов и др., 2007; Орехова, Коновалов, 2009], донные отложения Севастопольской бухты представлены в основном мелкодисперсной илистой фракцией, песчаными алеврито-пелитами и заиленными ракушняками. Черты пространственного распределения фракционного состава осадков Севастопольской бухты связаны с особенностями паводкового характера реки Черной, обуславливающего качественную и пространственную неоднородность поступающего в бухту терригенного материала. Накопление крупнозернистого материала в кутовой части определяется лавинной седиментацией. В центральной части скорости потока ослабевают, что приводит к выпадению мелкодисперсных фракций. Крупный материал на выходе из бухты и вдоль береговой полосы накапливается в результате абразионной деятельности [Овсяный и др., 2003].

По данным трехкомпонентной диаграммы, в донных осадках Севастопольской бухты преобладают алеврито-пелитовые осадки (Рисунок 4.1).

Гранулометрический состав донных осадков бухты, отобранных в 2016 г., показал изменения по сравнению с данными 2006 и 2008 гг. Изменения коснулись как особенностей пространственного распределения содержания отдельных фракций, так и их количественных характеристик. Отмечено, что за последнее время доля илистой фракции в поверхностном слое (0–5 см) донных отложений бухты возросла в среднем в 1,5 раза с 60,5 % в 2006 г. до 83,4 % в 2016 г.

Столь значительное увеличение илистого материала в первую очередь объясняется совместным расположением в бухте канализационных и ливневых стоков и ее изолированностью от интенсивного ветро-волнового воздействия. [Gurov, Kotelyanets, 2018]. Пространственное распределение илистой фракции донных отложений Севастопольской бухты исследовалось в 2006, в 2008 и 2016 гг. Результаты представлены на Рисунке 4.2.

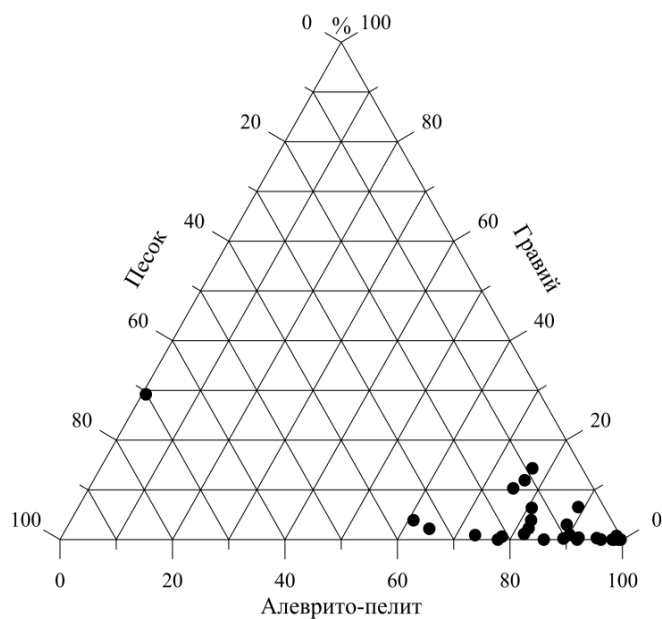


Рисунок 4.1 – Трехкомпонентная диаграмма гранулометрического состава поверхностного слоя (0–5 см) донных отложений Севастопольской бухты

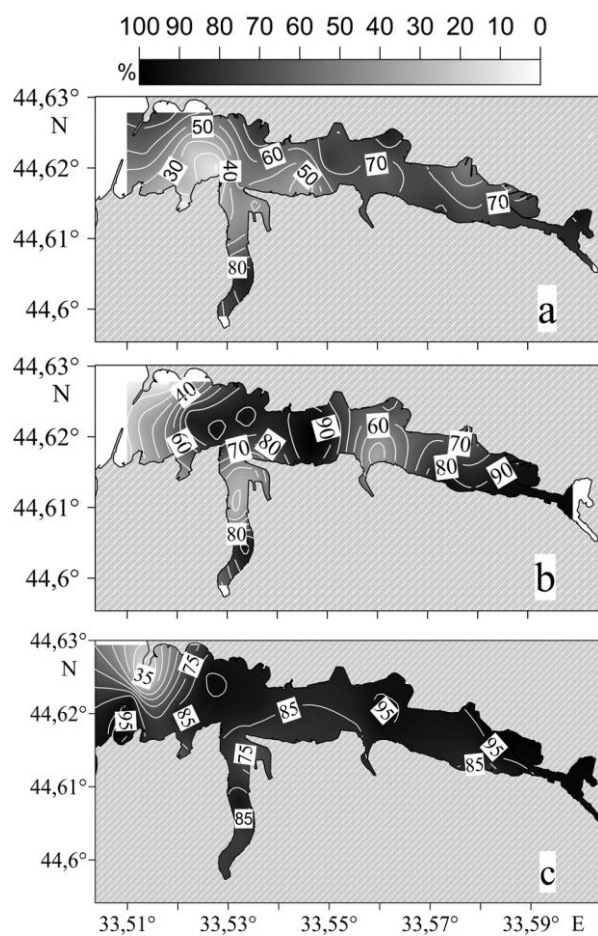


Рисунок 4.2 – Пространственное распределение илистой фракции в донных отложениях Севастопольской бухты: 2006 (a); 2008 (b); 2016 (c) гг.

[Gurov, Kotelyanets, 2018]

Для выявления связей содержания микроэлементов в донных осадках Севастопольской бухты с геохимическими характеристиками осадков были рассчитаны коэффициенты корреляции содержания исследуемых микроэлементов с содержанием илистой фракции, органического углерода и карбоната кальция. Полученные результаты корреляционного анализа по органическому углероду и карбонату кальция отображены на Рисунке 4.3 а, б.

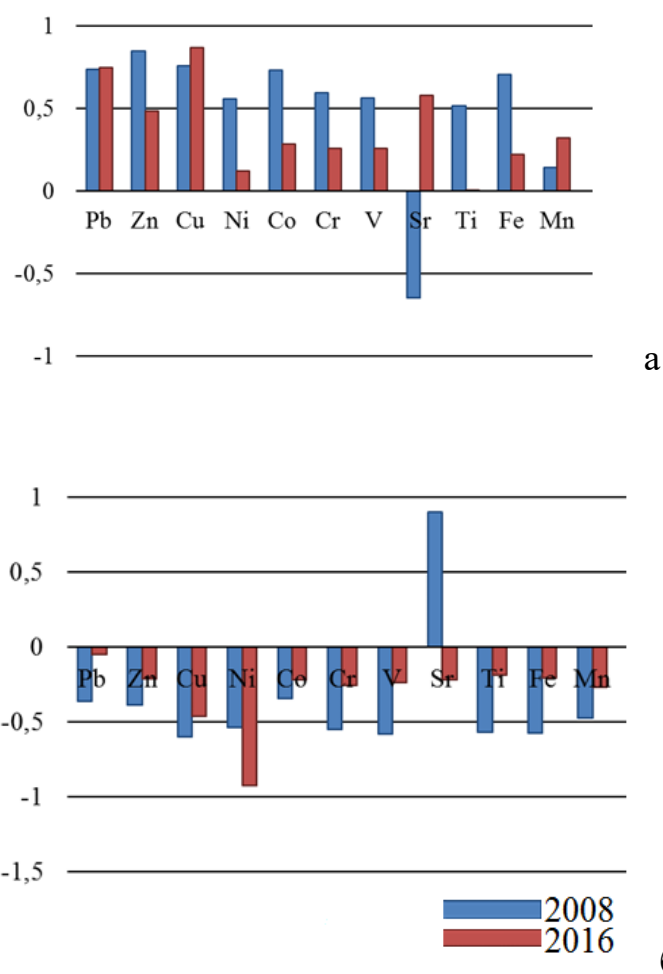


Рисунок 4.3 – Коэффициенты корреляции геохимических характеристик: содержания C_{org} (а); $CaCO_3$ (б) – в донных отложениях Севастопольской бухты с содержанием в них микроэлементов

Наблюдаемое на рисунке 4.3 различие в распределении микроэлементов в 2008 и 2016 гг. связано с изменением пространственного распределения илистой фракции в эти годы (см. Рисунок 4.2).

Проведение корреляционного анализа позволило выделить несколько значимых соответствий: показано, что в пробах 2008 г. для всех элементов, кроме стронция, отмечаются высокие корреляционные связи с распределением мелкодисперсного илистого материала и содержанием органического углерода (Таблица 4.1.) В пробах, отобранных в 2016 г., для всех исследуемых микроэлементов положительная корреляция отмечается с содержанием органического углерода (Рисунок 4.3 а).

По результатам корреляционного анализа было показано, что в акватории Севастопольской бухты распределение повышенных концентраций Zn, Cu, Ni, Cr, Fe связано с распространением донных осадков с повышенным содержанием органического углерода как в 2008, так и в 2016 г (Рисунок 4.3 а).

Особенности пространственного распределения микроэлементов и коэффициенты корреляции их содержания с содержанием неорганического карбонатного углерода позволили выделить ряд элементов Ni, Co, Cr, V, Ti, Fe, Mn, содержание которых находится в обратной зависимости от содержания карбоната кальция, т. е. более высокие концентрации микроэлементов наблюдаются при пониженном содержании карбоната кальция. Содержание Pb, Zn, Cu, As не проявляет положительной корреляционной зависимости с содержанием карбоната кальция, за исключением Sr (коэффициент корреляции – 0,9) (Рисунок 4.3 б).

Авторы работы [Романов и др., 2007] предполагают, что стронций, будучи двухвалентным металлом с ионным радиусом, близким к ионному радиусу кальция, может замещать его в кристаллической решетке карбонатов.

Согласно данным [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982] для тонкодисперсных осадков характерно повышенное содержание органического углерода, что подтверждается нашими данными (Рисунок 4.3). Площадь и доля осадков с высоким содержанием органического углерода в Севастопольской бухте больше, чем в бухте Казачьей (смотри подраздел 4.1.2). При этом, согласно [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982], эта фракция метастабильна и физически более подвижна, по сравнению с карбонатными минералами; при

изменении гидродинамических условий она может переходить в виде взвеси в воду, являясь источником вторичного загрязнения акватории. Кроме того, повышенные концентрации органического углерода приводят к понижению содержания неорганического углерода и водородного показателя и, как следствие, к изменению окислительно-восстановительного потенциала, что способствует высвобождению микроэлементов из донных осадков в водную среду.

На рисунке 4.4 представлено пространственное распределение CaCO_3 , $\text{C}_{\text{орг}}$ илистой фракции и некоторых элементов (Zn, Sr, Ni) в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты. Из рисунка 4.4 (в) следует, что в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты доля осадков, богатых карбонатами, ничтожно мала. Области с высокими концентрациями карбонатов совпадают с зонами, характеризующимися понижением содержания илистой фракции и органического углерода в донных отложениях.

В Севастопольской бухте тонкодисперсные осадки, характеризующиеся высокой сорбционной способностью, контролируют распределение таких элементов, как Ni (Рисунок 4.4 е), Co, Ti, Fe, Mn. Распределение повышенных концентраций Zn (Рисунок 4.4 б), Pb, Cu (Рисунок А.1) в Севастопольской бухте регулируется повышенным содержанием органического углерода (Рисунок 4.4.а) в донных осадках. Это связано с тем, что большинство из изучаемых микроэлементов способны образовывать металлоорганические соединения, например, соли гуминовых кислот. Кроме того, донные отложения, обогащенные органическим углеродом, обводненные и мелкодисперсные [Романов и др., 2007], следовательно, обладают высокой сорбционной емкостью.

Анализируя вышесказанное можно предположить, что здесь проявилась представленная в работах [Forstner ,1987; Слуковский, 2014] точка зрения о том, что «основные фазы-носители тяжелых металлов – тонкодисперсные минеральные частицы и органическое вещество образуют целостную систему, что ведет к единству уровней корреляционных связей валовых концентраций исследуемых микроэлементов с гранулометрическим составом и органическим веществом донных отложений». Значения коэффициентов корреляции

содержания отдельных микроэлементов с геохимическими показателями донных отложений Севастопольской бухты представлены в Таблице 4.1.

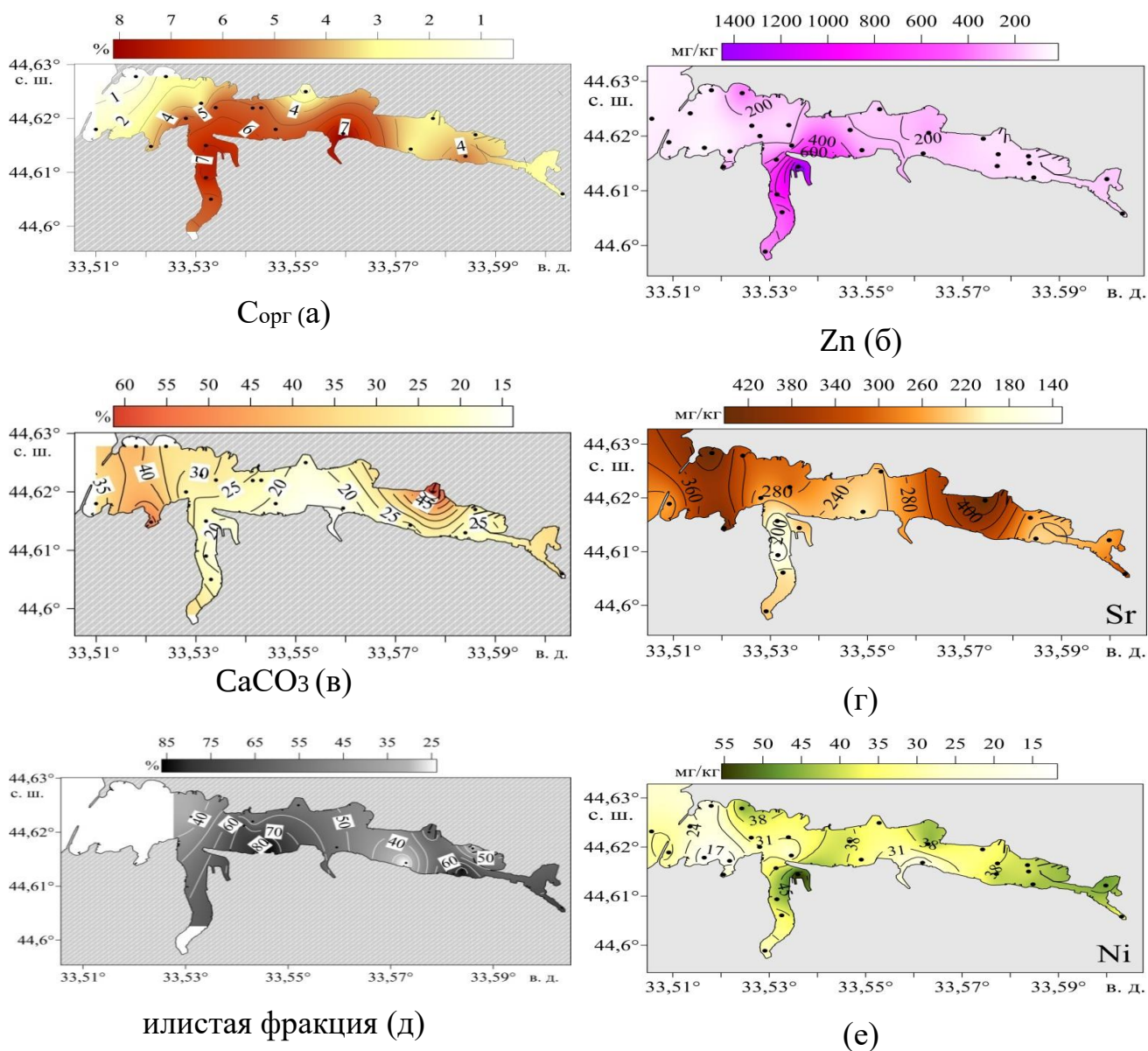


Рисунок 4.4 – Распределение органического углерода (а), цинка (б), карбоната кальция (в) стронция (г), гранулометрического состава донных отложений размер фракции % (д), никеля (е), в Севастопольской бухте

Как следует из данных Таблицы 4.1, для донных отложений Севастопольской бухты такое равенство значений коэффициента корреляции с $C_{орг}$ и илистой фракцией наблюдается только у Fe и Co по данным 2008 г.

Таблица 4.1 – Коэффициенты корреляции содержания микроэлементов с геохимическими характеристиками донных отложений Севастопольской бухты

Элементы	Геохимические характеристики донных отложений			
	C _{орг}	CaCO ₃	Илистая фракция	Элементы с низким значением корреляции
Zn, Cu, Pb, Co, Fe	0,8	-	-	Cr, Ni, V, Ti, As
Sr	-	0,8	-	-
Ni, Fe, Ti	-	-	0,7–0,8	Pb, Zn, Cu, Co, Cr, Mn, V

Кажущиеся противоречия в данных, представленных на Рисунке 4.3 и Таблице 4.1, связаны с существенными изменениями гранулометрического состава донных отложений в Севастопольской бухте по данным 2008 и 2016 гг. (см. Рисунок 4.2). В Севастопольской бухте доля осадков, богатых карбонатами, ничтожно мала. Площади зон высоких концентраций карбонатов совпадают с площадями зон, характеризующихся понижением содержания илистой фракции и органического углерода в донных отложениях.

Содержание Sr связано с распределением карбоната кальция в донных отложениях Севастопольской бухты с высоким значением коэффициента корреляции (Рисунок 4.4 в, г, и Таблица 4.1).

Донные отложения Севастопольской бухты представлены в основном мелкодисперсной илистой фракцией, песчаными алеврито-пелитами и заиленными ракушнями. Однако в настоящее время отмечено некоторое заиление морских осадков. Так, если ранее максимальные величины содержания алеврито-пелитового материала отмечались в кутовых частях бухты, то в настоящее время площади распространения мелкодисперсных илов перекрывают

всю центральную, восточную и южную части бухты (Рисунок 4.2 в и Рисунок 4.4 д). Выявленный факт может способствовать большему накоплению различного рода веществ, в том числе загрязняющих, так как более мелкодисперсные илы обладают большей аккумулятивной способностью, чем отложения более крупных фракций.

Проведенный для некоторых микроэлементов анализ корреляции между концентрацией исследуемых микроэлементов и содержанием илистой фракции показал (Таблица 4.1), что, по данным 2008 г., для всех элементов, кроме Sr, отмечалась положительная корреляционная связь с распределением мелкодисперсного илистого материала и содержанием органического углерода (коэффициент корреляции от 0,2 до 0,8 и от 0,5 до 0,8 соответственно). Для карбоната кальция отмечены отрицательные связи ($r = -0,4$), за исключением Sr ($r = 0,9$). В настоящее время, по данным 2016 г. (см. Рисунок 4.3), положительная корреляция отмечается с содержанием органического углерода для Pb, Zn, Cu ($r = 0,5-0,8$).

4.3 Геохимические характеристики донных отложений Казачьей бухты

Исследования показали, что донные отложения бухты Казачьей представлены в основном заиленными песками, галькой, заиленными ракушечниками и алевроито-пелитовыми песками. Такие крупнозернистые осадки характеризуются хорошей промываемостью и малой сорбционной емкостью загрязняющих веществ [Бондарева, Мильчакова 2002], они занимают значительную часть площади и представлены в основном крупной, местами заиленной ракушей.

Распределение органического углерода и карбоната кальция в донных отложениях бухты показывает (Рисунок 4.5); что содержание карбоната кальция уменьшается, а органического углерода возрастает в донных отложениях в районе выхода из бухты и в центральной её части. Повышенное содержание органического углерода приводит к уменьшению окислительно-

восстановительного потенциала. В крупнозернистых осадках с окислительными условиями среды содержание $C_{орг}$ понижается. Максимальное содержание $C_{орг}$ обнаружено на станциях с повышенным содержанием алеврито-пелитовой фракции. По данным [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982; Gurova et al., 2022], процент $C_{орг}$ в донных отложениях Черного моря составляет в среднем 2 % и более. Поэтому более высокие значения $C_{орг}$ в исследуемых пробах позволяют предположить о влиянии антропогенных факторов на формирование запаса органического углерода в осадках бухты.

В крупнозернистых осадках с окислительными условиями среды содержание $C_{орг}$ понижается. Максимальное содержание $C_{орг}$ было определено на станциях с повышенным содержанием алеврито-пелитовой фракции. Высокие значения $C_{орг}$ относительно типичных для подобных по геохимическим параметрам осадков (до 1–2 %) свидетельствуют об их антропогенном происхождении.

Зоны с высокими концентрациями карбонатов совпадают с зонами, характеризующимися пониженным содержанием илистой фракции и органического углерода в донных отложениях (Рисунок 4.5).

В пробах донных отложений бухты Казачьей, отобранных в 2015 г., отмечено резкое изменение органолептических свойств морского грунта, а именно: нехарактерный запах и большое количество перегнившей органики. Данный факт вызвал интерес к более детальному исследованию, как гранулометрического состава, так и геохимических характеристик. Ранее [Игнатьева и др., 2005] донные осадки б. Казачьей были представлены в основном мелкодисперсными илистыми фракциями. Тонкодисперсные осадки, характеризующиеся высокой сорбционной способностью, определяют распределение таких микроэлементов, как Ni, Co, Cu, Cr, Ti, Fe, Mn в бухте Казачьей.

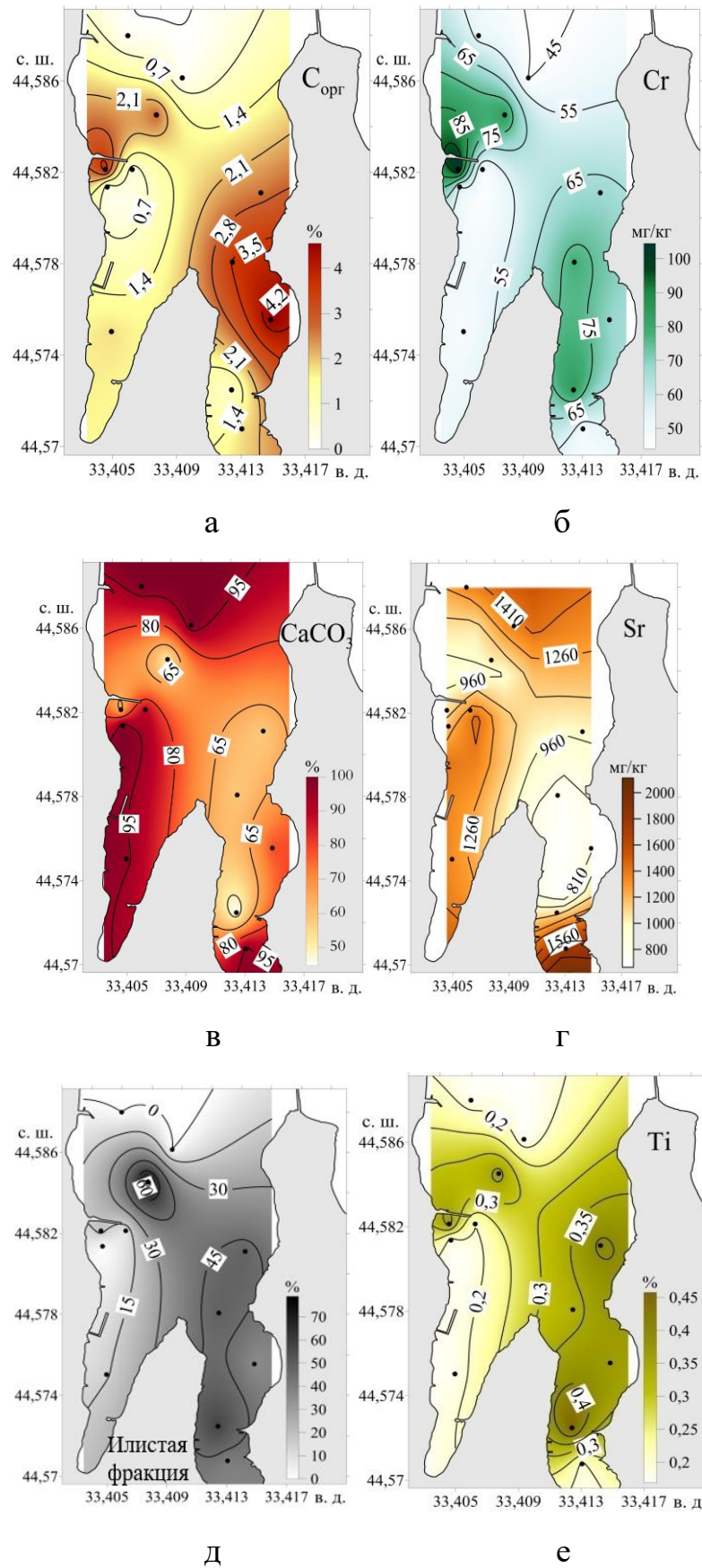


Рисунок 4.5 – Содержание органического углерода (а), хрома (б), карбоната кальция (в), стронция (г), илистой фракции (д), титана (е) в донных отложениях бухты Казачьей (2003 г.)

Отличительной особенностью эволюции гранулометрического состава донных отложений акватории за последние десятилетие является накопление илистых фракций в кутовой части (Рисунок 4.6). Здесь в настоящее время содержание мелкозернистого материала достигает максимальных значений (60–63 %). В центральной части бухты донные осадки представлены песчаными илами с включениями раковин и раковинного детрита (Рисунок 4.5), а отложения северного бассейна – песками.

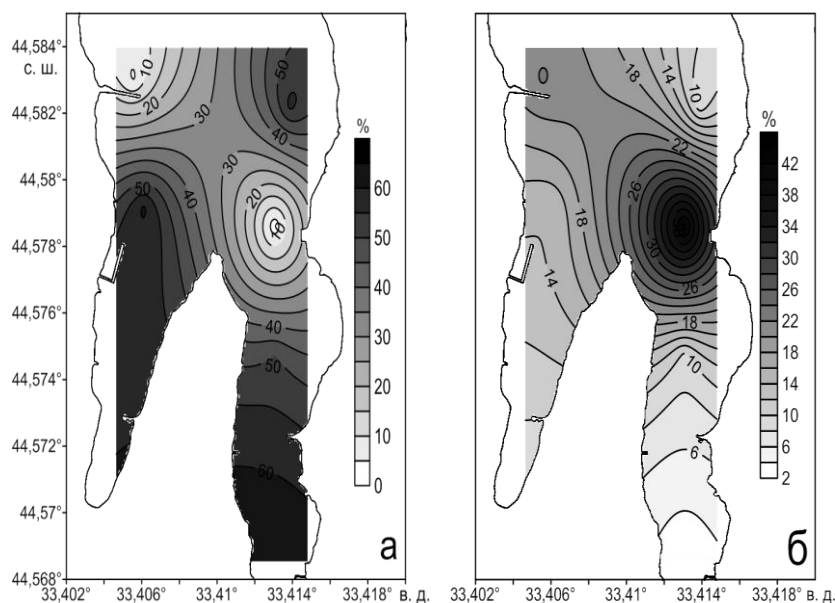


Рисунок 4.6 – Пространственное распределение илистой (а) и гравийной (б) фракций в поверхностном слое донных отложений Казачьей бухты (2015 г.)

Из Рисунка 4.6 следует, что на большей части акватории бухты доминирует гравийная фракция, илистая преобладает в кутовых частях бухты. Отмеченное ранее интенсивное накопление алеврито-пелитовых илов в последнее десятилетие (особенно в южной части бухты) также привело к повышению содержания органического углерода в осадках. Так, в исследуемой акватории его значения в настоящее время изменяются от 0,39 % в биогенных карбонатных осадках в северной части бассейна, прилегающей к открытой части моря, до 6,08 % в мелкозернистых алеврито-пелитовых илах в южной кутовой части (Рисунок 4.7 а).

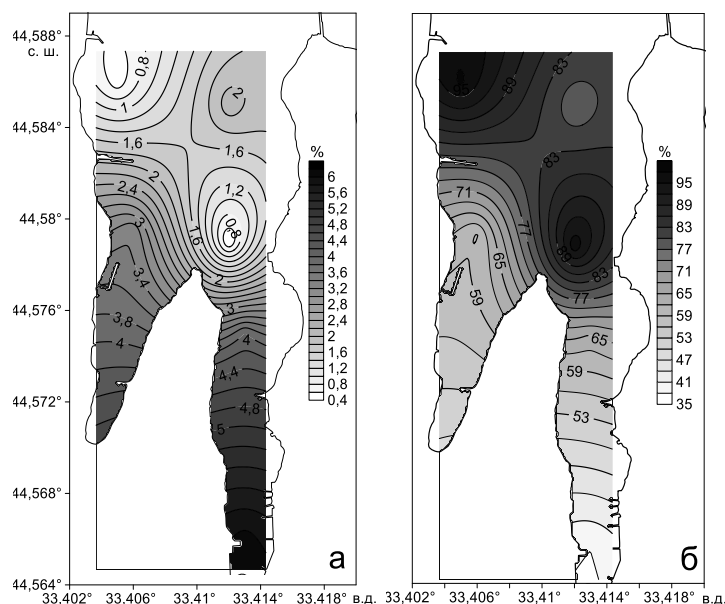


Рисунок 4.7 – Пространственное распределение содержания органического углерода (а) и карбоната кальция (б) в поверхностном слое донных отложений Казачьей бухты (2015 г.)

Из Рисунка 4.7 следует, что увеличение содержания $S_{\text{орг}}$ наблюдается в кутовой части бухты, где водообмен с открытым морем меньше, чем в центральной части бухты, граничащей с открытым морем, что, очевидно, и стало причиной высокого содержания CaCO_3 в центральной части бухты.

Сравнительный анализ содержания $S_{\text{орг}}$ в 2003 г. [Игнатьева и др., 2005] и в 2015 г. показал увеличение средних значений по акватории с 2,1 до 2,74 %, а в южной части – с 0,8 до 6 % соответственно. То есть за последние 13 лет средние его концентрации на всем полигоне возросли в 1,5 раза, а в южной части бассейна – в 7,5 раза. Столь значительное увеличение доли органического вещества может определяться в том числе ростом антропогенной нагрузки на акваторию.

Для содержания карбоната кальция в донных отложениях бухты, наоборот, отмечается тенденция к уменьшению. В среднем по всей акватории его значения уменьшились с 76,2 до 72,2 %, а в южном бассейне – до 69 % (Рисунок 4.7 б). Известно [Котельянец и др., 2017], что повышенные значения карбонатности хорошо соотносятся с долей крупнозернистых фракций, представленных

раковинами и раковинным детритом. Содержание же таких фракций в отобранных пробах 2015 г. крайне мало. Возможно, именно сокращение доли гравийного материала привело к уменьшению концентрации CaCO_3 в донных осадках бухты. Наиболее четко данная зависимость прослеживается в илистой кутовой части акватории, где по сравнению с данными 2003 г. содержание CaCO_3 уменьшилось в 1,5–2 раза.

Таким образом, полученные результаты показали, что распределение $S_{\text{орг}}$ (Рисунок 4.7 а) в поверхностном слое донных отложений Казачьей бухты определяется совместным влиянием как естественных (морфометрия бухты, гидродинамический режим, гидролого-гидрохимический режим, гранулометрический состав), так и антропогенных факторов (расширение селитебной зоны, увеличившаяся рекреационная активность на побережье). В свою очередь, в результате интенсификации антропогенного воздействия на акваторию бухты на протяжении последних 12 лет в отдельных ее частях значительно изменилось соотношение важных геохимических параметров. Дальнейшее накопление мелкодисперсных фракций, обладающих повышенным сорбционным потенциалом, и увеличение объемов поступающих загрязняющих веществ в результате привели к накоплению в донных отложениях различных поллютантов, таких как органические вещества и микроэлементы.

Особенности пространственного распределения микроэлементов в донных отложениях Казачьей бухты позволили выделить три группы микроэлементов в зависимости от их геохимических характеристик. К первой группе были отнесены Zn, Ni, Cr, Cu, Co, Fe ко второй – Sr, к третьей – Ni, Co, Cu, Cr, Ti, Fe, Mn. Металлы первой группы сконцентрированы в осадках в соответствии с максимальным содержанием органического углерода в донных отложениях. Fe и Mn концентрируются в илистой фракции, их максимальное содержание связано с наличием органического вещества, так как они попадают в морскую воду большей частью со взвесью материкового стока и сами в окислительных условиях находятся в виде мелкодисперсной взвеси [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982]. Sr преобладает в высококарбонатных осадках, так как этот

двухвалентный металл способен замещать кальций и магний в кристаллических решетках кальцита и доломита [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982]. Пространственное распределение в поверхностном слое осадков бухты микроэлементов первой группы, выделенной выше в настоящей работе, кроме Pb, имело идентичный характер. Для содержания элементов этой группы характерны высокие значения коэффициентов корреляции с содержанием тонкодисперсной фракции и органического вещества [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982].

Коэффициенты корреляции содержания микроэлементов и геохимических характеристик донных отложений Казачьей бухты представлены в Таблице 4.2. (Рисунок 4.8).

Таблица 4.2 – Коэффициенты корреляции связи концентраций микроэлементов с геохимическими характеристиками донных отложений Казачьей бухты

Характеристика	Микроэлементы											
	Pb	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	V	As	Sr	Ti	Fe	Mn
$C_{орг}$	-0,3	0,6	0,7	1,0	0,6	0,7	0,6	-0,6	-0,7	0,6	0,7	0,5
$CaCO_3$	0,3	-0,8	-0,9	-0,9	-0,8	-0,8	-0,9	0,6	0,9	-0,9	-0,9	-0,8
Содержание илистой фракции	-0,3	0,5	0,7	0,8	0,7	0,6	0,7	-0,7	-0,6	0,8	0,7	0,7

Из Таблицы 4.2 и Рисунка 4.8 следует, что максимальная корреляционная связь с органическим углеродом в осадках Казачьей бухты наблюдается для Ni (1), Cu (0,7), Cr (0,7), Fe (0,7). А для Cu, Ni, Co, Cr, Fe и V высокая корреляционная связь ($R = 0,6-0,8$) наблюдается с илистой фракцией. Такая же высокая корреляционная связь наблюдается для Sr (0,9) и As (0,6) с содержанием карбонатов.

Следует отметить, что для Ni, Cu, Fe в донных отложениях Казачьей бухты наблюдается закономерность, отмеченная в работе [Слуковский, 2014], согласно которой тонкодисперсные минеральные частицы и органическое вещество как

основные фазы-носители тяжелых металлов образуют целостную систему, которая обеспечивает единство уровней корреляционных связей валовых концентраций исследуемых микроэлементов с гранулометрическим составом и органическим веществом донных отложений.

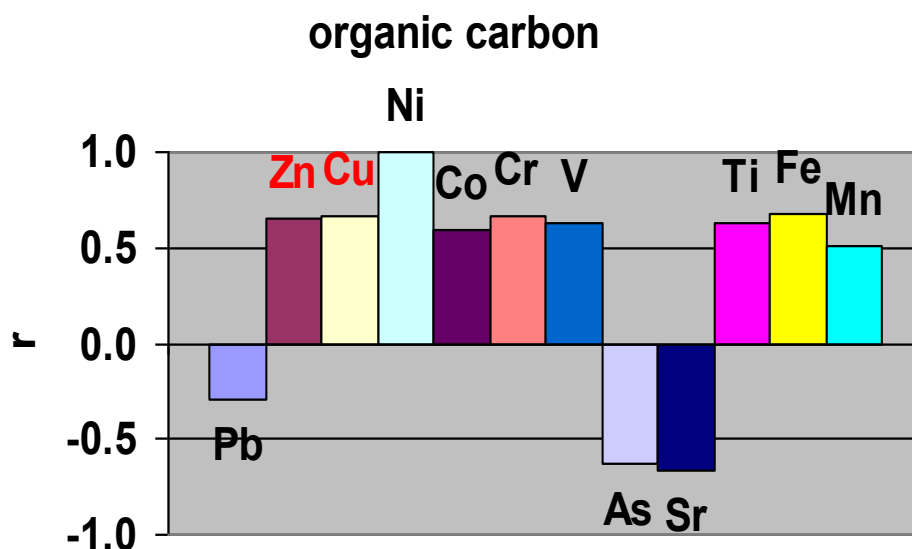


Рисунок 4.8 – Коэффициенты корреляции содержания микроэлементов с содержанием органического углерода в донных отложениях Казачьей бухты

Распределение повышенных концентраций Zn, Ni, Cu, Co, Cr, Ti, Fe, Mn, V в бухте Казачьей (Рисунок 4.8) регулируется повышенным содержанием органического углерода в донных осадках. Это связано с тем, что большинство изучаемых металлов способны образовывать металлоорганические соединения, например, соли гуминовых кислот. Кроме того, донные осадки, обогащенные органическим углеродом, как правило, обводненные и мелкодисперсные, следовательно, обладают высокой сорбционной емкостью.

При анализе распределения Ni в донных осадках Казачьей бухты четко проявляется его максимальная корреляция с органическим углеродом (Рисунок 4.8) и пелитовой фракцией (Таблица 4.2). По данным работы [Митропольский, Безбородов, Овсяный, 1982], в морской воде никель сорбируется на глинистых тонких частицах и органическом детрите.

4.4 Геохимические характеристики донных отложений Балаклавской бухты

Балаклавская бухта представляет собой акваторию с затрудненным водообменом. Исходя из морфометрии дна и конфигурации берегов Балаклавская бухта разделяется на мелководную часть в вершине, центральную часть, южное глубоководное расширение и коленообразную узость, соединяющую две последние части [Ломакин, 2011].

Исследования гранулометрического состава донных осадков, отобранных в 2005 и 2015 гг., показали, что вещественный состав претерпел некоторые изменения. В большей степени это касается песчаного и гравийного материала, количественных характеристик и особенностей пространственного распределения. Гранулометрический состав поверхностного слоя (0–5 см) донных отложений Балаклавской бухты представлен на трехкомпонентной диаграмме (Рисунок 4.9).

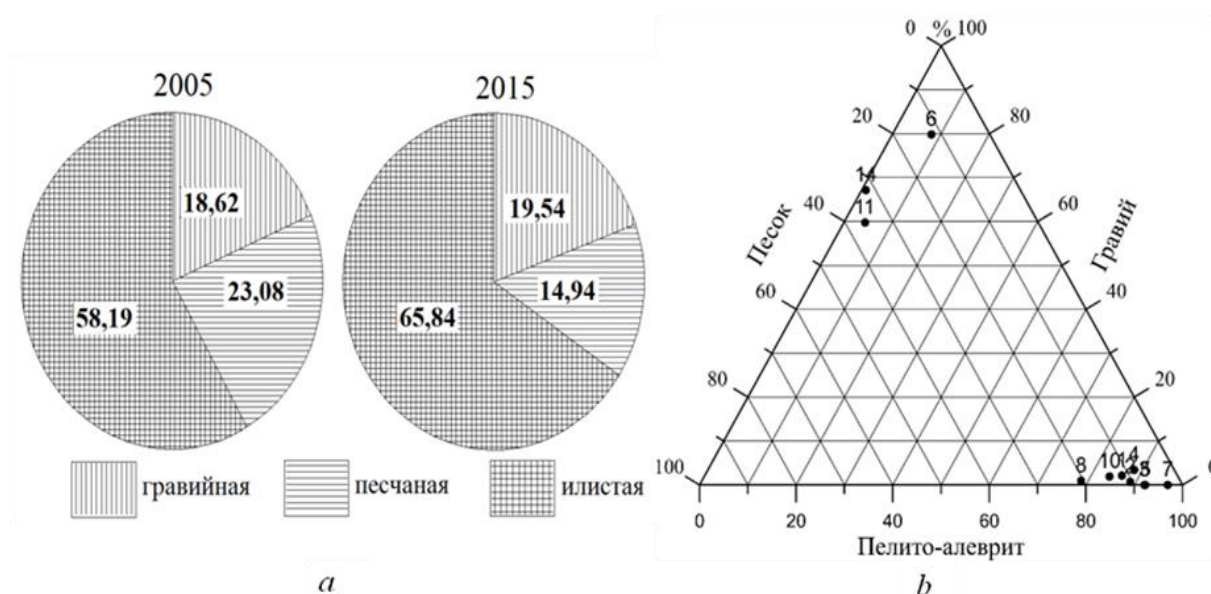


Рисунок 4.9 – Изменения в процентном соотношении отдельных фракций донных отложений за 10 лет (а); трехкомпонентная диаграмма гранулометрического состава поверхностного слоя (0–5 см) донных отложений Балаклавской бухты (б)

Из Рисунка 4.9 следует, что точки диаграммы, сосредоточенные в правом нижнем углу, отражают количественное преобладание мелкодисперсных фракций. В пробах донных отложений в малом количестве присутствуют крупнозернистые фракции. Из Рисунка 4.9 также следует, что за период с 2005 по 2015 г. количество илистой фракции в донных отложениях Балаклавской бухты увеличилось при одновременном снижении количества гравийной и песчаной фракций.

По данным экспедиции 2018 г. отмечена связь распределения содержания меди и цинка с содержанием органического углерода в донных отложениях Балаклавской бухты. Анализ полученных результатов показал, что пространственное распределение содержания Zn, Cu (Рисунок 4.10) аналогично пространственному распределению содержания органического углерода в исследуемых донных отложениях, при этом уровень накопления $C_{\text{орг}}$ (Рисунок 4.10) в бухте заметно ниже, чем в других акваториях Гераклейского полуострова, но значительно выше, чем в открытых акваториях Южного берега Крыма [Овсяный, 2021].

Из Рисунка 4.10 следует, что локальные максимумы содержания Ni, Zn, Cu по пространству соответствуют локальным точкам максимального содержания органического вещества, что подтверждается и рассчитанными коэффициентами корреляции. Коэффициенты корреляции содержания микроэлементов с геохимическими характеристиками донных отложений Балаклавской бухты представлены в Таблице 4.3.

Из таблицы 4.3 следует, что максимальная корреляционная связь (0,9) с мелкодисперсной илистой фракцией осадков Балаклавской бухты наблюдается для Ni, Co, Mn. А для Cu, Zn и Pb высокая корреляционная связь (0,8) наблюдается с органическим углеродом. Высокая корреляционная связь с содержанием карбонатов наблюдается для Sr.

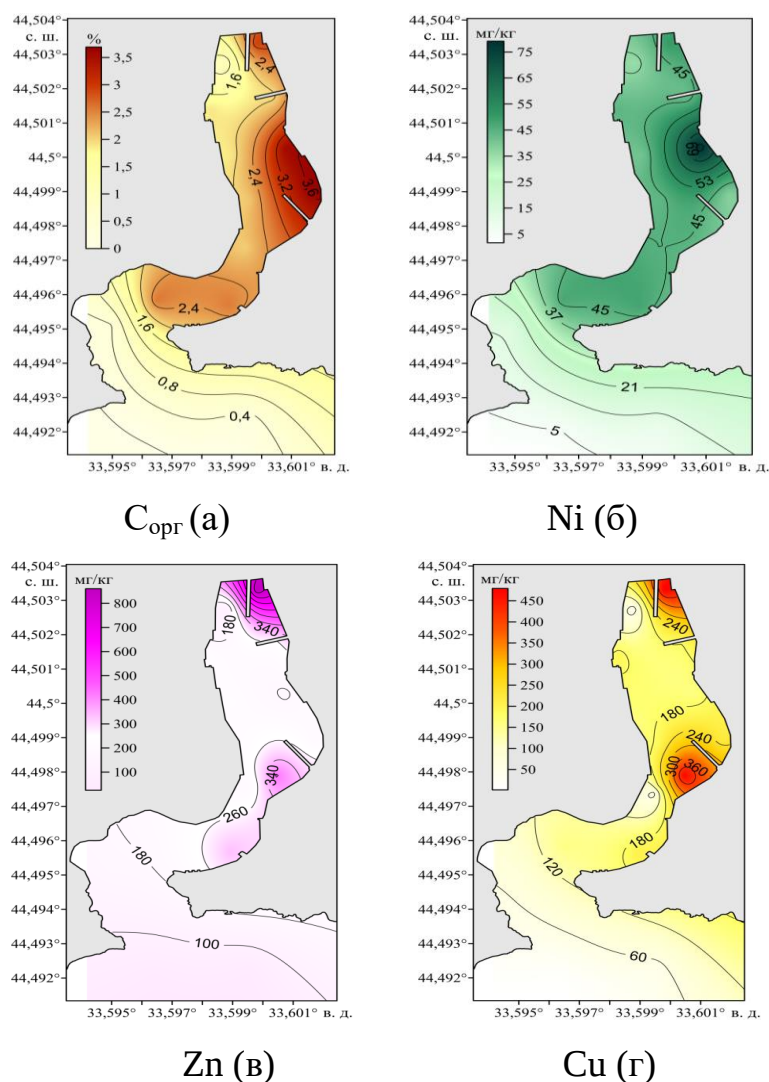


Рисунок 4.10 – Содержание органического углерода (а), никеля (б), цинка (в), меди (г) в донных отложениях Балаклавской бухты (2018 г.)

Показано, что одинаковые коэффициенты корреляции с содержанием $C_{орг}$ и илистой фракции в донных отложениях Балаклавской бухты наблюдаются только для Ni (Таблица 4.3).

Содержание илистого материала в отложениях Балаклавской бухты в среднем по всем пробам увеличилось с 58,2 до 65,9 % в 2015 и 75,8 % в 2018 г., а мелкодисперсный материал по-прежнему сосредоточен в западной и северо-западной частях северной акватории бухты. Значительно возросла доля пелито-алевритового материала. В пробах, отобранных в 2005 г., содержание фракции ($< 0,05$ мм) в среднем по пробам составило около 13 %, а в пробах 2015 г. достигло 50 %, а в 2018 г. увеличилось до 62 %. Таким образом, за 13 лет (с 2005

по 2018 г.) отмечена динамика роста мелкодисперсной фракции донных отложений западной и северо-западной частей бухты.

Таблица 4.3 – Коэффициенты корреляции содержания микроэлементов с геохимическими характеристиками донных отложений Балаклавской бухты

Элемент	Геохимические характеристики донных отложений			
	C _{орг}	CaCO ₃	Илистая фракция	Элементы с низким значением корреляции
Zn, Ni, Cu, Pb	0,8	-	-	Cr, V, Fe, Ti
Sr	-	0,8	-	As
Ni, Co, Mn	-	-	0,9	Ti, V, Fe

Более высокая динамика содержания илистого материала наблюдалась в кутовых частях бухты: в северо-восточной – содержание изменилось с 55 % в 2005 г. до 86 % в 2015 г. и 91 % в 2018 г., в северо-западной – с 72 до 90 % в 2015 г. и до 98 % в 2018 г. В центральной части акватории доля мелкодисперсного материала увеличилась на 30 %, в том числе на 40 % увеличилась доля пелито-алевритовой фракции.

Установлено, что для ряда элементов, таких как Fe, Cr, Cu, Pb и Zn, максимальные концентрации отмечаются в кутовой северо-восточной части бухты. Mn и V накапливаются у западного берега северного бассейна. Повышенное содержание Co и Ni наблюдается в центральной части северного бассейна, а Sr – в донных отложениях южного бассейна и на выходе из бухты. Показано, что повышенные концентрации исследуемых элементов наблюдаются на станциях, где преобладает мелкозернистый илистый материал. Минимальные концентрации отмечены на станциях в южном бассейне, что объясняется

преобладанием в этом районе гравийно-песчаных отложений, доля илистой фракции в которых составляет 20–30 %.

Максимальные положительные значения коэффициента корреляции с пелито-алевритовой фракцией отмечены для содержания Fe и Mn (0,74), минимальные – для Cu (0,3) и Zn (0,3). Отмечено, что между гравийным материалом и содержанием исследуемых микроэлементов в донных отложениях Балаклавской бухты корреляция полностью отсутствует. Исключение составляет отрицательная корреляция, отмеченная для Mn (–0,7). В песчаной фракции донных отложений микроэлементы не накапливаются, значения коэффициента корреляции отрицательные и изменяются от –0,4 до –0,8. По содержанию карбоната кальция в донных отложениях отмечается обратная закономерность.

Получено, что для всех исследуемых микроэлементов, за исключением Mn (–0,7), характерна высокая положительная корреляционная связь с содержанием органического углерода.

Пространственное расположение уровней накопления некоторых микроэлементов в зависимости от геохимических характеристик донных отложений представлено на Рисунке 4.11.

Загрязнение донных отложений Балаклавской бухты микроэлементами, согласно полученным данным, носит комплексный характер и формируется прежде всего такими элементами, как Pb, Cr, Zn, Cu, As, Sr. Корреляционные зависимости с органическим углеродом были выявлены для Ni, Zn, Cu, Cr, Pb, Ti и Fe.

По результатам проведенных исследований в акватории Балаклавской бухты в зависимости от коэффициентов корреляции с геохимическими характеристиками донных отложений были выделены группы микроэлементов, различающиеся особенностями пространственного распределения.

Первая группа: $C_{орг}$ – Zn, Ni, Cr, Cu, Pb, Fe, Ti.

Вторая группа: $CaCO_3$ – Sr.

Третья группа: илистая фракция – Ni, Co, Mn, Ti, Fe.

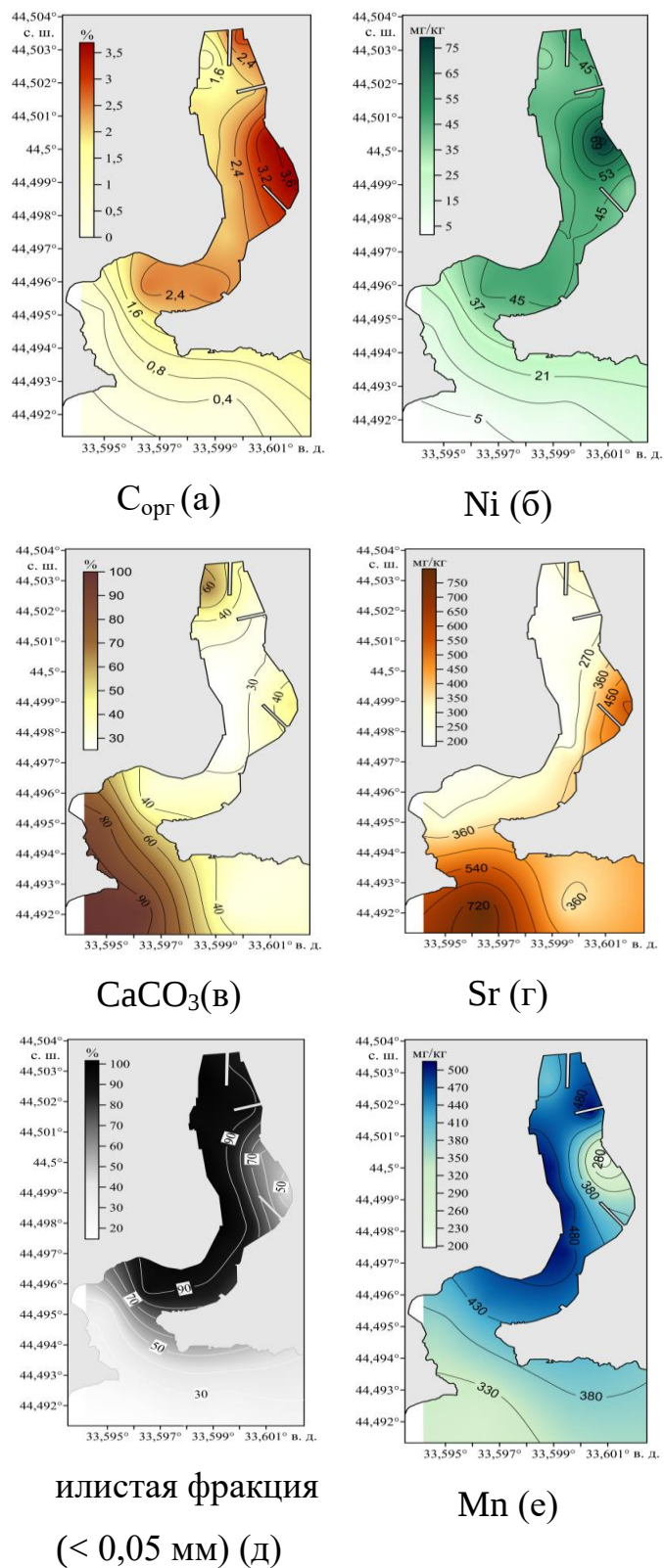


Рисунок 4.11 – Пространственное распределение органического углерода (а), никеля (б), карбоната кальция (в), стронция (г), илистой фракции (д) и марганца (е) в донных отложениях Балаклавской бухты

Для большинства исследуемых элементов как в 2005, 2015 гг., так и в 2018 г. характерно весьма неравномерное распределение концентраций микроэлементов по площади дна акватории. Такая особенность распределения обусловлена рядом факторов – локализацией и характером источников загрязнения, динамикой вод (в наших исследованиях – ограниченный водообмен), гранулометрической дифференциацией вещества, геохимическими свойствами донных отложений.

В результате анализа содержания органического и неорганического углерода в бухте показано, что уровень накопления $C_{\text{орг}}$ в бухте заметно ниже (max 3,5), чем в других акваториях Гераклейского полуострова, но значительно выше (max 0,46), чем в открытых акваториях Южного берега Крыма [Совга, Котельянец, 2023].

Полученные результаты свидетельствуют о сохранении высокого уровня техногенной нагрузки на акваторию Балаклавской бухты. В рамках данного исследования проведен эксперимент для проб донных отложений, отобранных в Балаклавской бухте в 2018 г. Были получены результаты параллельных измерений концентраций исследуемых микроэлементов для мелкозернистых фракций.

Установлено, что преобладает илистая (пелитовая) фракция ($< 0,05$ мм) – 70 %, доли фракции (0,1–0,05 мм) и суммы остальных фракций были равны 15 % каждая. Таким образом, поскольку доля пелитовой фракции в отложениях Балаклавской бухты больше, чем доля алевритовой фракции, вклад первой значительно больше. Тем не менее, согласно полученным результатам, можно предположить, что если бы доля алевритовой фракции была больше, то и относительные концентрации микроэлементов в крупнозернистых илах накапливались бы интенсивней.

4.5 Геохимические характеристики донных отложений Феодосийского залива и их способность к накоплению микроэлементов

Акватория Феодосийского залива достаточно хорошо изучена с точки зрения структуры и динамики вод, их гидрохимического состава в условиях современной антропогенной нагрузки. Этот район длительное время использовался как полигон военно-морских сил СССР, что исключало возможность получения натурных данных при экспедиционных исследованиях гражданских судов. При этом Феодосийский регион имеет важное рекреационное значение. Дуга побережья Феодосийского залива обрамлена пляжной полосой. Феодосийский залив имеет пологий песчаный берег и широкой полосой тянется почти на 15 км [Горячкин, Иванов, Репетин, 2004].

Донные отложения залива в прибрежной зоне относятся к биогенно-терригенному известковому типу (гравий, пески) [Губанов, Болтачев, Копытов, 2008]. В мористой части залива, на глубинах 13–18 м, осадки представлены в основном алевроито-пелитовыми илами и заиленными ракушняками. Узкая полоса вдоль побережья сложена более крупнозернистыми отложениями. Согласно данным работы [Котельянец, Коновалов, 2008], содержание $C_{\text{орг}}$ в донных отложениях Феодосийского залива не превышало 1,2 % сух. масс.

По результатам выполненных в акватории Феодосийского залива исследований были определены зоны повышенного содержания Zn, Ni, Cr, Pb, As, Cu. Город и порт Феодосия, расположенные в заливе, являются важнейшими факторами воздействия на морскую среду, основными источниками различных загрязняющих веществ. Сравнительные результаты в данном исследовании показывают, что средние значения валовых концентраций исследуемых микроэлементов в донных отложениях Феодосийского залива не превышают геохимический фон (Рисунок 4.12)

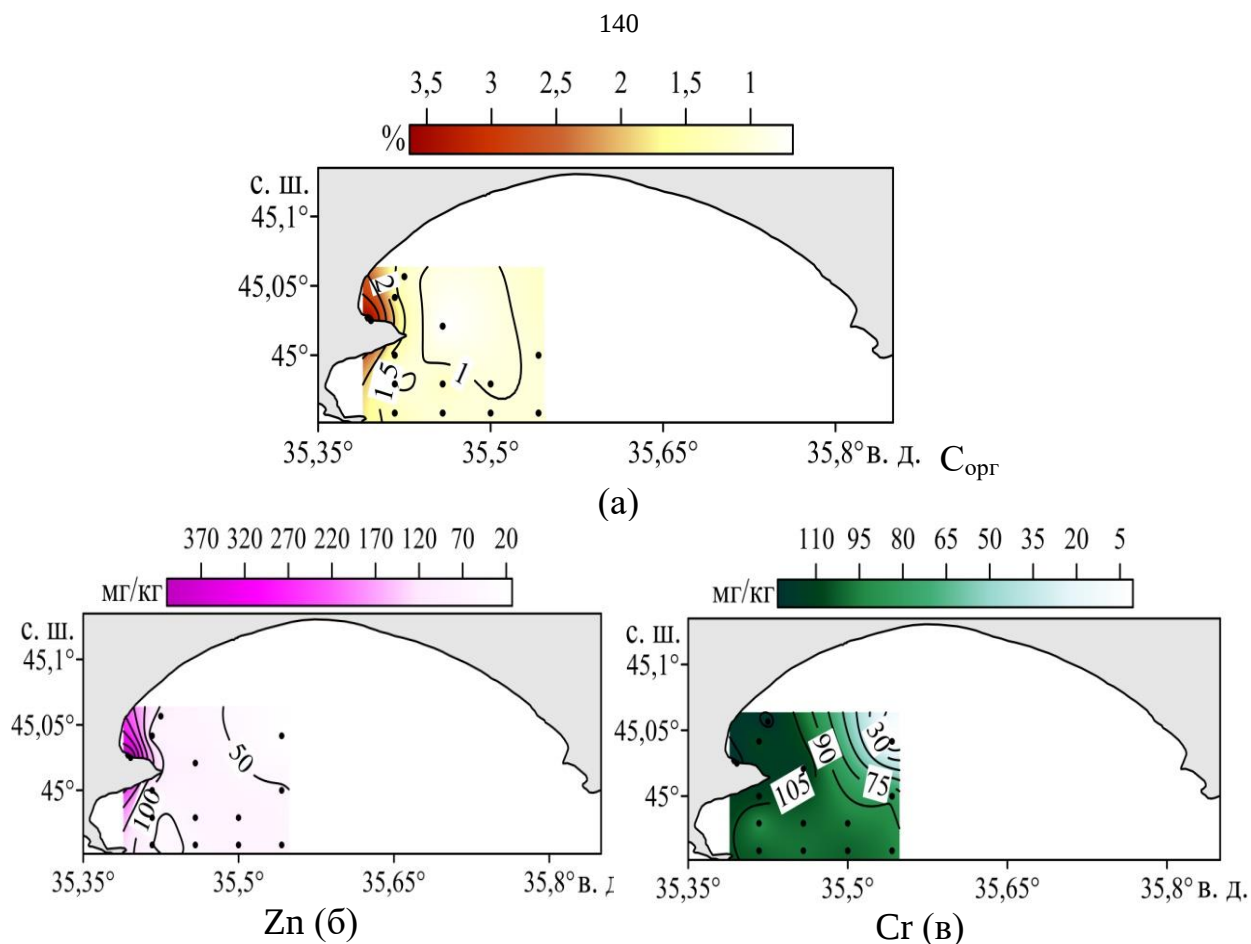


Рисунок 4.12 – Пространственное распределение органического углерода (а), цинка (б), хрома (в) в донных отложениях Феодосийского залива

По рассчитанным коэффициентам корреляции (Рисунок 4.13) выделены микроэлементы, содержание, которых проявили статистически значимую корреляцию с содержанием органического углерода. К ним относится Zn ($r = 0,9$), Ni ($r = 0,5$), Cr ($r = 0,3$).

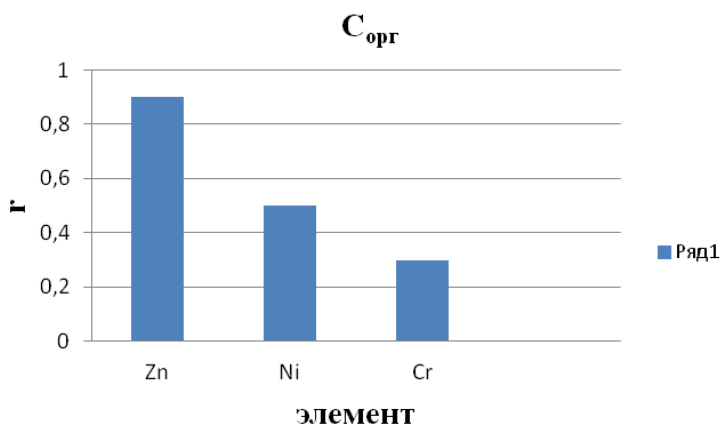


Рисунок 4.13 – Коэффициенты корреляции микроэлементов (Zn, Ni, Cr) с содержанием $C_{орг}$ в донных отложениях Феодосийского залива

При сравнении данных по величине коэффициентов корреляции содержания исследуемых микроэлементов с концентрацией органического вещества для донных осадков бухты Казачьей (Рисунок 4.8) и донных осадков Феодосийского залива (Рисунок 4.13) установлено, что к микроэлементам с высокой корреляцией с содержанием органического вещества в донных отложениях бухты Казачьей относятся Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Ti, Fe, Mn с максимальным значением для Ni, а с отрицательной корреляцией – только три элемента: Pb, As, Sr. Для донных отложений акватории Феодосийского залива картина резко изменилась. Количество микроэлементов с положительным значением коэффициента корреляции с содержанием органического вещества стало меньше (Zn, As, Sr, Fe), а микроэлементов с отрицательным уровнем корреляции (Ni, V, Ti, Mn) – больше. При этом элементы с отрицательным значением корреляции с $C_{орг}$ в Феодосийском заливе показывают положительную корреляцию с $C_{орг}$ в акватории Казачьей бухты. Причины такого явления пока не полностью ясны. Возможно, причина в различных гидродинамических режимах исследуемых акваторий, а также в концентрации органического вещества, которая в Феодосийском заливе более низкая, чем в акватории Казачьей бухты.

Гранулометрический состав донных осадков Феодосийского залива, показал, что доля илистой фракции (Рисунок 4.14) в поверхностном слое (0–5 см) донных отложений залива преобладает в районе центральной части Феодосийского порта и в районе м. Чауда. Высокие концентрации мышьяка, хрома, цинка и стронция были определены в районе порта Феодосия в осадках с повышенной долей илистой фракции.

Для Феодосийского залива как акватории с интенсивной динамикой вод, которая и способствуют формированию определенной пространственной неоднородности распределения фракционного состава донных отложений, особенно мелкодисперсной фракции и связанного с ней органического вещества, что также влияет на особенности пространственного поведения исследуемых элементов.

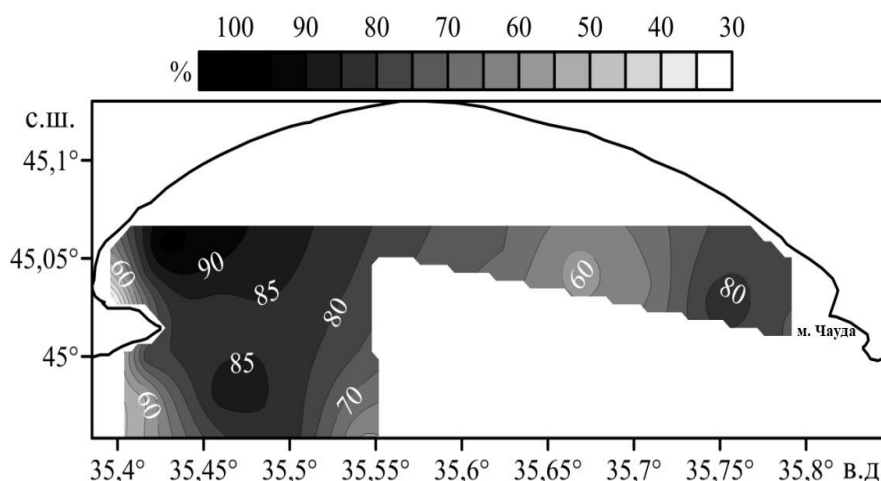


Рисунок 4.14 – Пространственное распределение илистой фракции в донных отложениях Феодосийского залива (2006 г.)

4.6 Геохимические характеристики донных отложений

Керченского пролива и их способность к накоплению микроэлементов

Керченский пролив – это район с характерными трансграничными, экономическими и экологическими проблемами, интенсивным судоходством, дампингом грунтов и дноуглубительными работами. Кроме портов, функционирование которых существенным образом сказывается на экологической ситуации в регионе, свой негативный вклад вносят пункты рейдовой перевалки грузов в юго-западной части пролива [Завьялов и др., 2022]. Керченский пролив подвержен существенным изменениям под влиянием, кроме указанных выше антропогенных, природно-климатических факторов. Для пролива характерны вдольпроливные течения, направление которых меняется вплоть до противоположных в зависимости от преобладающего направления и скорости ветра [Завьялов и др., 2022]. Специфика исследуемой акватории нашла отражение в общем характере пространственного распределения микроэлементов в донных отложениях.

Другим фактором, определяющим поведение загрязняющих веществ в морских донных осадках, являются геохимические характеристики донных отложений. Анализ их гранулометрического состава в Керченском проливе

(Рисунок 4.15) показывает, что пробы донных отложений были представлены илистыми (алевритопелитовыми) фракциями.

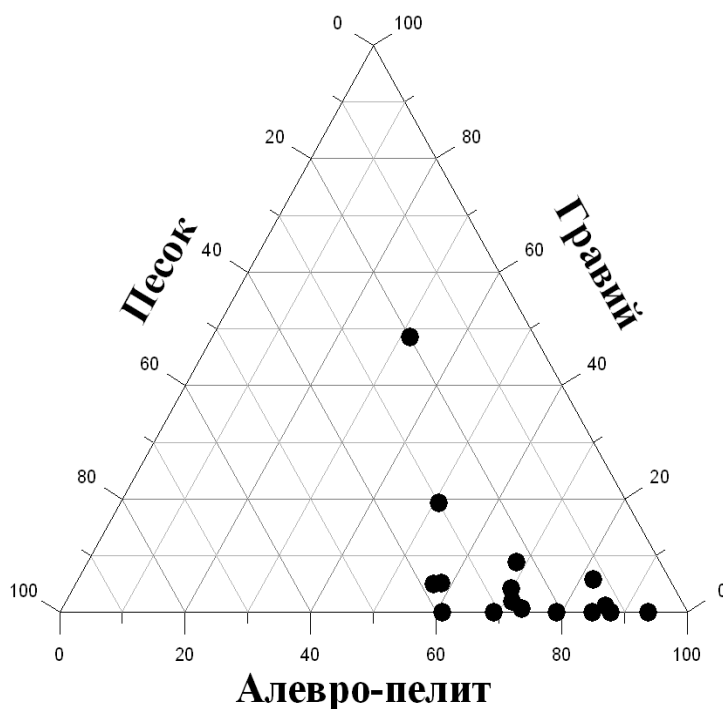


Рисунок 4.15 – Трехкомпонентная диаграмма гранулометрического состава (%) поверхностного слоя (0–5 см) донных отложений Керченского пролива

Точки диаграммы, сосредоточенные в правом нижнем углу, отражают количественное преобладание мелкодисперсных фракций. Показано, что в пробах донных отложений в малом количестве присутствуют крупнозернистые фракции. К среднезернистым осадкам можно отнести пробы, взятые на ст. 24 (район Павловского мыса) и на ст. 31 (район предпроливной зоны со стороны Азовского моря). Схема расположения станций отбора проб в Керченском проливе приведена в разделе 3 (Рисунок 3.18). В донных отложениях предпроливных зон и вдоль оси пролива равнозначную роль играли как алеврито-пелитовая, так и песчаная фракция. В остальных пробах преобладающей являлась мелкодисперсная илистая фракция, определяющая свойства донных отложений, в том числе и сорбционную емкость. Эта фракция увеличивается в прибрежной части Керченского пролива (Рисунок 4.15). Для пролива были рассчитаны

коэффициенты корреляции содержания исследуемых микроэлементов с содержанием органического углерода и карбоната кальция (Таблица 4.4).

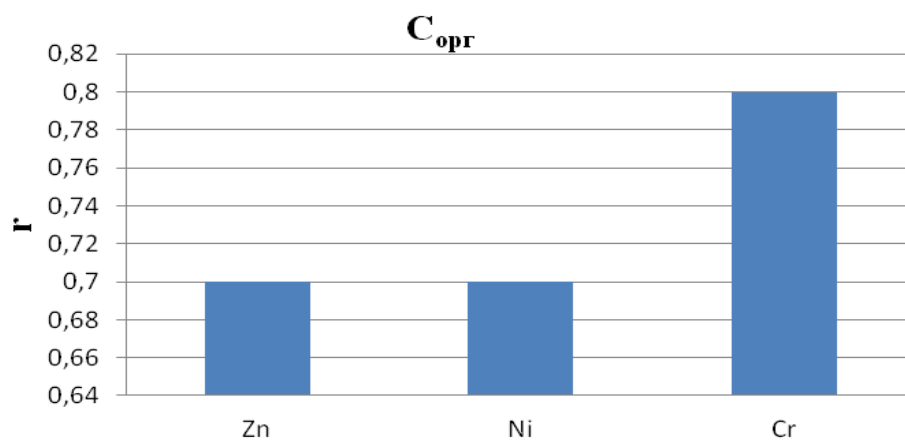


Рисунок 4.16 – Коэффициент корреляции содержания микроэлементов Zn, Ni, Cr с содержанием $C_{орг}$ в донных отложениях Керченского пролива

Выделены микроэлементы, которые проявили статистически значимую корреляцию с содержанием органического углерода. К ним относятся Zn, Ni, Cr.

Таблица 4.4 – Коэффициенты корреляции содержания микроэлементов с геохимическими характеристиками донных отложений Керченского пролива

Элемент	Геохимические характеристики донных отложений		
	$C_{орг}$	$CaCO_3$	Илистой фракции
Zn, Ni Cr	0,7 0,8	-	-
Cu, Ti, Fe, Mn	0,4–0,7	-	-
As, Sr	(–0,4)	0,8	-
Ni, Co, Cr, Fe, Mn, Sr, Cu	-	-	0,7–0,8
Ti, As	-	-	(–0,9)

Уровни накопления микроэлементов в зависимости от геохимических характеристик донных отложений Керченского пролива представлены на Рисунке 4.17.

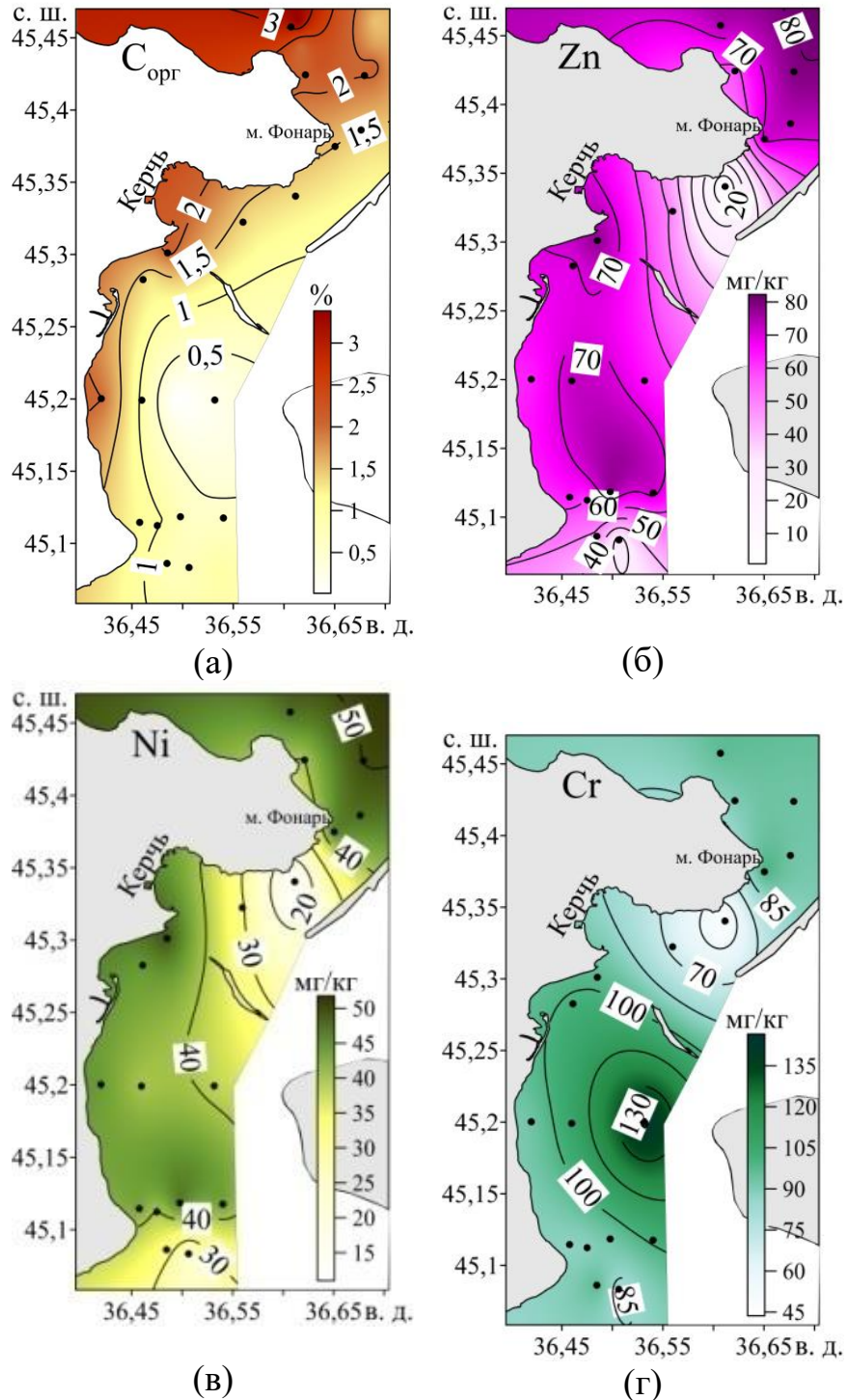


Рисунок 4.17 – Пространственное распределение органического углерода (а), цинка (б), никеля (в), хрома (г) в донных отложениях Керченского пролива

Из Рисунка 4.17 следует, что пространственное распределение Zn, Ni, Cr в акватории пролива соответствует распределению органического вещества с образованием максимумов в предпроливной зоне Азовского моря и в прибрежной части пролива, а высокие значения коэффициентов корреляции содержания микроэлементов с содержанием органического вещества донных отложений способствуют накоплению и удержанию этих загрязняющих веществ в донных отложениях Керченского пролива.

Показано, что в донных отложениях районов с повышенным содержанием органического углерода (Феодосийский залив и Керченский пролив) характерным является превышение содержания Zn и Cr над геохимическим фоном. В Керченском проливе наблюдаются пониженные содержания ряда микроэлементов (ниже геохимического фона) за исключением районов судоходных магистралей, превышение геохимического фона наблюдается для Zn, Cr. Содержание микроэлемента Sr в донных отложениях Керченского пролива приведено на Рисунке 4.18.

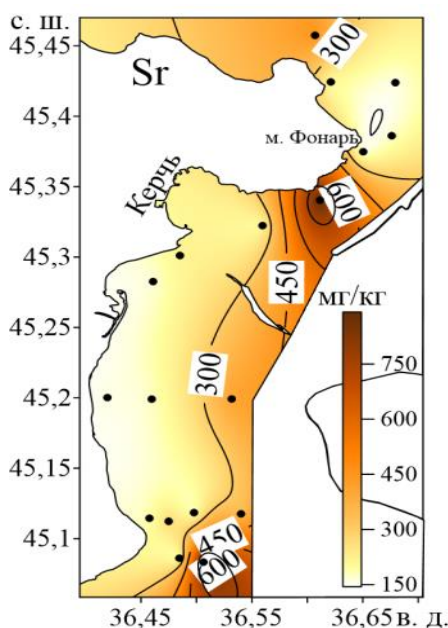


Рисунок 4.18 – Содержание стронция в донных отложениях Керченского пролива

Повышенное содержание Sr и пониженное – большинства других микроэлементов обычно наблюдается в осадках с повышенной концентрацией

карбонатов и пониженным содержанием мелкодисперсных донных отложений, богатых органическим веществом. Именно этим и объясняется наблюдаемое относительное обогащение стронцием донных осадков вдоль фарватера Керченского пролива. Согласно данным, приведенным в Таблице 4.4, для стронция характерна высокая корреляционная связь с содержанием карбонатов.

4.7 Корреляционные характеристики

Сравнение коэффициентов корреляции микроэлементов с основными геохимическими характеристиками донных отложений всех исследуемых акваторий показало, что вне зависимости от гидродинамического режима исследуемых акваторий максимальные значения коэффициентов корреляции с содержанием органического углерода наблюдаются для Zn, Cr и Ni (Таблица 4.4). При этом следует отметить, что для Ni одновременно наблюдается равнозначная положительная корреляция с содержанием мелкодисперсной фракции в донных отложениях не только Керченского пролива, но и Балаклавской бухты (Таблица 4.3). Показано, что значимая положительная корреляционная связь микроэлемента Sr отмечена с содержанием в донных отложениях исследуемых акваторий неорганического углерода в виде карбоната кальция.

Поскольку в настоящее время нормативы, регламентирующие уровни допустимого содержания металлов в донных отложениях, отсутствуют, оценивать их степень загрязнения относительно предельно допустимых концентраций по аналогии с почвами или природными водами не представляется возможным (см. Раздел 1 подпункт 1.6). В настоящей работе для оценки различий в накоплении каждого конкретного микроэлемента в донных отложениях в зависимости от геохимических характеристик отложений и их гранулометрического состава построены ряды по убыванию положительных и отрицательных коэффициентов корреляции во всех исследуемых природных объектах. В основу построения таких рядов был положен анализ информации о средних значениях коэффициентов корреляции содержания всех исследуемых микроэлементов с

содержанием органического углерода во всех исследуемых объектах за весь период исследований, которая представлена в Таблице 4.5, с содержанием мелкодисперсной илистой фракции – в Таблице 4.6.

Таблица 4.5 – Коэффициент корреляции между содержанием микроэлементов и органическим углеродом в донных отложениях исследуемых акваторий

Элемент	Севастопольская бухта	Казачья бухта	Балаклавская бухта	Феодосийский залив	Керченский пролив
As	0,5	–0,6	-	0,8	-0,4
Ti	0,5	0,6	0,4	-0,4	0,4
Pb	0,7	–0,4	0,8	-	-
Zn	0,8	0,6	0,8	0,9	0,7
Cu	0,8	0,7	0,7	-	0,3
Ni	0,6	1	0,8	–0,2	0,7
Co	0,6	0,6	0,5	0,3	0,7
Cr	0,6	0,7	0,3	0,3	0,8
V	0,5	0,5	0,2	–0,2	0,5
Sr	–0,7	–0,7	–0,8	0,8	–0,3
Fe	0,7	0,6	0,3	0,3	0,5
Mn	0,3	0,4	0,2	–0,2	0,4

Севастопольская бухта – положительная корреляционная зависимость:

$Zn = Cu \geq Pb = Fe \geq Ni = Co = Cr \geq V = Ti = As \geq Mn$.

Севастопольская бухта – отрицательная корреляционная зависимость:

Sr.

Казачья бухта – положительная корреляционная зависимость:

$Ni \geq Cu = Cr \geq Zn = Co = Fe = Ti \geq V \geq Mn$.

Казачья бухта – отрицательная корреляционная зависимость:

$Sr \geq As \geq Pb$.

Балаклавская бухта – положительная корреляционная зависимость:

$$\text{Zn} = \text{Ni} = \text{Pb} \geq \text{Cu} \geq \text{Co} \geq \text{Ti} \geq \text{Cr} = \text{Fe} \geq \text{Mn}.$$

Балаклавская бухта – отрицательная корреляционная зависимость:

$$\text{Sr}.$$

Феодосийский залив – положительная корреляционная зависимость:

$$\text{Zn} \geq \text{Sr} = \text{As} \geq \text{Cr} = \text{Co} = \text{Fe}.$$

Феодосийский залив – отрицательная корреляционная зависимость:

$$\text{Ti} \geq \text{Ni} = \text{V} = \text{Mn}.$$

Керченский пролив – положительная корреляционная зависимость:

$$\text{Cr} \geq \text{Zn} = \text{Ni} = \text{Co} \geq \text{V} = \text{Fe} \geq \text{Ti} = \text{Mn} \geq \text{Cu}.$$

Керченский пролив – отрицательная корреляционная зависимость:

$$\text{As} \geq \text{Sr}.$$

Таблица 4.6 – Коэффициенты корреляции между содержанием микроэлементов и илистой фракцией донных отложений

Элемент	Севастопольская бухта	Казачья бухта	Балаклавская бухта	Феодосийский залив	Керченский пролив
As	–0,8	–0,6	-	-	–0,8
Ti	0,7	0,7	0,9	0,7	–0,9
Pb	0,2	–0,3	-	-	-
Zn	0,2	0,5	0,2	0,6	-
Cu	0,4	0,7	0,8	-	0,5
Ni	0,6	0,8	0,9	0,7	0,6
Co	0,4	0,7	0,8	0,2	0,7
Cr	0,3	0,6	0,7	0,7	0,8
Sr	–0,3	–0,6	0,4	-	0,6
V	0,6	0,8	0,9	0,5	0,4
Fe	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7
Mn	0,4	0,7	0,7	0,6	0,7

Севастопольская бухта – положительная корреляционная зависимость:

$$\text{Ti} \geq \text{Ni} = \text{V} = \text{Fe} \geq \text{Cu} = \text{Co} = \text{Mn} \geq \text{Cr} \geq \text{Zn} = \text{Pb}.$$

Севастопольская бухта – отрицательная корреляционная зависимость:

$$\text{As}.$$

Казачья бухта – положительная корреляционная зависимость:

$$\text{Ni} = \text{V} \geq \text{Cu} = \text{Co} = \text{Mn} = \text{Ti} \geq \text{Cr} \geq \text{Zn}.$$

Казачья бухта – отрицательная корреляционная зависимость:

$$\text{As} \geq \text{Pb}.$$

Балаклавская бухта – положительная корреляционная зависимость:

$$\text{Ni} = \text{V} = \text{Ti} \geq \text{Cu} = \text{Co} \geq \text{Cr} = \text{Fe} = \text{Mn} \geq \text{Zn}.$$

Балаклавская бухта – отрицательная корреляционная зависимость:

отрицательных значений нет.

Феодосийский залив – положительная корреляционная зависимость:

$$\text{Ni} = \text{Cr} = \text{Fe} = \text{Ti} \geq \text{Zn} = \text{Mn} \geq \text{V} \geq \text{Co}.$$

Феодосийский залив – отрицательных значений нет

Керченский пролив – положительная корреляционная зависимость:

$$\text{Cr} \geq \text{Co} = \text{Fe} = \text{Mn} \geq \text{Ni} \geq \text{Cu} \geq \text{V}.$$

Керченский пролив – отрицательная корреляционная зависимость:

$$\text{Ti} \geq \text{As}.$$

Анализ полученных рядов свидетельствует о том, что максимальные значения корреляционных связей с органическим веществом (0,7–0,9) характерны для Zn в донных отложениях всех исследуемых акваторий вне зависимости от интенсивности водообмена. Для Ni высокие значения корреляционных связей с органическим веществом (0,7–1,0) наблюдаются только в донных отложениях акваторий с затрудненным водообменом. При оценке коэффициента корреляции валовых концентраций исследуемых микроэлементов с илистой фракцией донных отложений максимальные значения наблюдаются для никеля (0,6–0,9) вне зависимости от интенсивности водообмена. Отдельная ситуация наблюдается для Mn: при оценке корреляционных связей его содержания с органическим

веществом во всех исследуемых акваториях отмечаются самые низкие значения. Однако при оценке корреляционных связей его содержания с илистой фракцией донных отложений коэффициент корреляции растет, особенно в акватории Балаклавской бухты, где он имеет максимальное значение, так же, как и Ni, V, Mn, Fe. По-видимому, причина заключается в том, что в донных отложениях исследуемых объектов марганец находится в виде четырехвалентного MnO_2 , который вместе с Fe_2O_3 наравне с глинистыми минералами является природным сорбентом и сосредоточен в тонких фракциях донных отложений.

Расчет корреляционных связей между содержанием исследуемых микроэлементов и геохимическими характеристиками донных отложений позволил выделить конкретные микроэлементы обладающие равным значением корреляционных связей, как с органическим углеродом, так и с глинистой пелитовой фракцией. Для акваторий с затрудненным водообменом (бухты Севастопольского региона) это установлено для следующих микроэлементы:

в Севастопольской бухте – Ni, Fe,

Казачьей бухте – Fe, Cu,

Балаклавской бухте – Ni.

Для акваторий с интенсивным водообменном (Феодосийский залив) такие микроэлементы не обнаружены, а для Керченского пролива – данная зависимость определена только для Cr.

Выводы к 4 разделу

В четвертом разделе диссертационной работы для донных отложений исследуемых акваторий представлены корреляционные зависимости между накоплением микроэлементов и геохимическими характеристиками донных отложений (гранулометрический состав, содержание органического вещества, карбонатов) с использованием метода математической статистики.

В донных отложениях бухт Севастопольского региона (Севастопольская, Казачья, Балаклавская) как акваторий с затрудненным водообменом показана

статистически значимая корреляция концентрации Ti, Ni, Co, Fe, Mn с содержанием илистой фракции, а концентрация Zn, Ni и Cu коррелирует с содержанием органического углерода.

Показана динамика площади донных отложений акватории Севастопольской бухты за период 2006–2016 гг, занимаемой мелкодисперсными алевритопелитовыми осадками, которые в 2006 г. преобладали только в кутовых частях бухты, в 2016 г. распространилась почти на всю акваторию бухты.

В донных отложениях бухты Казачья показана статистически значимая корреляция концентрации Fe, Cu с содержанием органического углерода и содержанием илистой фракции.

Показано влияние изменения процентного соотношения илистого материала в донных отложениях Балаклавской бухты на максимальное содержание исследуемых элементов. Установлено, что в донных отложениях бухты уровень накопления исследуемых микроэлементов за период 2005–2018 гг. изменился с допустимого и умеренно опасного до опасного.

Для акватории Керченского пролива с учетом последствий его эксплуатации (дноуглубление судоходных каналов, дампинг грунта) приведены оценки уровней накопления и пространственного распределения микроэлементов в донных отложениях в зависимости от их гранулометрического состава, содержания органического и неорганического углерода.

Влияние гидродинамического режима и его интенсивность (Феодосийский залив, Керченский пролив) способствуют формированию определенной пространственной неоднородности распределения фракционного состава донных отложений, которая сказывается на уровне накопления микроэлементов. Установлено, что в акваториях с затрудненным водообменом (бухты Севастопольского региона) площадь и доля донных отложений с высоким содержанием илистой фракции и органического углерода больше, чем в Феодосийском заливе и Керченском проливе.

Впервые было отмечено равенство уровней корреляционных связей между исследуемыми элементами и $C_{орг}$, а также глинистой пелитовой фракцией как

основными фазами-носителями металлов, образующими целостную систему, для донных отложений исследуемых акваторий. Для акваторий с затрудненным водообменом (бухты Севастополя) – это Fe, Cu и Ni. Для донных отложений акваторий с интенсивным водообменом (Феодосийский залив) таких элементов не обнаружено, а в Керченском проливе – это Cr.

Результаты исследований, представленные в четвертом разделе работы, опубликованы в [Котельянец, Коновалов, 2008; Котельянец, Коновалов, 2012; Котельянец, 2022; Котельянец, Совга, 2022; Котельянец и др., 2023; Котельянец, Совга, Коновалов, 2024].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена комплексному исследованию донных отложений прибрежных акваторий Крыма (Севастопольская бухта, Казачья бухта, Балаклавская бухта, Феодосийский залив, Керченский пролив).

Объектами исследования в диссертационной работе были донные отложения мелководных акваторий Крыма с затрудненным водообменом на примере бухт Севастопольского региона (Севастопольской, Казачьей, Балаклавской), с интенсивным водообменом с открытым морем (Феодосийский залив, Керченский пролив). На основе большого массива полученных автором диссертации натурных данных осуществлен анализ особенностей пространственного распределения и накопления микроэлементов в донных отложениях прибрежных акваторий Крыма в зависимости от их геохимических характеристик, гранулометрического состава и гидродинамического режима исследуемых акваторий. Основные научные результаты диссертационной работы могут быть сформулированы следующим образом:

1. Проведенный в работе обзор литературных данных позволил не только оценить современное состояние изученности донных отложений исследуемых мелководных акваторий Черного моря с учетом содержания в них основных осадкообразующих компонентов, но и определить не решенные к настоящему времени проблемы, возникающие при их исследовании. Показано, что для донных отложений этих объектов практически отсутствовали оценки связей пространственного распределения микроэлементов с их геохимическими характеристиками с учетом различий в гидродинамическом режиме акваторий.

2. Впервые для исследуемых акваторий с применением современного метода рентгенофлуоресцентного анализа изучены особенности пространственного распределения и накопления микроэлементов As, Ti, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Fe, Mn в донных отложениях исследуемых прибрежных акваторий Крыма.

3. Показаны особенности пространственного распределения и накопления микроэлементов в донных отложениях исследуемых прибрежных акваторий:

- Севастопольской бухты – превышение геохимического фона (Zn, Ni, Cr, Pb, Fe, V, As, Sr);
- Казачьей бухты – превышение геохимического фона (Zn, Cr, Co, Sr, As);
- Балаклавской бухты – превышение геохимического фона (Zn, Cr, Pb, As, Sr);
- Феодосийского залива – анализ пространственного распределения показал пониженные содержания некоторых исследуемых микроэлементов, а превышение геохимического фона в донных отложениях залива отмечено только для Zn, Cr;
- Керченского пролива – различия в пространственном распределении микроэлементов в осевой части пролива и его прибрежной зоны, наблюдаются пониженные содержания всех микроэлементов (ниже геохимического фона) в донных отложениях пролива, а превышение геохимического фона в проливе отмечено только для Zn, Ni, Cr.

4. В результате корреляционного анализа для донных отложений исследуемых акваторий как с затрудненным, так и с интенсивным водообменом (бухты Севастопольского региона, Феодосийский залив, Керченский пролив) выделены группы микроэлементов, уровень накопления которых зависит от геохимических характеристик донных отложений (содержания $C_{\text{орг}}$, CaCO_3 и гранулометрического состава).

Первая группа – $C_{\text{орг}}$ – Zn, Ni, Cr ($R \geq 0,7$).

Вторая группа – CaCO_3 – Sr ($R \geq 0,7$).

Третья группа – количество илистой фракции донных отложений – Ti, Ni, Co, Fe, Mn ($R \geq 0,8$).

5. Осуществлен анализ корреляционных связей геохимических характеристик донных отложений (содержание $C_{\text{орг}}$, CaCO_3 , илистой фракции) с содержанием конкретных микроэлементов:

- значимые коэффициенты корреляций содержания Zn, Ni, Cr, Cu с органическим веществом ($C_{\text{орг}}$) связаны со способностью образовывать стойкие

соединения с органическими лигандами как в акваториях с интенсивным водообменном, так и в акваториях с затрудненным водообменом;

– высокие значения коэффициентов корреляций содержания Sr с карбонатом кальция (CaCO_3) в донных отложениях связаны со способностью двухвалентного Sr заменять кальций в кристаллической решетке CaCO_3 вне зависимости от его генезиса;

– высокие значения коэффициентов корреляций содержания Mn и Fe с тонкодисперсным материалом (ил) в донных отложениях можно объяснить их способностью образовывать в окислительных условиях собственную мелкодисперсную взвесь в виде MnO_2 и Fe_2O_3 .

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВОЗ	Всемирная организация здравоохранения
ДО	Донные отложения
РФА	Рентгенофлуоресцентный
ЭО	Элемент определения
ОВ	Органическое вещество
C _{орг}	Органический углерод
CaCO ₃	Карбонат кальция
Э.о.	Элемент определения
ТМ	Тяжелые металлы
МЭ	Микроэлементы
Ст.	Станция
Б.	Бухта

Физико-географические наименования

СЗР	Северо-Западный район
ЮБК	Южный берег Крыма

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Абашин, А. А. Среда. История и методика изучения / А. А. Абашин [и др.]. – Киев : Наукова думка, 1982. – 180 с. – (Геология шельфа УССР).
2. Айбулатов, Н. А., Артюхин Ю. В. Геоэкология шельфа и берегов Мирового океана. – СПб.: Гидрометеиздат, 1993. – 304 с.
3. Алёмов, С. В. Многолетние изменения макрозообентоса Балаклавской бухты // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету. Серія: Біологія. – 2010. – № 3(44). – С. 6–9.
4. Архангельский, А. Д. Геологическое строение и история развития Черного моря / А. Д. Архангельский, Н. М. Страхов. – М. ; Л.: Изд-во АН СССР, 1938. – 226 с.
5. Ациховская, Ж. М. Динамика вод Балаклавской бухты и прилегающей акватории Черного моря / Ж. М. Ациховская, А. А. Субботин // Экология моря. – 2000. – Вып. 50. – С. 5–8.
6. Базыкина, А. Ю. моделирование распределения поверхностных длинных волн в бухтах и заливах / А. Ю. Базыкина, С. Ф. Доценко // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2016. – Вып. 4. – С. 10–14.
7. Базелян, В. Л. Общая характеристика влияния дампинга на гидробионты / В. Л. Базелян, Ю. И. Касилов, Г. Ю. Коломийченко // Екологічні проблеми Чорного моря. – Одесса: ОЦНТЕІ, 2021. – С. 23–28.
8. Белоконь, А. Ю. Моделирование распространения волн цунами в Керченском проливе / А. Ю. Белоконь, В. В. Фомин // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. – 2021. – Т. 14, № 1. – С. 67–78. – doi:10.7868/S207366732101007X.
9. Блатов, А. С. Гидрология и гидродинамика шельфовой зоны Черного моря / А. С. Блатов, В. А. Иванов. – Киев: Наукова думка, 1992. – 244 с.

10. Безруков, П. Л. Классификация осадков современных морских водоемов / П. Л. Безруков, А. П. Лисицын // Труды Института океанологии АН СССР. – 1960. – Т. 32. – С. 3–14.
11. Бондарева, Л. В. Флора общезоологического заказника «Бухта Казачья» (Крым, Черное море) // Л. В. Бондарева, Н. А. Мильчакова // Заповедное дело в Украине. – 2002. – Т. 8, № 2. – С. 36–47.
12. Боровская, Р. В. Выявление признаков придонной гипоксии в Азовском море и Керченском проливе на базе контактных и спутниковых данных / Р. В. Боровская, П. Д. Ломакин, Б. Н. Панов, Е. О. Спиридонова // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2009. – № 4 (18). – С. 71–78.
13. Бреховских, В. Ф. Тяжелые металлы в донных отложениях Иваньковского водохранилища / В. Ф. Бреховских, З. В. Волкова, А. Г. Кочарян // Водные ресурсы. – 2001. – Т. 28, № 3. – С. 310–319.
14. Бутузова, Г. Ю. К минералогии осадков Черного моря // Литология и полезные ископаемые. – 1971. – № 4. – С. 15–24.
15. Буфетова, М. В. Оценка загрязнения донных отложений Азовского моря тяжелыми металлами / М. В. Буфетова, О. Н. Фень // Известия высших учебных заведений геология и разведка. – 2016. – № 3. – С. 45–51.
16. Буфетова, М. В. Миграция тяжелых металлов и бора через Керченский пролив / М. В. Буфетова, В. Н. Егоров, Т. В. Малахова, В. Ю. Проскурнин, Н. И. Бобко // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2018. – Вып. 3. – С. 77–81.
17. Виноградов, А. П. Среднее содержание химических элементов в горных породах // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555–571.
18. Виноградова, Н. Н. Донные отложения Сенежского водохранилища и их влияние на его экологическое состояние // Водные ресурсы. – 2001. – Т. 28, № 1. – С. 82–87.
19. Волков, И. И. Перераспределение химических элементов в диагенезе осадков Черного моря / И. И. Волков, В. Ф. Севастьянов // Геохимия осадочных пород и руд. – М.: Наука, 1968. – С. 184–197.

20. Волков, И. И. Роль сульфидов железа при накоплении микроэлементов в осадках Черного моря / И. И. Волков, Л. С. Фомина // Литология и полезные ископаемые. – 1972. – № 2. – С. 18–24.
21. Волков, И. И. Химические элементы в толще глубоководные осадки Черного моря // Исследования по химии моря (отдельные оттиски). – 1973. – Т. 63. – С. 148–171.
22. Геология шельфа СССР. Литология. – Киев : Наукова думка, 1985. – 192 с.
23. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР Т. IV. Черное море. Вып. 3. Современное состояние загрязнения вод Черного моря. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 1996. – 230 с.
24. Горячкин, Ю. Н. Гидрометеорологические условия Феодосийского залива : препринт / Ю. Н. Горячкин, В. А. Иванов, Л. Н. Репетин. – Севастополь, 2004. – 64 с.
25. Глаголева, М. А. К геохимии осадков Черного моря. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 448–476.
26. ГОСТ 17.1.5.01-80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность. – М. : Госстандарт, 1984. – 5 с.
27. ГОСТ 12536-79. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. – М.: Стандартиформ, 2008. – 16 с.
28. ГОСТ ИСО 11465-2011. Качество грунта. Определение массовой доли сухого вещества и массового отношения влаги гравиметрическим методом. – М. : Стандартиформ, 2012. – 11 с.
29. Губанов, В. И. Состояние загрязнения донных отложений Феодосийского залива нефтяными углеводородами и тяжелыми металлами / В. И. Губанов, А. Р. Болтачев, Ю. П. Копытов // Экология моря. – 2008. – Вып. 75. – С. 89–93.

30. Губанов, В. И. Оценка состояния загрязнения донных осадков тяжелыми металлами в прибрежных районах Крыма (Черное море) / В. И. Губанов, Ю. П. Копытов, Н. И. Бобко // Морской экологический журнал. – 2010. – Т. IX, № 4. – С. 38–47.

31. Гуров, К. И. Геохимические характеристики донных отложений акватории Каламитского залива Черного моря / К. И. Гуров, Е. И. Овсяный, Е. А. Котельянец, С. К. Коновалов // Морской гидрофизический журнал. – 2014. – № 5. – С. 69–80.

32. Гуров, К. И. Геохимические характеристики донных отложений акватории Каламитского залива Черного моря / К. И. Гуров, Е. И. Овсяный, Е. А. Котельянец // Морской гидрофизический журнал. – 2014. – № 5. – С. 69–80.

33. Гуров, К. И. Факторы формирования и отличительные особенности физико-химических характеристик донных отложений Балаклавской бухты (Черное море) / К. И. Гуров, Е. И. Овсяный, Е. А. Котельянец, С. К. Коновалов // Морской гидрофизический журнал. – 2015. – № 4. – С. 51–58.

34. Гуров, К. И. Формирование зон экологического риска в прибрежных акваториях Керченского пролива / К. И. Гуров, Ю. С. Гурова, Н. А. Орехова, С. К. Коновалов // Морской гидрофизический журнал. – 2022. – № 38(6). – С. 637–654.

35. Даувальтер, В. А. Накопление тяжелых металлов в оз. Имандра в условиях его промышленного загрязнения / В. А. Даувальтер, Т. И. Моисеенко, Л. П. Кудрявцева [и др.] // Водные ресурсы. – 2000. – Т. 27, № 3. – С. 313–321.

36. Даувальтер, В. А. Геохимия редких элементов в донных отложениях озера Большой Вудявр / В. А. Даувальтер, З. И. Слуковский, Д. Б. Денисов // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2022. – № 19. – С. 86–91.

37. Дацко, В. Г. О вертикальном распределении органического вещества в Черном море // Доклады АН СССР. – 1951. – № 6. – С. 79–85.

38. Добровольский, В. В. Глобальные циклы миграции тяжелых металлов в биосфере // Тяжелые металлы в окружающей среде и охрана природы. – М. : Мысль, 1988. – С. 4–13.

39. Доржанская, М. А. О распределении биол. Ст. АН УССР, 1948,6, с. 82-95.
40. Емельянов, В. А. Геоэкология Черноморского шельфа Украины / В. А. Емельянов [и др.]. – Киев: Академперіодика, 2004. – 296 с.
41. Жунько, Л. М. Система экологического мониторинга морской среды Севастопольского региона: обоснование и организационная концепция / Л. М. Жунько, В. А. Иванов, Ю. П. Ильин [и др.] // Глобальная система наблюдений Черного моря. Фундаментальные и прикладные аспекты. – Севастополь, 2000. – С. 109–118.
42. Еремеев, В. Н. Океанографические условия и экологические проблемы Керченского пролива / В. Н. Еремеев, В. А. Иванов, Ю. П. Ильин // Морской экологический журнал. – 2003. – Т. 2, № 3. – С. 27–40.
43. Завьялов П. О. Оценка загрязнения Керченского пролива и прилегающей акватории Черного моря по данным натурных измерений 2019–2020 гг. / П. О. Завьялов, И. Б. Завьялов, А. С. Ижицкий [и др.] // Океанология. – 2022. – Т. 62, № 2. – С. 194–203. – EDN YHPEHI. – DOI:10.31857/S0030157422020174.
44. Зенкович, В. П. Берега Черного и Азовского морей. – М. : Географгиз, 1958. – 371 с.
45. Зенкович, В. П. Морфология и динамика советских берегов Черного моря. – М. : Изд-во АН СССР, 1960. – Т. 2. – 215 с.
46. Зайцев, Ю. П. Влияние донного тралового промысла на экосистему черноморского шельфа / Ю. П. Зайцев, О. Е. Фесюнов, И. А. Синегуб // Доклады АН Украины. – 1992. – № 3. – С. 156–158.
47. Зернов, С. А. К вопросу об изучении жизни Чёрного моря / С. А. Зернов // Записки Императорской Академии наук по физико-математическому отделению. – 1913. – Т. 32, № 1. – 299 с.
48. Иванов, В. А. Гидролого-гидрохимический режим Севастопольской бухты и его изменения под воздействием климатических и антропогенных

факторов / В. А. Иванов, Е. И. Овсяный, Л. Н. Репетин [и др.]. – Севастополь, 2006. – 90 с.

49. Иванов, Д. В. Структурная взаимосвязь гранулометрического состава, содержания органического вещества и тяжелых металлов в донных отложениях / Д. В. Иванов, В. С. Валиев, И. И. Зиганшин [и др.] // Российский журнал прикладной экологии. – 2020. – № 2. – С. 23–30.

50. Игнатьева, О. Г. Изучение химического состава и оценка уровня загрязнения донных отложений Севастопольской бухты (по результатам исследования 2001-2002 гг.) / О. Г. Игнатьева, Е. И. Овсяный, А. С. Романов // Морской экологический журнал. – 2003. – С. 103–124.

51. Игнатьева, О. Г. Физико-химические характеристики донных отложений бухты Казачьей (Черное море), как показатели ее экологического состояния / О. Г. Игнатьева, А. С. Романов, Е. И. Овсяный [и др.] // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия: Биология, химия. – 2005. – Т. 18 (58), № 2. – С. 43–48.

52. Игнатьева, О. Г. Оценка состояния карбонатной системы вод и изменения содержания органического углерода в донных осадках Севастопольской бухты по данным наблюдений за 1998-2005 годы / О. Г. Игнатьева, А. С. Романов, С. К. Коновалов, Н. А. Орехова // Морской гидрофизический журнал. – 2008. – № 2. – С. 57–67.

53. ИСО 11277:1998. Качество грунта. Определение гранулометрического состава и минерального материала грунта Метод просеивания и седиментации. – 29 с.

54. ИСО 5667-19:2004. Качество воды. Отбор проб. Часть 19. Методические указания по отбору проб морских отложений. – 11 с.

55. Калмыкова Н.А. Введение к курсу-практикуму “Литолого-минералогические методы при экогеологических исследованиях”. С-Пб, 2011г

56. Колбин, В. В. Методы подготовки реперных образцов почв для неразрушающего РФА-анализа // Вестник НЯЦ РК. – 2022. – № 3. – С. 11–20. – <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-11-20>.

57. Колючкина, Г. А. Отчет о предварительных результатах экспедиции Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН и Всемирного фонда дикой природы (WWF) в район Керченского пролива для изучения экологических последствий разлива мазута после аварии танкера “Волгонефть'139” 11 ноября 2007 г. / Г. А. Колючкина, В. А. Спиридонов, Н. А. Беляев, А. В. Макаров, В. И. Перемыпкин, П. В. Хлебопашев, У. В. Симакова ; под ред. В. А. Спиридонова. – Москва, 2008. – 67 с.

58. Кондратьева, Л. М. Вторичное загрязнение водных экосистем // Водные ресурсы. – 2000. – Т. 27, № 2. – С. 221–231.

59. 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, 2007. – Вып. 18. – С. 30–37.

60. Копытов, Ю. П. Уровень загрязненности воды и донных отложений Севастопольской бухты (Черное море) / Ю. П. Копытов, Н. И. Минкина, Э. З. Самышев // Системы контроля окружающей среды. – 2010. – № 14. – С. 199–208.

61. Копытов, Ю. П. Уровень загрязненности воды и донных отложений Севастопольской бухты (Черное море) / Ю. П. Копытов, Н. И. Минкина, Э. З. Самышев // Системы контроля окружающей среды: Средства, модели и мониторинг : сб. науч. тр. – Севастополь : МГИ НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 199–208.

62. Кораблина, И. В. Тяжелые металлы в донных отложениях шельфа северо-восточной части Черного моря в современный период / И. В. Кораблина, Т. О. Барабашин, Н. И. Каталевский // Морской гидрофизический журнал. – 2021. – Т. 37, № 5. – С. 591–609. – DOI:10.22449/0233-7584-2021-5-591-609.

63. Котельянец, Е. А. Влияние физико-химических характеристик донных отложений на распределение микроэлементов на примере акваторий с различной антропогенной нагрузкой (Черное море) / Е. А. Котельянец, К. И. Гуров //

Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2020. – Вып. 4. – С. 117–129. – DOI:10.22449/2413-5577-2020-4-117-129.

64. Котельянец, Е. А. Загрязняющие вещества в донных отложениях Балаклавской бухты (Черное море) / Е. А. Котельянец, К. И. Гуров, Е. А. Тихонова, С. И. Кондратьев // Морской гидрофизический журнал. – 2019. – Т. 35, № 5. – С. 469–480. – DOI:10.22449/0233-7584-2019-5-469-480.

65. Котельянец, Е. А. Некоторые геохимические показатели донных отложений прибрежной акватории под влиянием антропогенного фактора (на примере бухты Казачья, г. Севастополь) / Е. А. Котельянец, К. И. Гуров, Е. А. Тихонова, О. В. Соловьёва // Вестник Удмуртского университета. Серия Биология. Науки о Земле. – 2017. – Т. 27, вып. 1. – С. 5–13.

66. 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. – Т. 2. – С. 106–120.

67. Котельянец, Е. А. Распределение тяжелых металлов в донных отложениях Феодосийского залива / Е. А. Котельянец, С. К. Коновалов // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2008. – Вып. 17. – С. 171–175.

68. Котельянец, Е. А. Тяжелые металлы в донных отложениях Керченского пролива / Е. А. Котельянец, С. К. Коновалов // Морской гидрофизический журнал. – 2012. – № 4. – С. 50–60.

69. Крайнов, С. Р. Основы геохимии подземных вод / С. Р. Крайнов, В. М. Швец. – М. : Недра, 1980. – 230 с.

70. Куфтаркова, Е. А. Гидрохимический режим района, прилегающего к бухте Омега, и факторы, его формирующие / Е. А. Куфтаркова, Н. П. Ковригина, Н. Ю. Родионова // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 1999. – С. 175–189.

71. Котельянец, Е. А. Влияние физико-химических характеристик донных отложений прибрежных акваторий Крыма на пространственное распределение микроэлементов / Е. А. Котельянец, Е. Е. Совга, С. К. Коновалов // Вестник МГУ. – 2024. – Т. 79, № 4. – С. 68–79.
72. Кубряков, А. И. Моделирование циркуляции и распространение загрязняющей примеси в Балаклавской бухте / А. И. Кубряков, М. А. Попов // Морской гидрофизический журнал. – 2005. – № 3. – С. 49–61.
73. Лаптева, А. М. Микроэлементы в донных отложениях Баренцева моря на стандартном разрезе «Кольский меридиан» / А. М. Лаптева, Н. Ф. Плотицына // Вестник МГТУ. – 2017. – Т. 20, № ½. – С. 242–251. – DOI:10.21443/1560-92278-2017-20-1/2-242-251.
74. Лисицын, А. П. Скорость современного осадконакопления в океанах // Океанология. – 1971. – № 6. – С. 957–968.
75. Лисицын, А. П. Осадкообразование в океанах. М. : Наука, 1974. – 438 с.
76. Лисицын, А. П. Процессы океанской седиментации. – М.: Наука, 1978. – 392 с.
77. Лобанова, Т. А. Особенности накопления тяжелых металлов промысловыми видами рыб // Вестник КГУ. – 2008. – № 1. – С. 18–21.
78. Ломакин, П. Д. Антропогенные и природные источники взвешенного вещества в водах Керченского пролива / П. Д. Ломакин, Е. О. Спиридонова, А. И. Чепыженко, А. А. Чепыженко // Морской экологический журнал. – 2008. – VII, № 4. – С. 51–59. – URL: elibrary.ru/download/elibrary_23695883_16794717.pdf (дата обращения: 04.04.2017).
79. Ломакин, П. Д. Океанологическая характеристика и оценка загрязнения вод Балаклавской бухты / П. Д. Ломакин, М. А. Попов. – Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2011. – 184 с.
80. Лоция Черного моря. – Л.: Гидрографический отдел УМС РККА, 1937. – 482 с.

81. Малахова, Л. В. Полихлорированные бифенилы и органический углерод в донных отложениях Севастопольской и Балаклавской бухт (Черное море) // Морской экологический журнал. – 2013. – Т. 12, № 1. – С. 52–58.

82. Матишов, Г. Г. Исследование ветровых течений в Керченском проливе с помощью математического моделирования / Г. Г. Матишов, А. Л. Чикин // Вестник Южного научного центра РАН. – 2012. – Т. 8, № 2. – С. 27–32.

83. Матишов, Г. Г. Нормирование потоков поступления тяжелых металлов в Азовское море по оценкам интенсивности седиментационного самоочищения вод / Г. Г. Матишов, М. В. Буфетова, В. Н. Егоров // Наука Юга России. – 2017. – Т. 13, № 1. – С. 44–58.

84. Методика выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа, регламентированная в документе М049-П/02. – СПб. : ООО «Спектрон», 2002.

85. Минкина Н. И., Самышев Э. З., Копытов Ю. П. Многолетние изменения уровня загрязнения и развития планктона в Севастопольской бухте // Системы контроля окружающей среды. – 2015. – № 1 (21). – С. 82–93.

86. Миронов, О. Г. Санитарно–биологические аспекты экологии Севастопольских бухт в XX веке / О. Г. Миронов, Л. Н. Кирюхина, С. В. Алёмов. – Севастополь, 2003. – 185 с.

87. Митропольский, А. Ю. Геохимия Черного моря / А. Ю. Митропольский, А. А. Безбородов, Е. И. Овсяный. – Киев: Наукова думка, 1982. – 140 с.

88. Митропольський, О. Ю. Комплексний геоекологічний моніторинг шельфу – необхідна умова достовірної оцінки сучасного стану морських екосистем / О. Ю. Митропольський, Є. І. Наседкін, Ю. Д. Степаняк, О.С. Кузнецов // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2005. – Вып. 13. – С. 111–116.

89. Мирзоева, Н. Ю. Оценка скорости седиментации и осадконакопления в прибрежных и глубоководных акваториях Черного моря с использованием

природных и антропогенных (Чернобыльских) радионуклидов / Н. Ю. Мирзоева, С. Б. Гулин, И. Г. Сидоров, Л. В. Гулина // Система Черного моря / отв. ред. академик РАН А. П. Лисицын. – Москва: Научный мир, 2018. – С. 659–670. – DOI:10.29006/978-5-91522-473-4.2018.659

90. Мокеева, М. П. Влияние сбросов различных отходов в морскую среду на гидробионтов // Труды ГОИН. – 1983. – Вып. 167. – С. 23–33.

91. Миронов, О. Г. Комплексные экологические исследования Балаклавской бухты / О. Г. Миронов, Л. Л. Кирюхина, С. В. Алёмов // Экология моря – 1999. – Вып. 49. – С. 16–21.

92. Миронов, О. Г. Санитарно-биологические исследования прибрежных акваторий юго-западного Крыма в начале XXI века / О. Г. Миронов, С. В. Алёмов, Т. Л. Щекатурина; под ред. О. Г. Миронова, С. В. Алёмова. – Симферополь : ИТ «АРИАЛ» – 2018. – 276 с. – DOI:10.21072/978-5-907118-89-8.

93. Мониторинг прибрежной зоны на Черноморском экспериментальном подспутниковом полигоне / под ред. В. А. Иванова, В. А. Дулова; НАН Украины, Морской гидрофизический институт. – Севастополь, 2014. – 526 с.

94. Мощенко, А. В. Факторы, контролирующие содержание загрязняющих веществ в прибрежно-морских донных отложениях района, примыкающего к устью р. Туманная / А. В. Мощенко, В. М. Шулькин, Т. С. Лишавская // Геохимия. – 2001. – № 2. – С. 204–211.

95. Мур, Дж. В. Тяжелые металлы в природных водах / Дж. В. Мур, С. Рамамурти. – М.: Мир, 1987. – 285 с.

96. Нахшина, Е. П. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях водохранилища Днепр. I Марганец / Е. П. Нахшина, В. Н. Белоконь // Гидробиологический журнал. – 1990. – № 26. – С. 76.

97. Наседкин, Е. И. Мониторинг сезонных изменений минерального состава взвешенного вещества осадконакопления / Е. И. Наседкин, А. С. Кузнецов, Н. Н. Цихоцкая, А. К. Ключина // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2005. – Вып. 12. – С. 236–241.

98. Наседкин, Е. И. Некоторые результаты исследований влияния метеорологических факторов на процессы современного осадконакопления / Е. И. Наседкин, А. Н. Иванова, А. С. Кузнецов, А.-К. В. Ключина, С. Н. Довбыш, Ж. Б. Тимофеева // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2009. – Вып. 19. – С. 44–55.

99. Новиков, М. А. Характеристика распределения тяжелых металлов в донных отложениях Баренцева моря (по результатам статистического анализа) / М. А. Новиков, А. Ю. Жилин // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2016. – № 1 В. – № 29.

100. Невесский, Е. Н. Процессы осадкообразования в прибрежной зоне моря. – М. : Наука, 1967. – 255 с.

101. Овсяный, Е. И. Основные источники загрязнения морской среды Севастопольского региона / Е. И. Овсяный, А. С. Романов, Р. Я. Миньковская [и др.] // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2001. – Вып. 2. – С. 138–151.

102. Овсяный, Е. И. Зависимость процессов сорбции тяжелых металлов донными отложениями от физико-химических параметров осадков (Севастопольская бухта, Черное море) / Е. И. Овсяный, А. С. Романов, О. Г. Игнатьева [и др.] // Ученые записки ТНУ. Серия «Биология. Химия». – 2003. – Т. 15 (54). – С. 118–120.

103. Овсяный, Е. И. Исследование органического углерода и карбонатности в донных осадках шельфа Южного берега Крыма / Е. И. Овсяный, К. И. Гуров // Морской гидрофизический журнал. – 2016. – № 1. – С. 62–72. – DOI:10.22449/0233-7584-2016-1-62-72.

104. Овсяный, Е. И. Мышьяк и тяжелые металлы в донных отложениях Балаклавской бухты (Черное море) / Е. И. Овсяный, Е. А. Котельянец, Н. А. Орехова // Морской гидрофизический журнал. – 2009. – № 4. – С. 67–80.

105. Овсяный, Е. И. Органический углерод и карбонатность современных донных отложений Керченского пролива / Е. И. Овсяный, С. К. Коновалов, А. Ю.

Митропольский, Е. А. Котельянец // Геохимия. – 2015. – № 12. – С. 1120–1131. – DOI:10.7868/S0016752515120079.

106. Овсяный, Е. И. Основные источники загрязнения морской среды Севастопольского региона / Е. И. Овсяный, А. С. Романов, Р. Я. Миньковская, И. И. Красновид, Б. А. Озюменко, И. М. Цымбал // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2001. – Вып. 2. – С. 138–152.

107. Овсяный, Е. И. Особенности распределения мышьяка и тяжелых металлов в толще осадков Севастопольской бухты / Е. И. Овсяный, Е. А. Котельянец // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2010. – Вып. 22. – С. 296–302.

108. Овсяный, Е. И. Распределение тяжелых металлов в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты (Черное море) / Е. И. Овсяный, А. С. Романов, О. Г. Игнатьева // Морской экологический журнал. – 2003. – № 2, т. II. – С. 85–93.

109. Овсяный, Е. И. Сток реки Черной, как фактор формирования водно-солевого режима и экологического состояния Севастопольской бухты / Е. И. Овсяный, В. М. Артеменко, А. С. Романов, Н. А. Орехова // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2007. – Вып. 15. – С. 57–65.

110. Овсяный, Е. И. Накопление органического вещества в донных отложениях бухты Казачья (Чёрное море) как следствие антропогенной нагрузки / Е. И. Овсяный, Н. А. Орехова // Метеорология и гидрология. – 2019. – № 5. – С. 85–93.

111. Орехова, Н. А. Полярография донных осадков Севастопольской бухты / Н. А. Орехова, С. К. Коновалов // Морской гидрофизический журнал. – 2009. – № 2. – С. 52–66.

112. Орехова, Н. А. Органическое вещество и гранулометрический состав современных донных отложений Балаклавской бухты (Черное море) / Н. А. Орехова, Е. И. Овсяный, К. И. Гуров, М. А. Попов // Морской

гидрофизический журнал. – 2018. – Т. 34, № 6. – С. 523–533. – DOI:10.22449/0233-7584-2018-6-523-533.

113. Орехова, Н. А. Органическое вещество и окислительно-восстановительные условия в донных отложениях Балаклавской бухты / Н. А. Орехова, Е. И. Овсяный, Е. А. Тихонова // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского Биология. Химия. – 2019. – Т. 5 (71), № 3. – С. 49–64.

114. Орехова, Н. А. Окислительно-восстановительные условия донных отложений и характеристики макрозообентоса бухт Круглой и Казачьей (г. Севастополь) // Морской биологический журнал. – 2021. – Т. 6, № 4. – С. 68–86. – DOI:10.21072/mbj.2021.06.4.06.

115. Осадчая, Т. С. качество донных осадков Севастопольской бухты: ретроспектива и современное состояние / Т. С. Осадчая, С. В. Алёмов, Т. В. Шадрин // Экология моря. – 2004. – Вып. 66. – С. 82–87.

116. Пасынков, А. А. К вопросу о литодинамических процессах в Керченском проливе и районе острова Коса Тузла // ГПИМО. – 2005. – № 2. – С. 120–126.

117. Паламарчук, И. К. Грунты дна и их роль в речных водохранилищах // Обзор. – 1996. – С. 118–127.

118. Перельман, А. И. Геохимия. – Москва: Высш. школа, 1979. – 423 с.

119. Петелин, В. П. Гранулометрический анализ морских донных осадков. – М.: Наука, 1967. – 128 с.

120. Петренко, О. А. Некоторые экологические последствия дампинга в Черном море грунтов, извлеченных при дноуглублении в Керченском проливе // О. А. Петренко, Л. К. Себах, Д. Я. Фащук // Водные ресурсы. – 2002. – Т. 29, № 5. – С. 622–635.

121. Петренко, О. А. Современный уровень загрязнения морской среды Феодосийского залива / О. А. Петренко, С. С. Жугайло, Т. М. Авдеева, С. Н. Аджиумеров // Системы контроля окружающей среды. – 2014. – Вып. 20. – С. 167–171.

122. Петренко, О. А. Результаты многолетних исследований уровня загрязнения морской среды Азово-Черноморского рыбохозяйственного бассейна / О. А. Петренко, С. С. Жугайло, Т. М. Авдеева // Труды Южного научно-исследовательского института рыбного хозяйства и океанографии. – 2015. – Т. 53. – С. 4–18.

123. Попов, М. А. Геоморфологический очерк залива Мегало-Яло и Балаклавской бухты // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2006. – Вып. 14. – С. 209–214.

124. Пилипенко, А. Т. Справочник по элементарной химии. – М., 1977.

125. Романов, А. С. Влияние физико-химических характеристик донных осадков на распределение микроэлементов на примере бухт Севастополя (Чёрное море) / А. С. Романов, Н. А. Орехова, О. Г. Игнатьева, С. К. Коновалов, Е. И. Овсяный // Экология моря. – 2007. – Вып. 73. – С. 85–90.

126. Романовский, С. И. Физическая седиментология. – Л. : Недра, 1988. – 240 с.

127. Слуковский, З. И. Эколога-геохимический анализ состояния донных отложений малых рек урбанизированных территорий (на примере города Петрозаводска) : автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Петрозаводск, 2014. – URL: <https://www.dissercat.com/content/ekologogekhimicheskii-analiz-sostoyaniya-donnykh-otlozhenii-malykh-rek-urbanizirovannykh-t> (дата обращения: 12.10.2024).

128. Совга, Е. Е. Влияние содержания органического вещества в донных отложениях акваторий Крыма с интенсивным водообменом на накопление цинка, хрома и никеля / Е. Е. Совга, Е. А. Котельянец // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2023. – № 1. – С. 65–76. – EDN TZBTZD. – DOI:10.29039/2413-5577-2023-1-65-76.

129. Соловьёва, О. В. Динамика содержания органического вещества в донных отложениях портовых акваторий Севастополя / О. В. Соловьёва, Е. А. Тихонова // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2018. – Т. 4 (70), № 4. – С. 196–206.

130. Соловьёва, О. В. Полициклические ароматические углеводороды в донных отложениях зоны смешения река – море на примере реки Черной и Севастопольской бухты (Черное море) / О. В. Соловьёва [и др.] // Морской гидрофизический журнал. – 2021. – Т. 37, № 3. – С. 362–372. – DOI:10.22449/0233-7584-2021-3-362-372.
131. Страхов, Н. М. Образование осадков в современных водоемах / Н. М. Страхов, Н. Г. Бродская, Л. М. Князева. – М. : Изд-во АН СССР, 1954. – 792 с.
132. Страхов, Н. М. Основы теории литогенеза. – М. : Изд-во АН СССР, 1960. – Т. 1. – 212 с.
133. Страхов, Н. М. Формы железа в отложениях Черного моря и их значение для теории диагенеза. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – С. 35–52.
134. Страхов, Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. – М. : Госгеолтехиздат, 1963. – 535 с.
135. Страхов, Н. М. Распределение и формы нахождения элементов в поверхностном слое современных Черноморских отложений / Н. М. Страхов, М. В. Белова, М. А. Глаголева // Литология и полезные ископаемые. – 1971. – № 2. – С. 3–31.
136. Техногенное загрязнение речных экосистем / Под ред. В. Е. Райнина и Г. Н. Виноградовой. – М.: Научный мир, 2002. – 139 с.
137. Тихонова, Е. А. Оценка уровня загрязнения донных отложений Крымского побережья Черного и Азовского морей / Е. А. Тихонова, Е. А. Котельянец, О. В. Соловьёва // Принципы экологии. – 2016. – № 5 (21). – С. 56–70.
138. Тихонова, Е. А. Содержание органических веществ и тяжелых металлов в донных отложениях Балаклавской бухты (Чёрное море) / Е. А. Тихонова, Е. А. Котельянец, К. И. Гуров // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2019. – Вып. 3. – С. 82–89. – DOI:10.22449/2413-5577-2019-3-82-89.
139. Тримонис, Э. С. Минералогия крупноалевритовой фракции современных глубоководных осадков Черного моря // Материалы по

минералогии, петрографии и геохимии осадочных пород и руд. – Киев : Наукова думка. – 1976. – Вып. 4. – С. 37–49.

140. Христофорова, Н. К. Биоиндикация и мониторинг загрязнения вод тяжелыми металлами. – Л.: Наука, 1989. – 192 с.

141. Хрусталеv, Ю. П. Некоторые особенности распределения и интенсивность осаждения взвешенного материала в Керченском предпроливье Черного моря / Ю. П. Хрусталеv, В. И. Денисов // Океанология. – 2001. – Т. 41, № 6. – С. 945–954.

142. Шванценбах, Г. А. Комплексонометрическое титрование / Г. А. Шванценбах, Г. И. Флашка. – М.: Мир, 1970. – 621 с.

143. Шигабаева, Г. Н. Корреляционный анализ содержания тяжелых металлов в донных отложениях / Г. Н. Шигабаева, Е. О. Ахтырская // Известия МГТУ «МАМИ». – 2014. – Т. 3, № 2. – С. 55–59.

144. Методы исследования донных отложений озер Карелии / Т. С. Шелехова, З. И. Слуковский, Н. Б. Лаврова. – Петрозаводск : Карельский научный центр РАН, 2020. – 111 с

145. Шнюков, Е. Ф. Геолого-геохимические, гидролого-гидрохимические и биологические исследования в 69-м рейсе НИС «Профессор Водяницкий» / Е. Ф. Шнюков, В. А. Емельянов, В. П. Коболев, А. С. Кузнецов, Т. С. Куковская // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2011. – № 4. – С. 91–93.

146. Шимкус, К. М. Донные отложения и черты позднечетвертичной истории Черного моря / К. М. Шимкус, Е. М. Емельянов, Э. С. Тримонис // Земная кора и история развития Черноморской впадины. – М.: Наука, 1975. – С. 84–97.

147. Шнюков, Е. Ф. Керченский пролив / Е. Ф. Шнюков, В. М. Аленкин, А. Л. Путь и др. ; отв. ред. Д. Е. Макаренко. – Киев: Наук. думка, 1981. – 158 с. – (Геология шельфа УССР).

148. Шнюков, Е. Ф. Литолого-стратиграфическая характеристика донных отложений крымского шельфа и глубоководной части Черного моря / Е. Ф. Шнюков, А. В. Иванников, Ю. И. Иноземцев, Г. Н. Орловский,

Н. А. Маслаков, Е. Н. Рыбак, Я. К. Луцив, А. А. Парышев // Геологический журнал. – 2003. – № 1. – С. 9–23.

149. Шостак, Т. А. Методика экспресс-аналитических исследований химического состава и физико-механических свойств морских осадков в специализированных геологических экспедициях / Т. А. Шостак, В. А. Люстерник. – Киев, 1988. – 55 с.

150. Шнюков, Е. Ф. Современные осадки и скорости осадконакопления в голоцене на черноморском шельфе УССР / Е. Ф. Шнюков, В. И. Огородников, Н. Н. Ковалюх, Н. А. Маслаков // Изучение геологической истории и процессов современного осадкообразования Черного и Балтийского морей. – Киев: Наукова думка, 1984. – С. 122–130. – (Труды Международного симпозиума; Ч. 1. Черное море).

151. Bat, L. The contamination status of trace metals in Sinop coast of the Black Sea, Turkey / L. Bat, E. Yesim Özkan, H. Can Öztekin // Caspian J. Env. Sci. – 2015. – Vol. 13, no. 1. – P. 1–10.

152. Burgess, R. M. Concentration and distribution of hydrophobic organic contaminants and metals in the estuaries of Ukraine / R. M. Burgess, A. V. Terletskaia, M. V. Milyukin, M. Povolotskii [et al.] // Marine Pollution Bulletin. – 2009. – Vol. 58, no. 8. – P. 1103–1115.

153. Eckert, S. Trace metal patterns in Black Sea sapropels as a chemostratigraphic tool / S. Eckert, B. Schnetger, H.-J. Brumsack // Geophysical Research Abstracts. – 2009. – Vol. 11. – EGU2009-9371. – EGU General Assembly 2009.

154. Gurov, K. I. Estimation of the trace metals accumulation in bottom sediments and their connection with the granulometric composition / K. I. Gurov, E. A. Kotelyanets // Proceedings of the 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management: Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 18, issue 3.2. – P. 1127–1134.

155. Gurov, Yu. S. Characteristics of Bottom Sediments in the Coastal Areas of the Crimean Peninsula / Yu. S. Gurova, K. I. Gurov, N. A. Orekhova // *Land*. – 2022. – Vol. 11, no. 11. – 1884. – <https://doi.org/10.3390/land11111884>.

156. Forstner, U. Sediment-associated contaminants – novel view of scientific bases for developing remedial options // *Hydrobiologia*. – 1987. – Vol. 149. – P. 221–246.

157. Ho, K. T. An Overview of Toxicant Identification in Sediments and Dredged Materials / K. T. Ho, R. M. Burgess, M. C. Pelletier [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. 2002. – Vol. 44, no. 4. – P. 286–293. – [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00251-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00251-X).

158. Horowitz, A. J. A Primer on Trace Metal-Sediment Chemistry. – Chelsea: Lewis Publ., 1991. – 136 p.

159. Manual for geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter // *Reference Method for Marine Pollution Studies*. – UNEP. – 1995. – № 63. – 74 p.

160. Osadchaya, T. S. Organic carbon and oil hydrocarbons in bottom sediments of Sevastopol Bay (the Black Sea) / T. S. Osadchaya, E. I. Ovsyaniy, R. Kemp, A. S. Romanov, O. G. Ignatieva // *Морской экологический журнал*. – 2003. – № 2, т. II. – С. 94–101.

161. Secieru, D. Heavy metal enrichment of man-made origin of superficial sediment on the continental shelf of the north-western Black Sea / D. Secieru, A. Secieru // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. – 2002. – Vol. 54. – P. 513–526. – <https://doi.org/10.1006/ecss.2000.0671>

162. Sprovieri, M. Heavy Metals, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Surface Sediments of the Naples Harbour (Southern Italy) / M. Sprovieri, M. L. Feo, L. Prevedello [et al.] // *Chemosphere*. – 2007. – Vol. 67, no. 5. – P. 998–1009. – <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.055>

163. Tankeereea, S. P. C. Trace metal distributions in shelf waters of the northwestern Black Sea / S. P. C. Tankeereea, F. L. L. Mullera, J. D. Burtona, P. J.

Stathama, C. Guieub, J.-M. Martin // Continental Shelf Research. – 2001. – Vol. 21. – P. 1501–1532.

164. Topcuoğlu, S. Heavy Metals in Organisms and Sediments from Turkish Coast of the Black Sea, 1997-1998 / S. Topcuoğlu, Ç. Kırbaçoğlu, N. Güngör // Environment International. – 2002. – Vol. 27, no. 7. – P. 521–526. – [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(01\)00099-X](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(01)00099-X).

165. Warmer, H., van Dokkum. Water pollution control in the Netherlands. Policy and practice 2001. – Lelystad: RIZA report, 2002. – 77 p.

166. Wilson, D. E. An Equilibrium model describing the influence of humic materials on the Speciation of Cu, Zn, Mn, in freshwaters // Limnol. and Oceanogr. – 1978. – № 3. – P. 499–507.

ПРИЛОЖЕНИЕ А ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПРИБРЕЖНЫХ АКВАТОРИЯХ КРЫМА

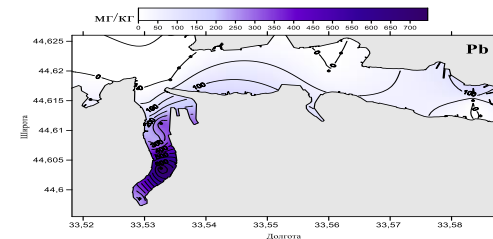
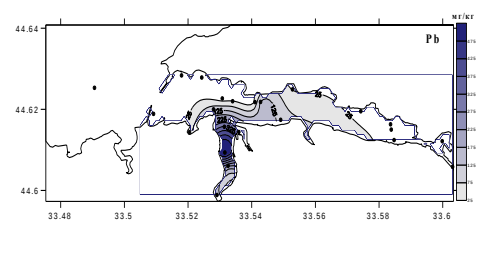
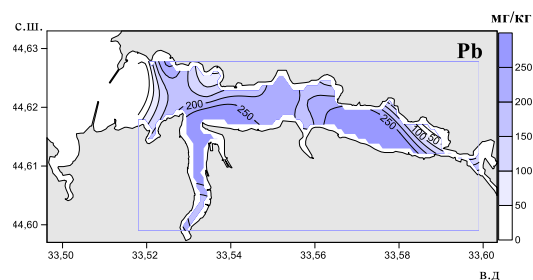
Элемент

2006 г.

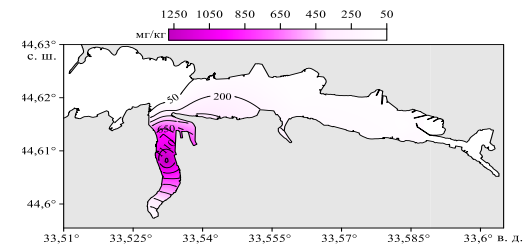
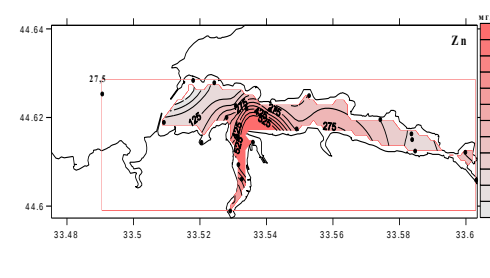
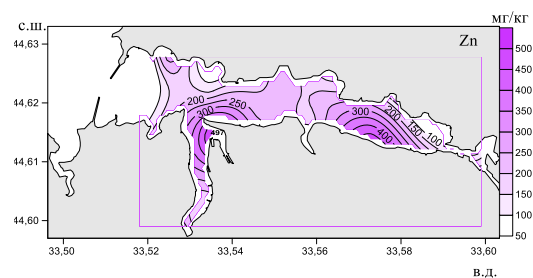
2008 г.

2016 г.

Pb



Zn



As

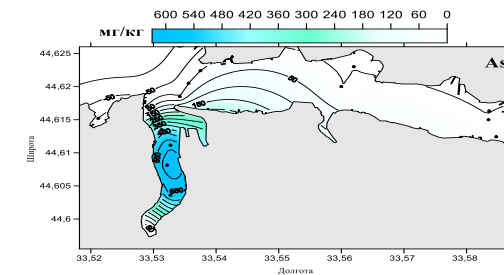
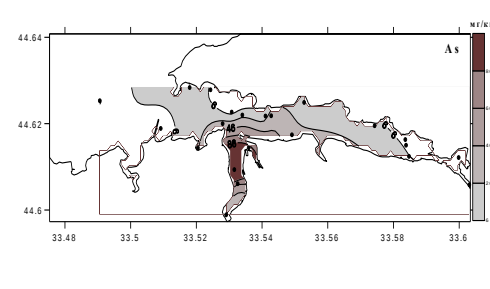
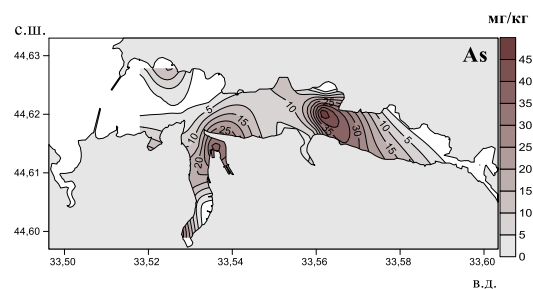
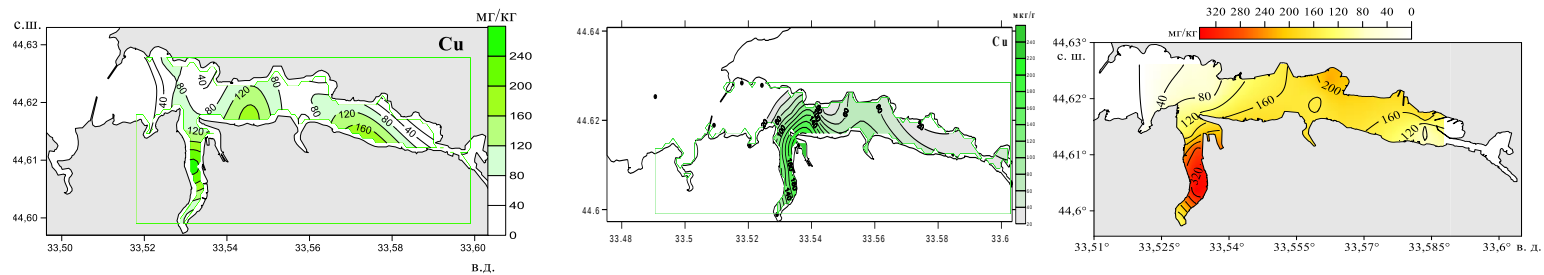
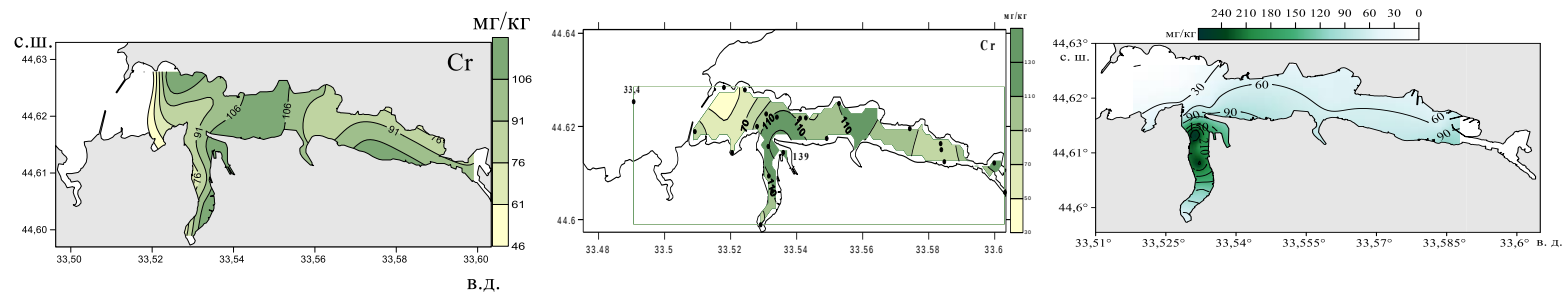


Рисунок А.1 – Пространственное распределение микроэлементов в поверхностном слое донных отложений в Севастопольской бухте

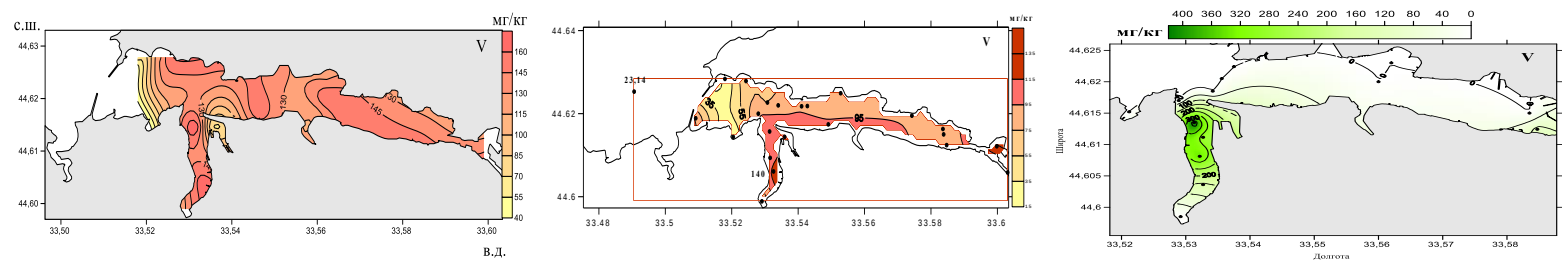
Cu



Cr



V



Ni

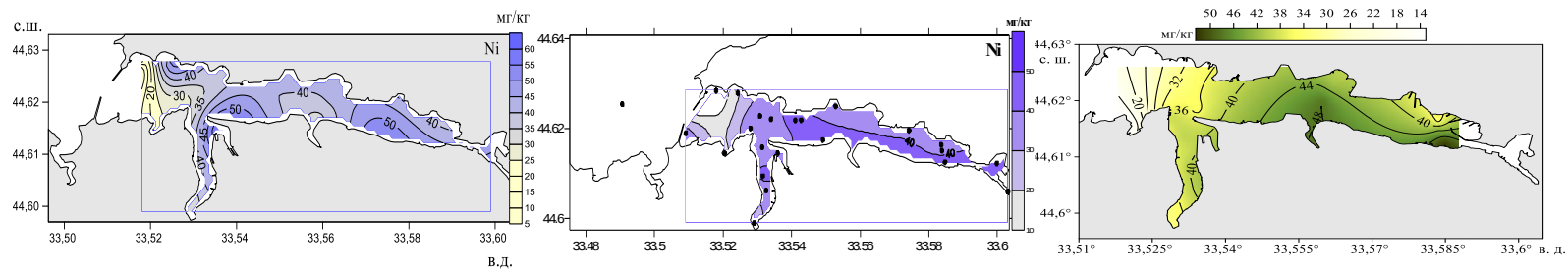
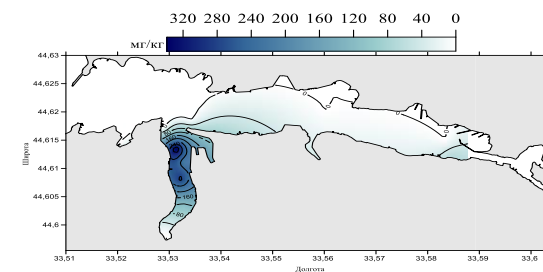
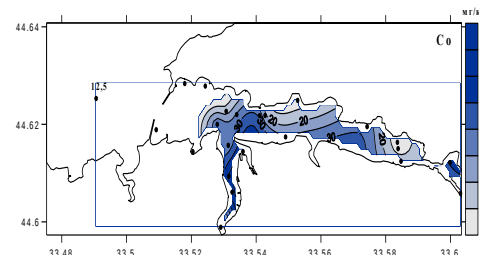
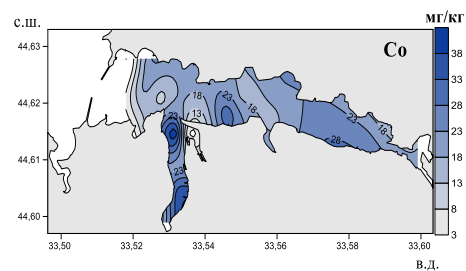
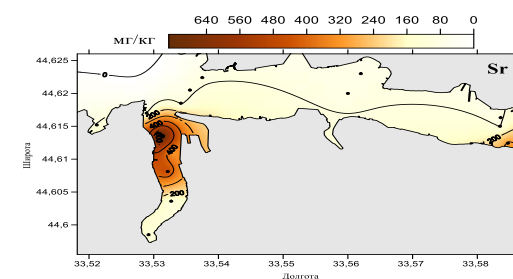
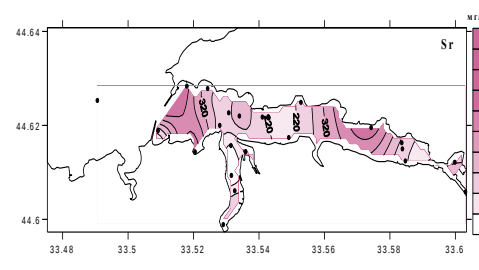
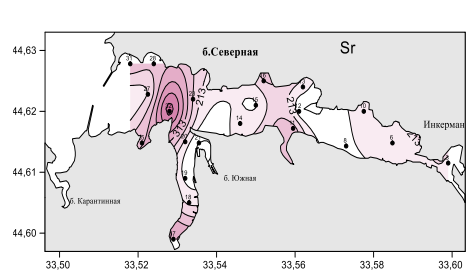


Рисунок А.1 (Продолжение)

Co



Sr



TiO

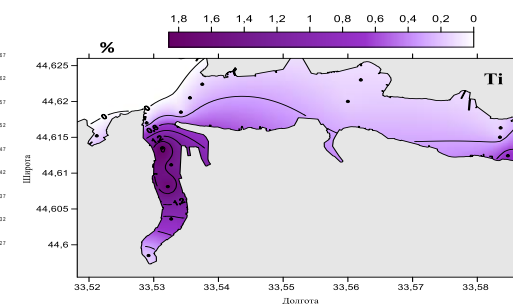
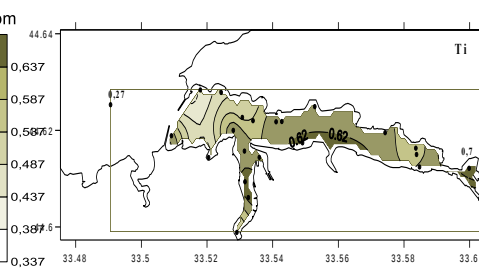
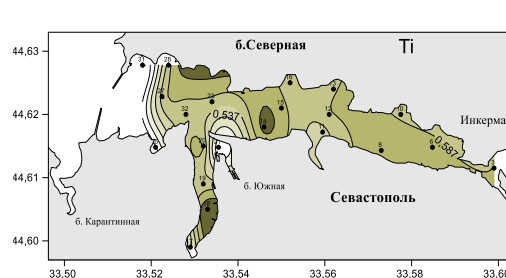


Рисунок А.1 (Продолжение)

MnO

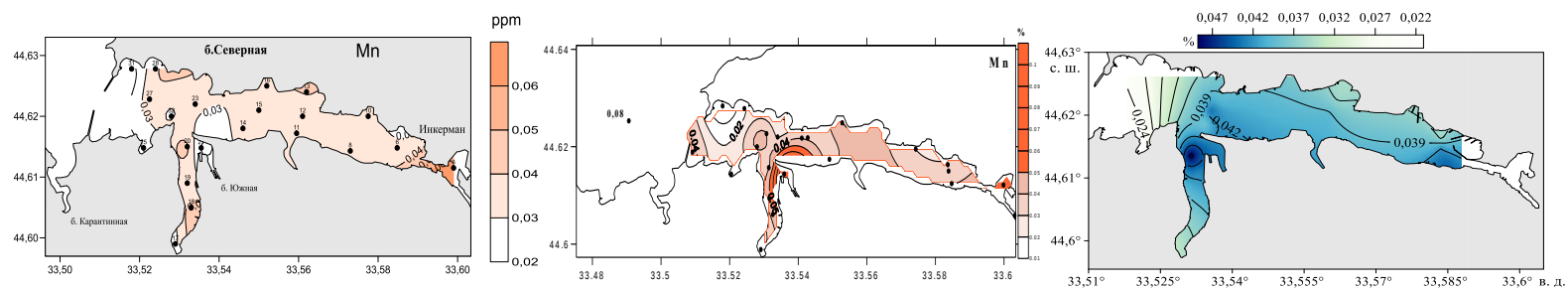
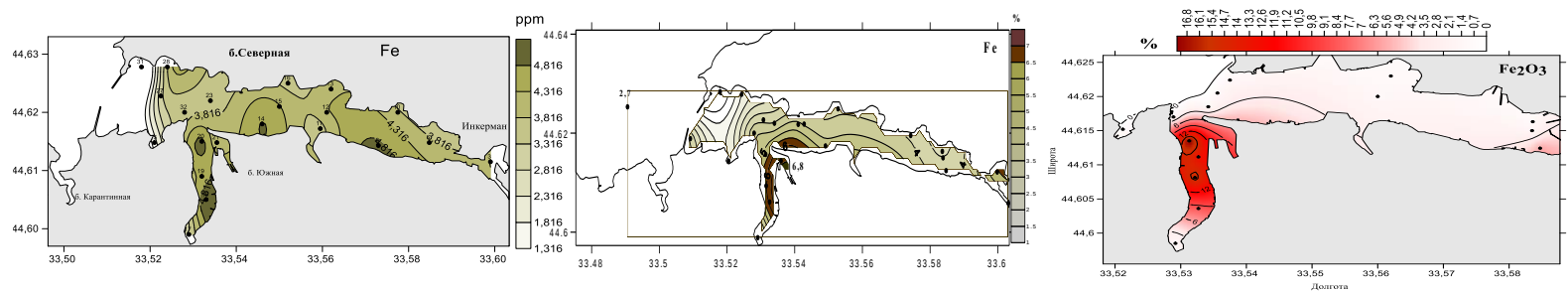
Fe₂O₃

Рисунок А.1 (Продолжение)

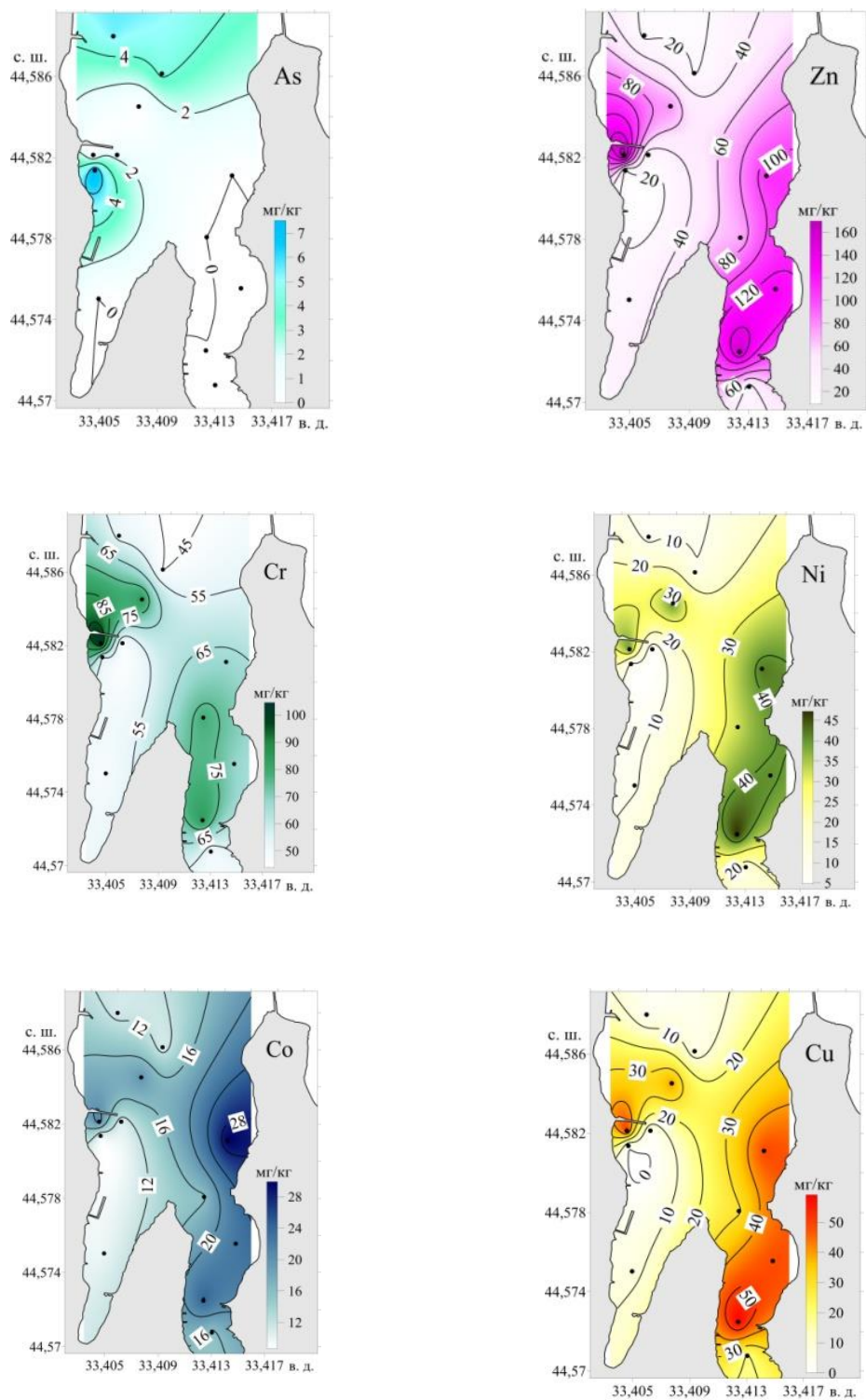


Рисунок А.2 – Пространственное распределение микроэлементов в
поверхностном слое донных отложений
в Казачьей бухте в 2003 г.

Содержание Рb было определено на трех станциях. Его концентрации были ниже предела обнаружения метода РФА

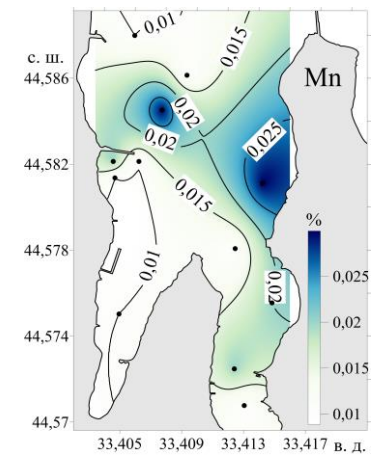
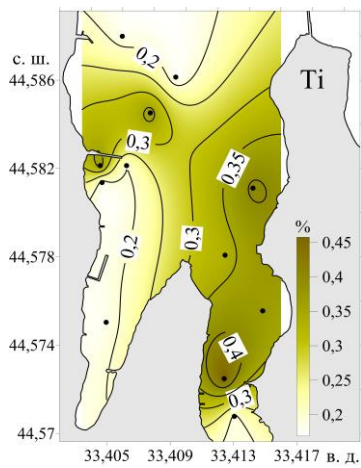
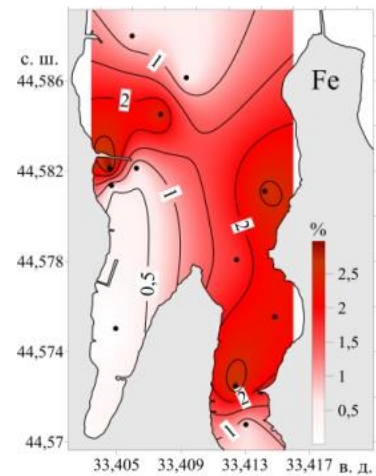
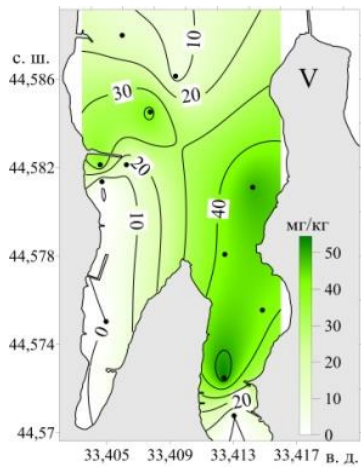
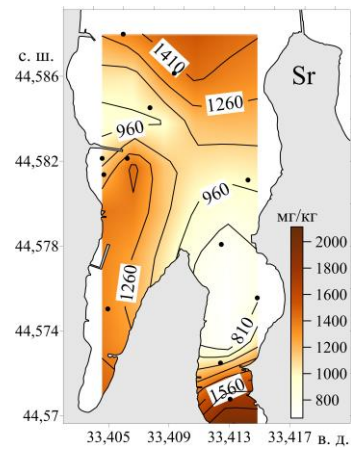


Рисунок А.2 (Продолжение)

Элемент

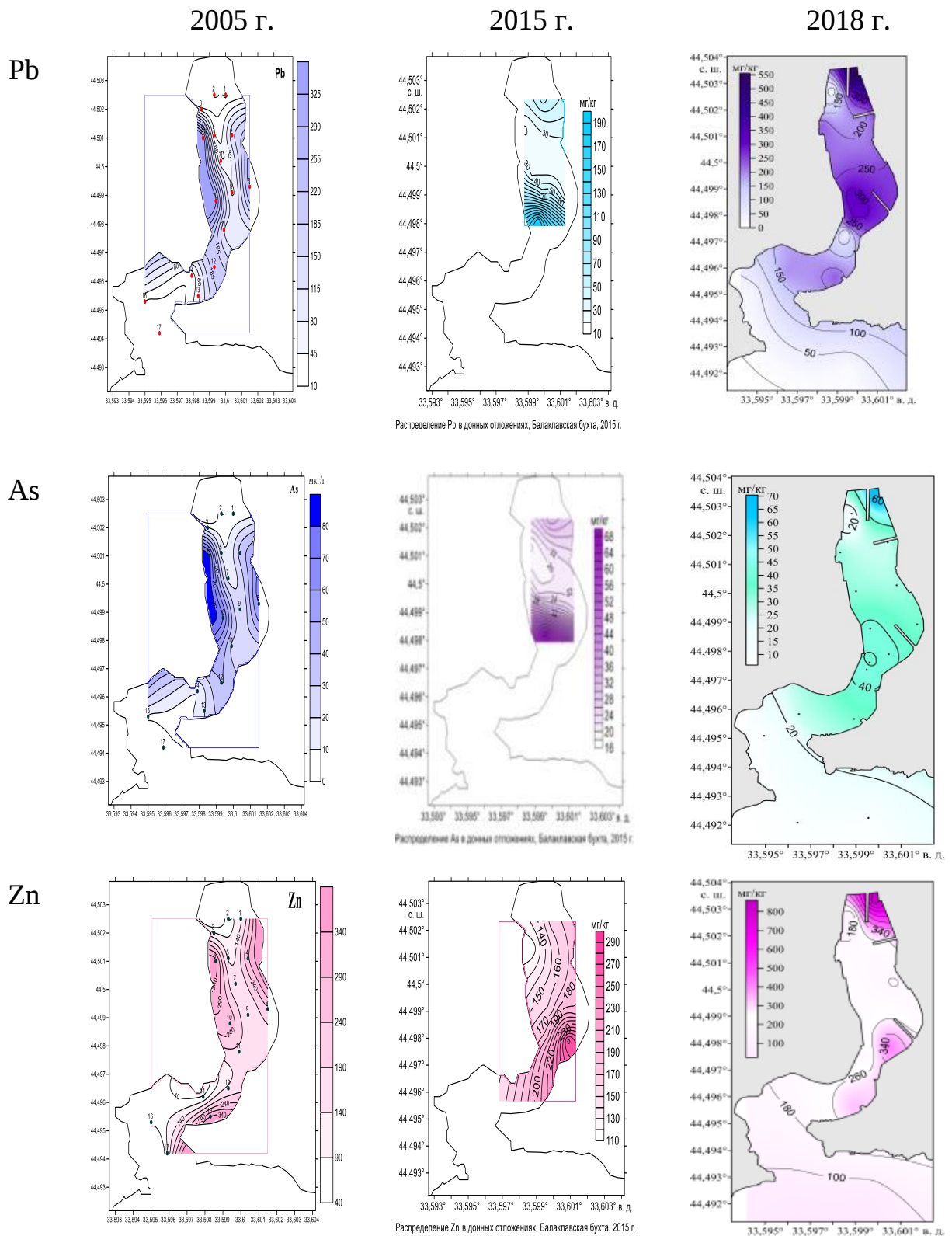
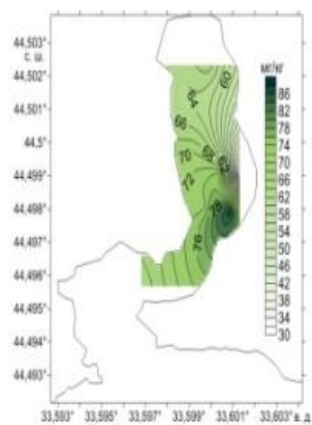
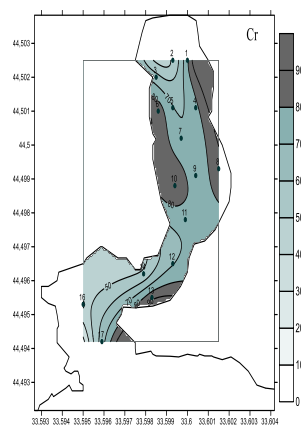
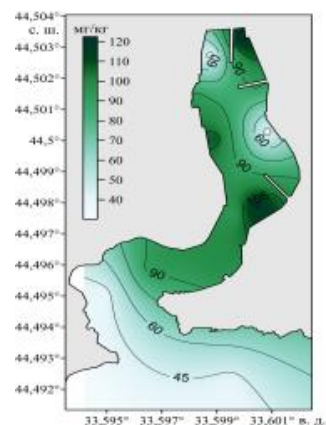


Рисунок А.3 – Пространственное распределение микроэлементов в поверхностном слое донных отложений в Балаклавской бухте

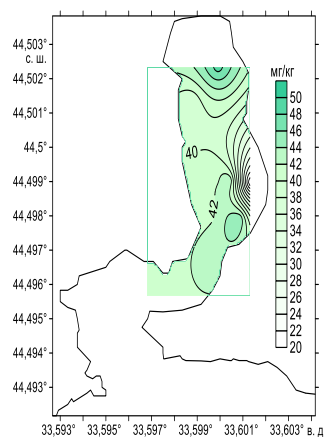
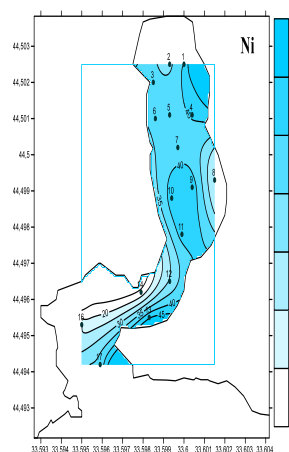
Cr



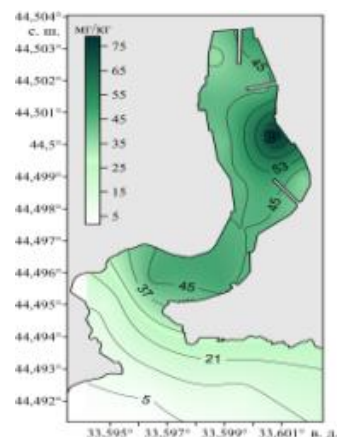
Распределение Cr в донных отложениях, Балаклавская бухта, 2015 г.



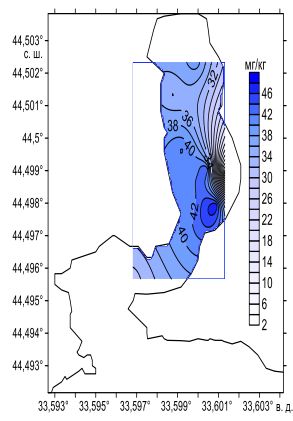
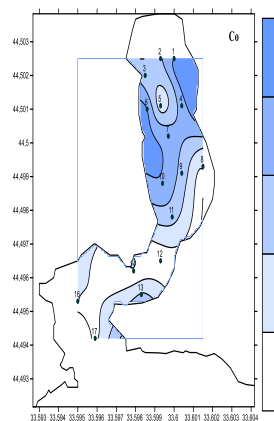
Ni



Распределение Ni в донных отложениях, Балаклавская бухта, 2015 г.



Co



Распределение Co в донных отложениях, Балаклавская бухта, 2015 г.

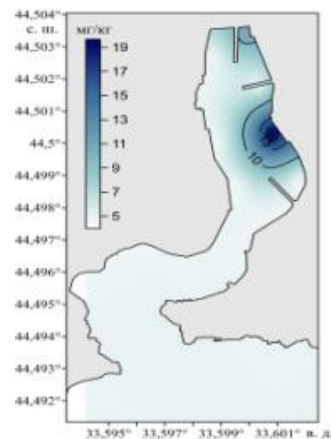
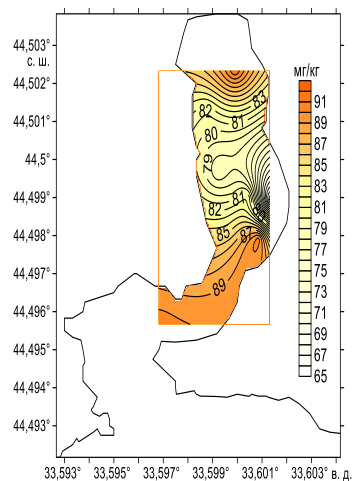
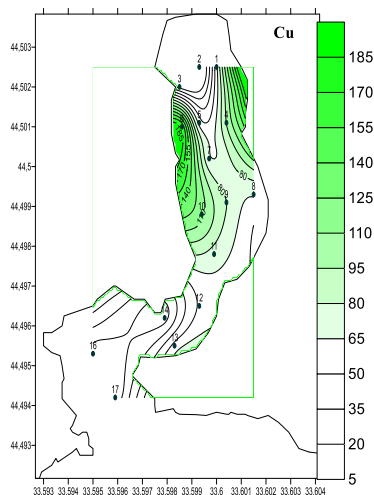
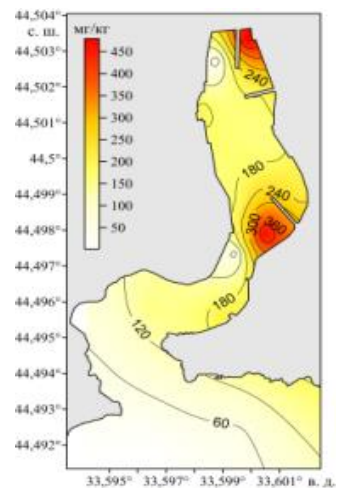


Рисунок А.3 (Продолжение)

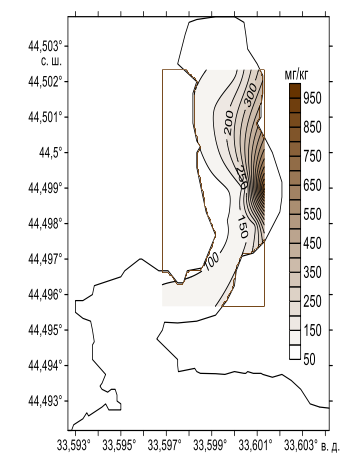
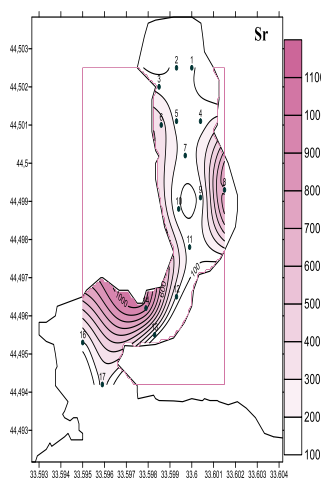
Cu



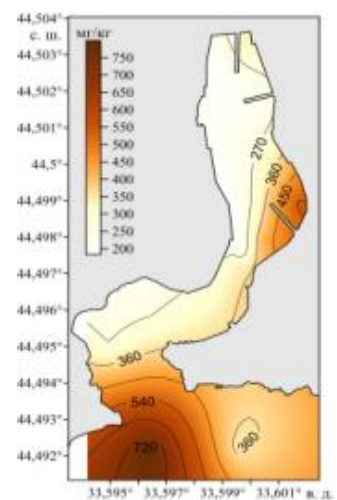
Распределение Cu в донных отложениях, Балаклавская бухта, 2015 г.



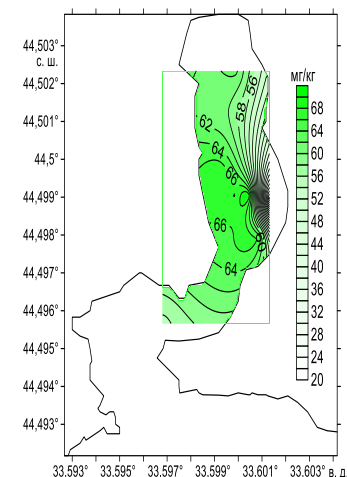
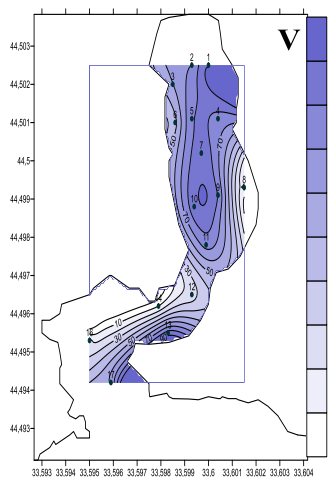
Sr



Распределение Sr в донных отложениях, Балаклавская бухта, 2015 г.



V



Распределение V в донных отложениях, Балаклавская бухта, 2015 г.

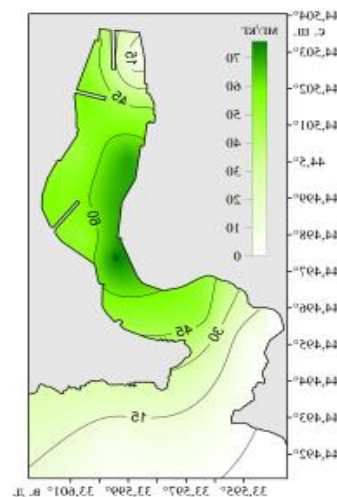


Рисунок А.3 (Продолжение)

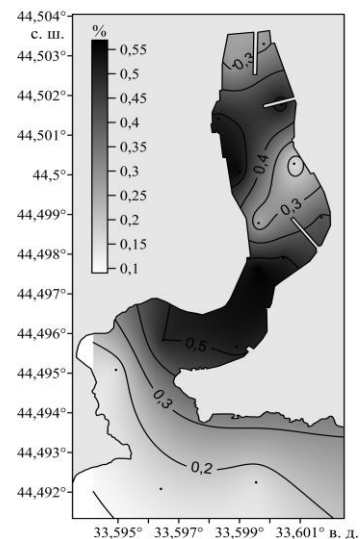
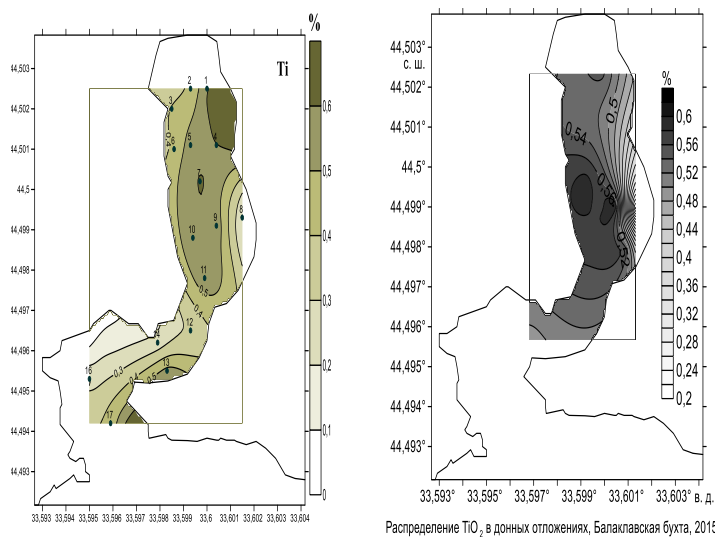
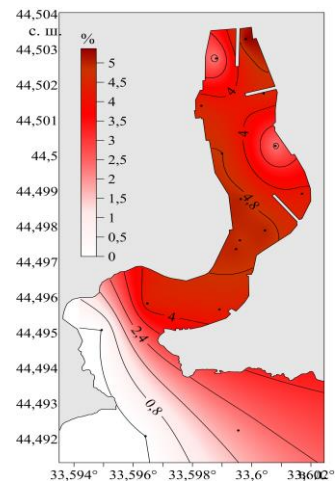
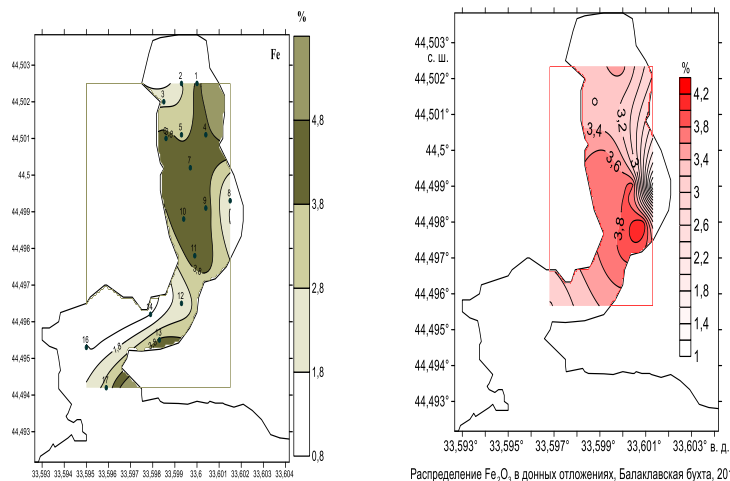
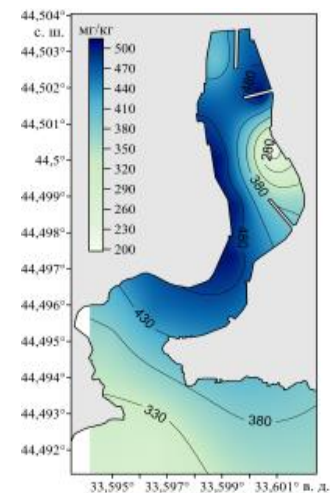
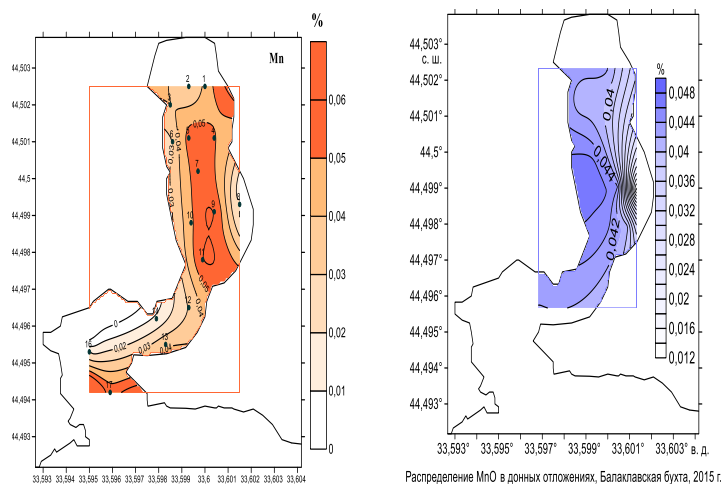
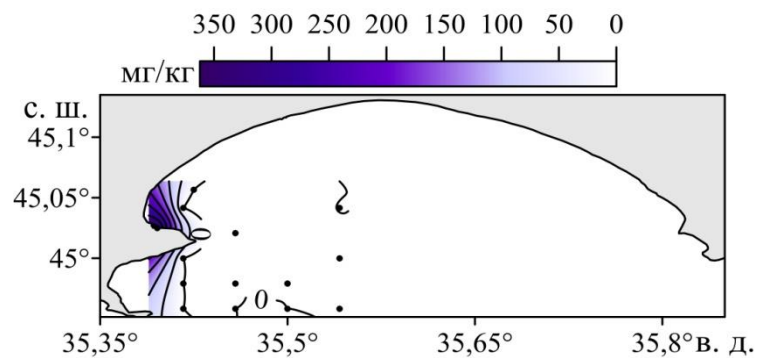
TiO_2  Fe_2O_3  MnO 

Рисунок А.3 (Продолжение)

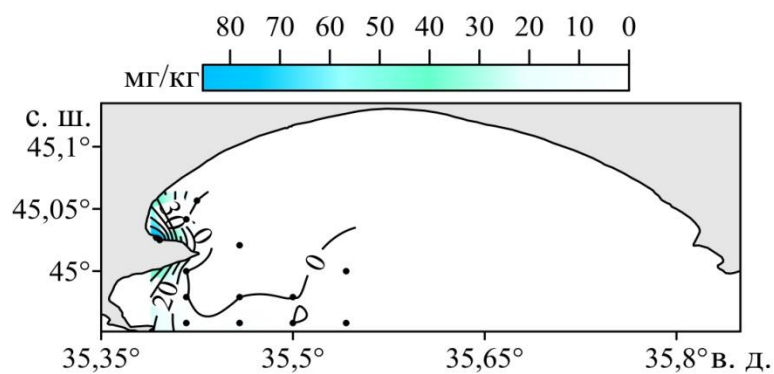
Элемент

2006 г.

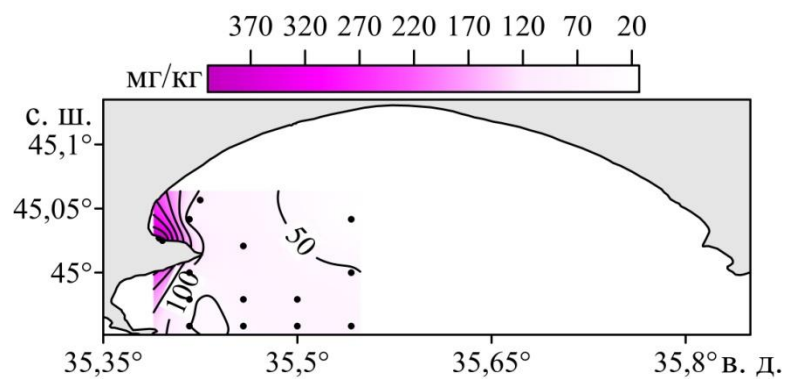
Pb



As



Zn



Cr

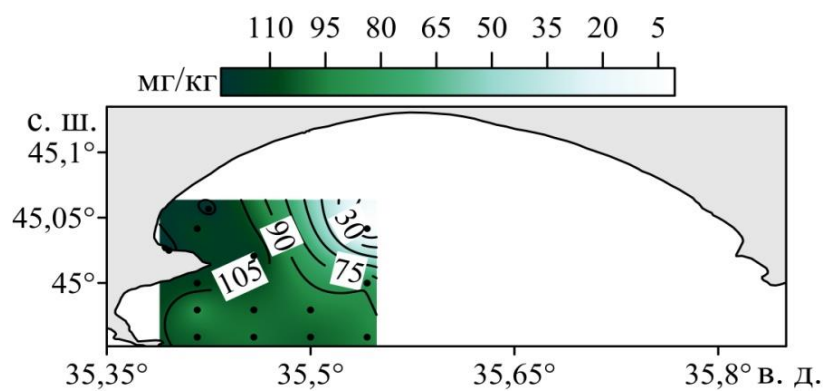
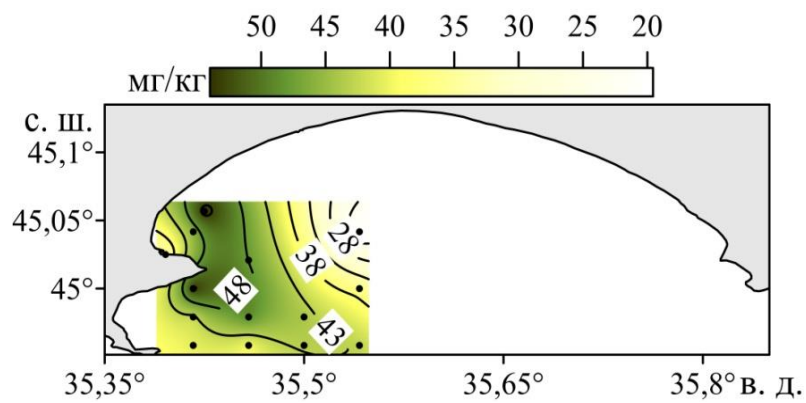
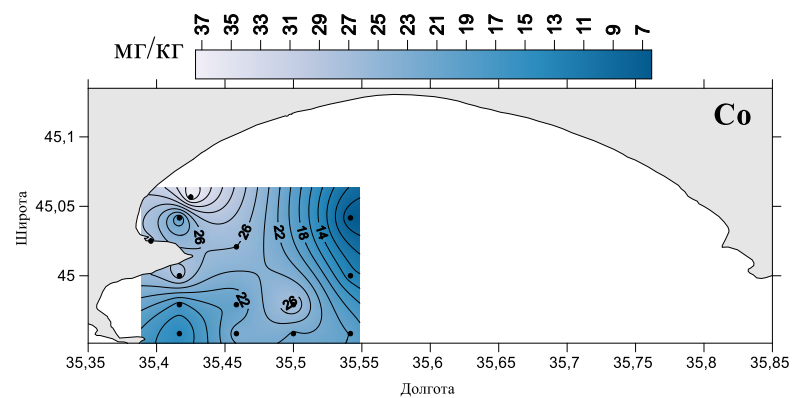


Рисунок А.4 – Пространственное распределение микроэлементов в поверхностном слое донных отложений в Феодосийском заливе в 2006 г.

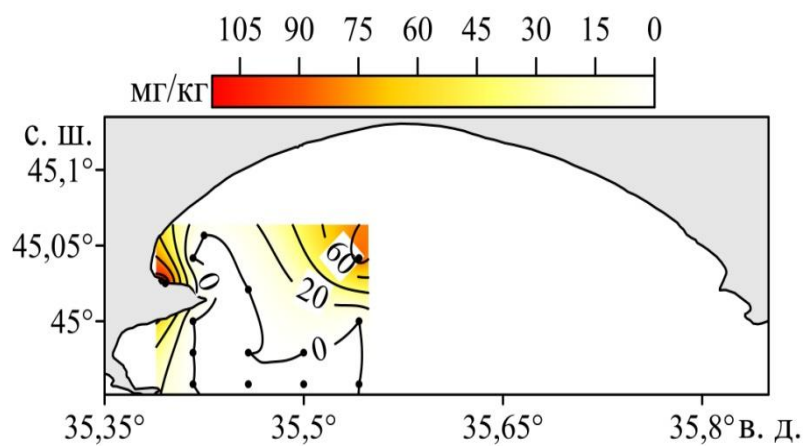
Ni



Co



Cu



Sr

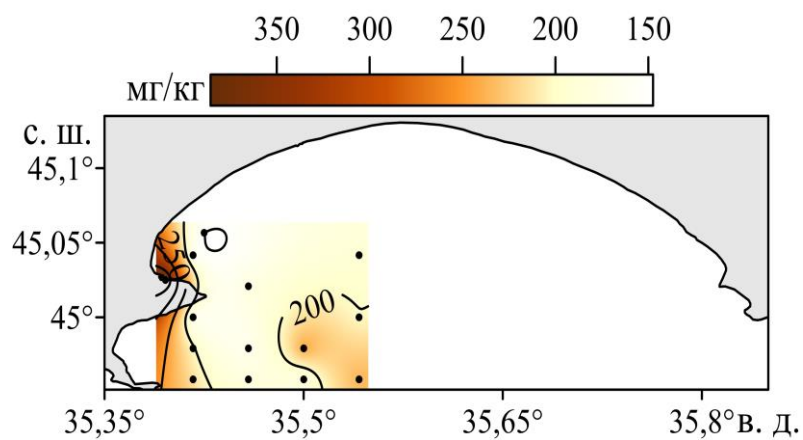


Рисунок А.4 (Продолжение)

V

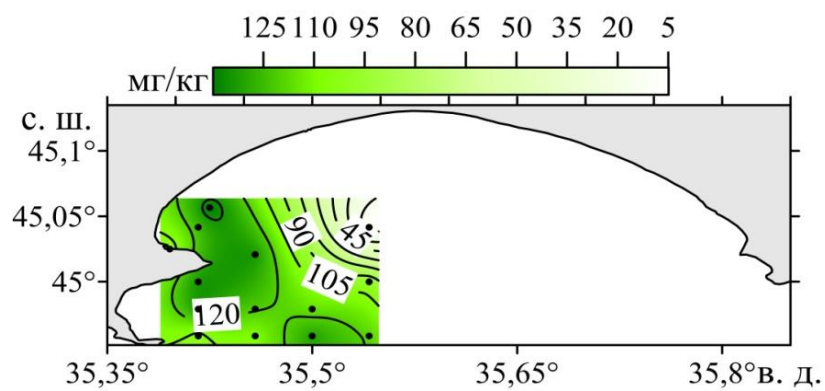
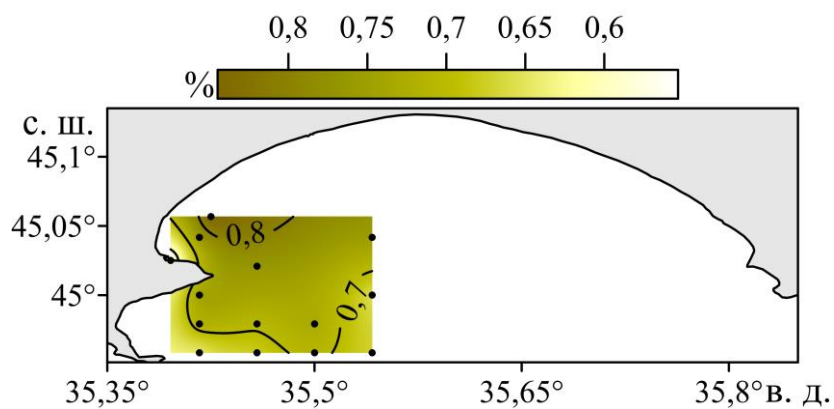
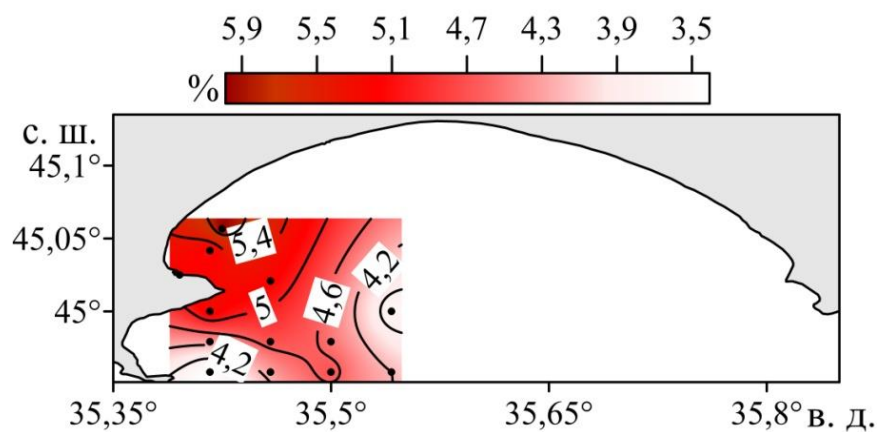
TiO₂Fe₂O₃

Рисунок А.4 (Продолжение)

2007–2008 гг.

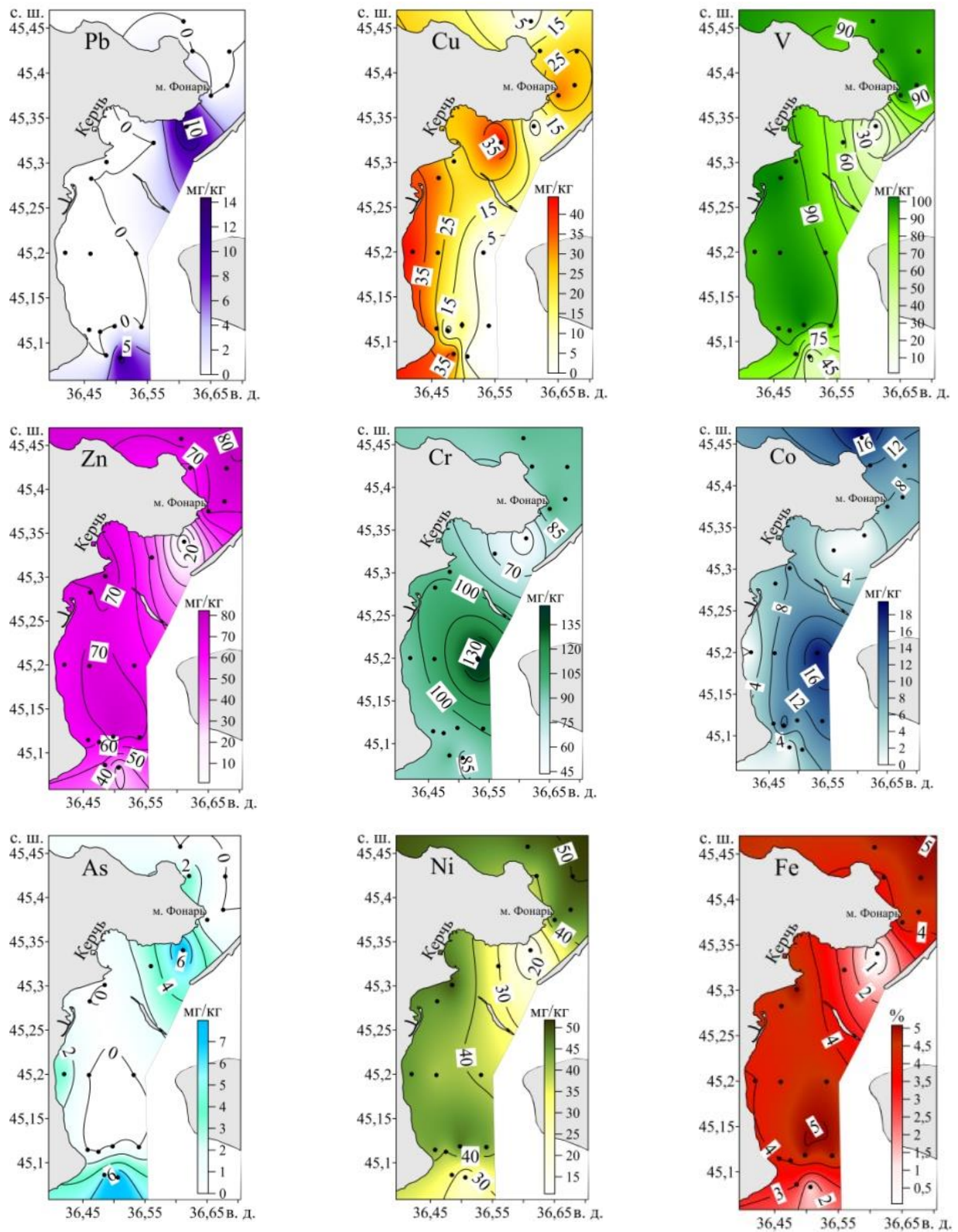


Рисунок А.5 – Пространственное распределение микроэлементов в поверхностном слое донных отложений в Керченском проливе

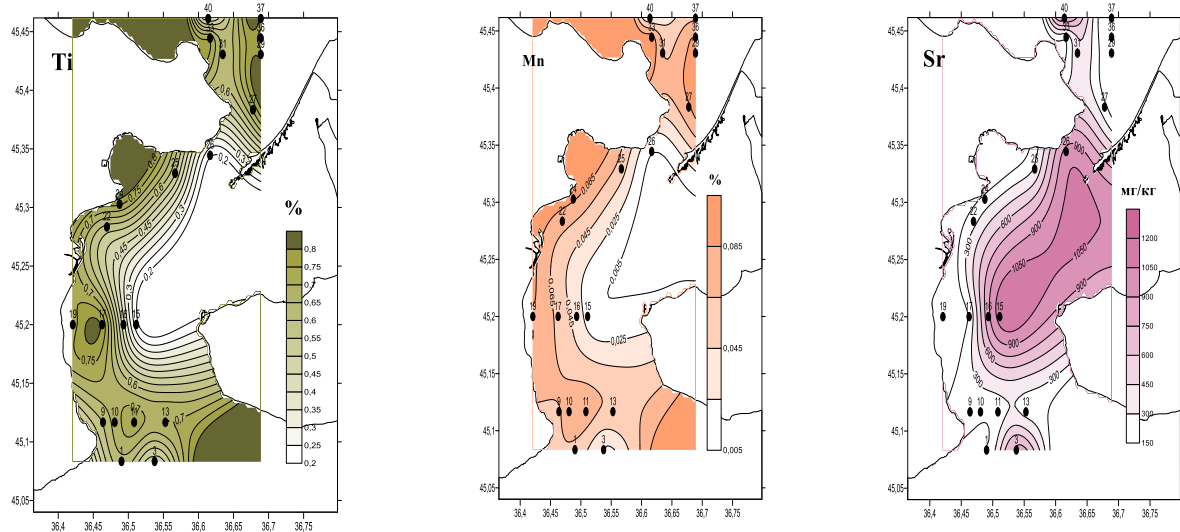


Рисунок А.5 (Продолжение)

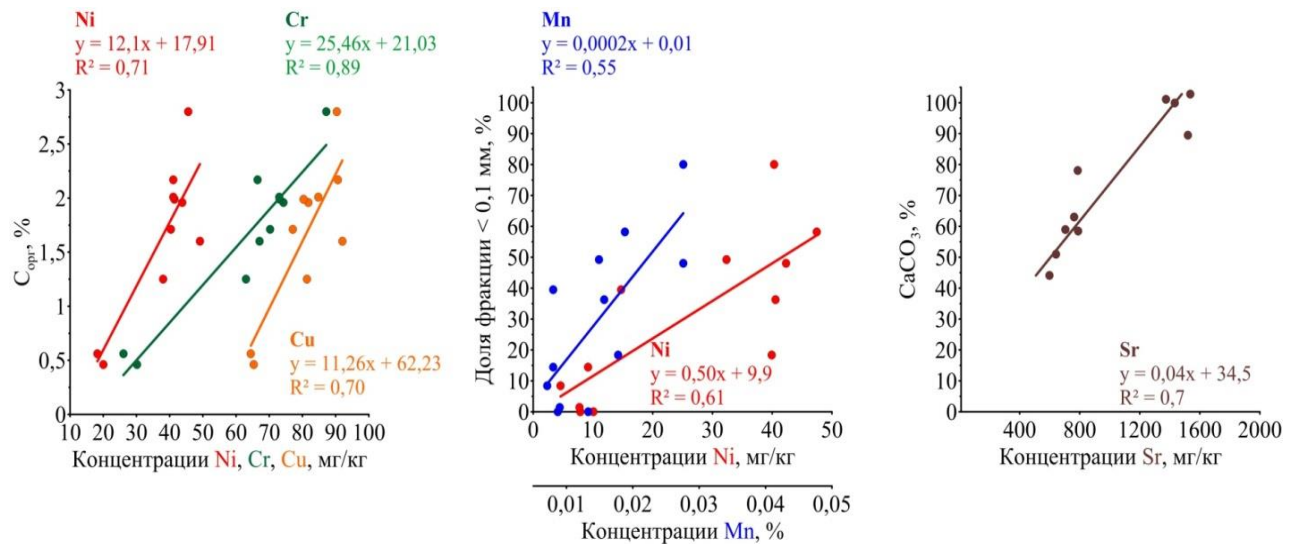


Рисунок А.6 – Парные корреляции для выделенных групп микроэлементов с геохимическими характеристиками донных отложений