УДК 574.032

НОВЫЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ АЗОВСКОГО МОРЯ

И. Г. Корпакова[1], ***А. А. Кленкин***[2], ***Ю. В. Конев***[3], ***Б. Д. Елецкий***[4], ***Н. И. Каталевский***[5], ***Л. Ф. Павленко***[6]

A NEW APPROACH TO ASSESSING THE POLLUTION OF THE AZOV SEA BOTTOM SEDIMENTS

Korpakova I. G., Klenkin A. A., Konev Yu. V., Eletsky B. D., Katalevsky N. I., Pavlenko L. F.

Based on the results of long-term observations (1996-2004), the mean concentrations of priority pollutants were identified. These pollutants include petroleum products, persistent chlorine-organic pesticides, and10 heavy metals, which are characteristic to different types of bottom sediments. The work describes the possibility of comparative assessment of the pollution of bottom sediments on all the area of the ocean floor irrespective of the soil type.

Водная составляющая любой экосистемы характеризуется постоянной изменчивостью, поэтому больший интерес для оценки её состояния представляют данные о загрязненности донных отложений. Именно в них часто накапливаются токсические соединения в количествах, намного (10^3–10^4) превышающих их суммарное содержание в водной толще. Кроме того, перемещение донных осадков по дну водоема происходит с гораздо меньшей скоростью, чем водных масс, а значит, они лучше сохраняют «память» о внешнем воздействии и с большей достоверностью могут выявить источники загрязнения конкретного района.

Химический состав донных отложений, в отличие от водной среды, несет информацию о загрязнении водного объекта за более длительный период времени ещё и потому, что скорость деградации органических соединений в донных отложениях значительно меньше, чем в воде.

Однако интерпретация результатов анализа донных отложений затруднена, по крайней мере, тремя факторами: отсутствием утвержденных нормативов содержания контролируемых веществ, зависимостью степени их накопления от гранулометрического состава грунтов, а также разнообразием и неоднородностью составов донных отложений не только в разных водных объектах, но и на отдельных участках одного водоема или водотока.

Для оценки степени загрязнения грунтов в некоторых работах используются голландские [4], канадские [7] нормативы или срав-

[1]Корпакова Ирина Григорьевна, д-р биол. наук, заместитель директора по научной работе, заведующая отделом природоохранных исследований Азовского научно-исследовательского института рыбного хозяйства.

[2]Кленкин Анатолий Анатольевич, канд. хим. наук, руководитель аналитического испытательного центра, заведующий лабораторией аналитического контроля водных экосистем Азовского научно-исследовательского института рыбного хозяйства.

[3]Конев Юрий Валентинович, генеральный директор ООО «Нефтяная компания “Приазовнефть”».

[4]Елецкий Борис Дмитриевич, канд. геогр. наук, главный эколог ООО «Нефтяная компания “Приазовнефть”».

[5]Каталевский Николай Иванович, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории аналитического контроля водных экосистем Азовского научно-исследовательского института рыбного хозяйства.

[6]Павленко Лилия Федоровна, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории аналитического контроля водных экосистем Азовского научно-исследовательского института рыбного хозяйства.

нение с фоновым содержанием контролируемых веществ [2, 3]. При этом не принимаются во внимание различия фоновых концентраций для разных типов грунтов.

Загрязненность донных отложений различных участков водоемов или водотоков определяется, как правило, без учета типа грунтов и их адсорбционной способности. Кроме того, простая констатация абсолютной загрязненности того или иного района исследуемой акватории не всегда позволяет корректно определить источник поступления загрязнения в данный район. Естественно, что районы водоёма с илистым дном всегда будут на порядок «грязнее» песчаных районов, но это отличие может быть обусловлено лишь большей сорбционной способностью илов. В результате источник загрязнения даже после тщательного анализа большого количества проб может быть либо вообще не установлен, либо назван некорректно.

Таким образом, адекватная сравнительная оценка загрязнения донных отложений различных районов водных экосистем, а также выявление источников повышенного антропогенного воздействия возможны только при нивелировании различий, связанных с гранулометрическим составом донных осадков этих районов.

Цель настоящей работы — выявление районов, подвергающихся повышенному антропогенному воздействию и потенциально опасных для экологического состояния Азовского моря.

Для решения этой задачи использована новая интегральная характеристика степени загрязненности донных осадков, не зависящая от их типа. Разработка такой характеристики основана на результатах регулярных многолетних наблюдений за содержанием приоритетных загрязняющих веществ — нефтепродуктов, пестицидов, тяжелых металлов в донных отложениях моря, отобранных по стандартной сетке 34 станций в течение 14 лет (1996–2004 гг.) в различные сезоны года — весной, летом и осенью.

Для Азовского моря учет типа грунта при оценке уровня загрязнения особенно актуален, так как из-за мелководности зависимость распределения и перемещения осадков от гидродинамических условий и рельефа дна велика. Гидродинамические условия постоянно изменяют и картину пространственного распределения донных отложений разного типа и, соответственно, накопления в них загрязняющих веществ.

Распространенная в морской геологии гранулометрическая классификация донных осадков Института океанологии [1] применима «для хорошо сортированных глубоководных океанических осадков» [5]. Однако донные осадки Азовского моря представлены сложными плохо сортированными гранулометрическими типами, основными из которых являются глинистые илы, мелко- и крупноалевритовые илы, ракушечник и пески [6].

В настоящей работе для градации донных отложений Азовского моря использованы наблюдения, проведенные в различные сезоны 1996–2004 гг. Накопленный многолетний опыт позволил выделить 6 типов донных осадков, установленных на основе двух подходов:

1. Типизация грунта по внешним отличительным признакам, включающая 3 ступени:

– предварительную систематизацию грунта во влажном состоянии (при этом оценивается преобладающая составляющая грунта — ракушечник, песок, ил или их смеси);

– систематизацию после высушивания грунта — при этом проявляется более тонкая структура (на фоне ила проявляются песчаная и ракушечная составляющие), илы приобретают характерную для соответствующего типа грунта окраску и плотность;

– систематизацию по твердости различных типов грунтов.

2. Корреляционная зависимость концентраций некоторых тяжелых металлов с литологическими типами донных отложений.

Поскольку с химической точки зрения ракушечник, известняк, мел — это минералы, состоящие на 90 % из $CaCO_3$, для оценки количественного вклада этих минералов в донные отложения используется стронций, являющийся электронным аналогом кальция (определение стронция проводится совместно с другими металлами, а для определения кальция требуется дополнительный анализ). Состав глины обычно отражается формулой $Al_2O_32SiO_22H_2O$. Помимо названных оксидов, в глине всегда присутствует гидратированный оксид железа. Поэтому для оценки илистой составляющей включено определение алюминия и железа. В качестве косвенных показателей илистой составляющей грунта были использованы совместно встречающиеся ванадий и никель, обладающие такими же свойствами, как и железо. Кроме того, в отличие от железа, присутствие ванадия и

Таблица 1

Интервалы концентраций стронция и других элементов в донных отложениях Азовского моря (мг/кг) в соответствии с выделенными типами осадков

Типы	Стронций	Алюминий	Железо	Никель	Ванадий
1	1 100–1 350	10 000–30 000	0,2–0,9	18–19	10–25
2	400–700	31000–49 000	1,0–1,9	30–45	30–45
3	300–390	50 000–59 000	2,0–2,9	46–55	50–75
4	220–290	60 000–69 000	3,0–3,9	56–65	80–95
5	170– 210	70 000–75 000	4,0–4,9	66–75	100–115
6	120–160	76 000–82 000	5,0–5,3	76–79	120–135

Таблица 2

Средние концентрации нефтепродуктов, характерные для различных типов донных отложений Азовского моря

Тип донных отложений	Число анализов	Диапазон концентраций, г/кг	Диапазон концентраций 50 % проб, г/кг	Средняя характерная концентрация, г/кг
1	93	0,02–1,64	0,13–0,31	0,20
2	92	0,05–1,91	0,23–0,48	0,34
3	90	0,02–1,81	0,30–0,66	0,48
4	186	0,13–2,14	0,49–0,91	0,68
5	220	0,08–2,83	0,50–0,99	0,72
6	150	0,26–4,07	0,57–1,14	0,84

Таблица 3

Средние концентрации пестицидов, характерные для различных типов донных отложений Азовского моря

Тип донных отложений	Число анализов	Диапазон концентраций, мкг/кг	Диапазон концентраций 50 % проб, мкг/кг	Средняя характерная концентрация, мкг/кг
1	109	0,1–4,7	0,1–0,8	0,37
2	96	0,1–10,8	0,4–1,4	0,51
3	112	0,1–12,2	0,4–1,6	0,88
4	213	0,1–72,0	0,6–1,9	1,29
5	233	0,1–19,3	0,7–2,2	1,49
6	164	0,1–19,2	1,1–2,6	2,10

Таблица 4

Средние концентрации тяжелых металлов, характерные для различных типов донных отложений Азовского моря (Fe — в %, остальные элементы — в мг/кг сухого грунта)

Тип донных отложений	Fe	Mn	V	Zn	Cr	Cu	Ni	Pb	As	Cd
1	0,9	254	24	17	39	16	25	6	3	0,08
2	1,6	393	47	41	62	25	39	10	5	0,14
3	2,7	553	69	79	76	29	51	13	7	0,18
4	3,7	601	84	98	80	35	60	17	8	0,22
5	4,6	631	108	111	86	40	69	22	10	0,25
6	5,2	652	125	120	92	46	75	25	12	0,27

никеля в грунтах чаще обусловлено естественным геохимическим фоном, а не антропогенным фактором.

Максимальные концентрации стронция встречаются в осадках, представленных, в основном, ракушечником. При уменьшении доли ракушечника содержание стронция снижается, а содержание других элементов возрастает за счет увеличения доли илистой составляющей и сорбционной способности донных отложений.

Разбивка концентраций перечисленных выше элементов на 6 интервалов, представленных в табл. 1, проведена в соответствии с визуальным описанием донных осадков в сухом и влажном состоянии:

1. Ракушечник цельный, обломки, крошка; песок зернистый, средний, мелкий.

2. Ракушечник, обломки ракушечника или песок с содержанием ила менее 30 % (ил может быть светло-серым, серым, темно-серым).

3. Светло-серый и серый ил с ракушечником (менее 30 %) и песком с содержанием ила (более 30 %).

4. Светло-серый и серый ил с примесью песка и ракушечника, содержание которых составляет менее 30 %.

5. Светло-серый и серый ил, зернистости не видно, имеет заметную твердость.

6. Темно-серый или темный ил, при высыхании очень твердый, на поверхности и в разломе зернистости не видно.

Как уже было отмечено, степень накопления загрязняющих веществ в донных отложениях в конкретном районе зависит не только от интенсивности их поступления из антропогенных источников данного района, но и гранулометрического состава грунтов. При хроническом загрязнении адсорбционная способность грунтов, зависящая от гранулометрического состава, играет определяющую роль в накоплении токсикантов.

Нивелирование типа донных отложений при оценке степени антропогенного воздействия на различные районы Азовского моря можно провести, используя кратность результатов определения концентраций загрязняющих веществ по отношению к концентрациям, характерным (встречающиеся в более 50 % случаев наблюдений) для установленных шести типов донных отложений. Для получения характерных средних концентраций загрязняющих веществ использованы результаты анализа 2 745 проб донных отложений: на содержание нефтепродуктов — 831; пестицидов — 927; тяжелых металлов — 987 проб.

При расчете характерной средней концентрации результаты анализа 25 % проб донных отложений одного типа, в которых концентрации загрязняющих веществ составляли минимальные значения, и 25 % с максимальными значениями были исключены.

Среднее значение результатов анализа 50 % проб было принято как характерное для данного типа донных отложений (табл. 2–4).

Отношение результатов определения загрязняющих веществ в исследуемых донных отложениях и полученных значений средних характерных концентраций для различных типов грунта позволяет получать «нормализованные» результаты анализа, которые можно использовать для сравнения загрязненности донных отложений различных районов моря независимо от их типа.

Распределение донных отложений по площади дна Азовского моря в 2004 г. характеризовалось наличием 1-го и 2-го типов в северо-восточном районе собственно моря, 5-го и 6-го — в центральных районах собственно моря и Таганрогского залива независимо от сезона наблюдений (рис. 1).

На рис. 2–4 показано пространственное распределение нефтепродуктов, пестицидов и тяжелых металлов (на примере меди) по площади дна моря в различные сезоны 2004 г. в абсолютных и относительных концентрациях.

Карты распределения загрязняющих веществ в относительных концентрациях наглядно показывают районы повышенного антропогенного воздействия, нивелируя фактор накопления загрязнения в донных осадках в зависимости от их типа.

Пространственное распределение нефтепродуктов по площади дна моря, представленное в относительных единицах (кратность по отношению к характерной средней концентрации для разных типов грунта), позволило установить районы повышенного антропогенного воздействия в конкретный период наблюдений (рис. 2). Весной (май) 2004 г. более высокое относительное (с учетом их типа) загрязнение донных отложений отмечено в районах Керченского предпроливья и восточной части Таганрогского залива, что может свидетельствовать о поступлении нефтяного загрязнения с черноморскими водами и стоком р. Дон. Летом (июль) и осенью (октябрь) наиболее интенсивное поступление отмечено с северной стороны моря (район Обиточного

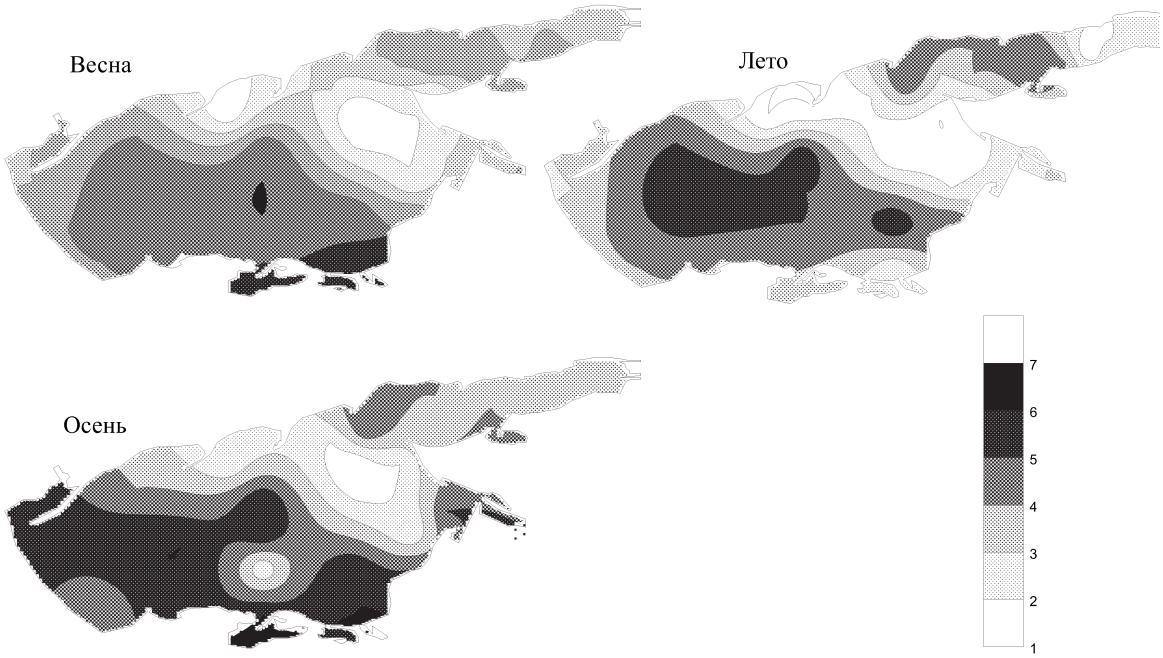


Рис. 1. Распределение типов донных отложений по площади дна Азовского моря в различные сезоны 2004 г.

и Бердянского заливов). Осенью районы повышенного антропогенного воздействия были обнаружены также в Темрюкском заливе (район впадения р. Кубань), центральной части Таганрогского залива (район Ейского лимана) и Белосарайского залива (район влияния стоков г. Мариуполя). Карты распределения по площади дна моря абсолютных концентраций нефтепродуктов в значительной мере повторяют распределение различных типов донных отложений и не позволяют выделять районы повышенного антропогенного воздействия (рис. 1, 2).

Весной пространственное распределение пестицидов в донных отложениях моря как в абсолютных концентрациях, так и относительных единицах существенно не отличалось, вероятно, из-за отсутствия свежего поступления ядохимикатов (рис. 3).

Довольно четкое поступление пестицидов отмечено в летний период: в районах Должанской и Камышеватской кос, впадения р. Кубань и Арабатской стрелки. Осенью наиболее интенсивное поступление пестицидного загрязнения обнаружено в районе Ачуевской косы. Все перечисленные районы являются районами интенсивного земледелия и, следовательно, использования ядохимикатов.

Распределение тяжелых металлов показано на примере меди как наиболее токсичного и распространенного элемента (рис. 4). Карты распределения меди в относительных единицах показали практически равномерное ее распространение по площади дна моря во все периоды наблюдений 2004 г. за исключением одного района — центральной части Таганрогского залива, где осенью обнаружено более высокое относительное содержание меди по сравнению с другими районами (рис. 4). Полученные результаты могут свидетельствовать о практически равномерном поступлении меди в период наблюдений 2004 г. Пространственное распределение абсолютных концентраций меди так же, как и распределение абсолютных концентраций нефтепродуктов, повторяют распределение различных типов отложений по дну моря (рис. 1, 4).

Предлагаемый подход оценки результатов анализа донных отложений по сумме кратностей результатов определения был использован для расчета интегральных показателей загрязненности тяжелыми металлами. Этот подход также может быть использован для расчета обобщенных показателей качества донных отложений конкретного района по данным анализа всех контролируемых токсикантов.

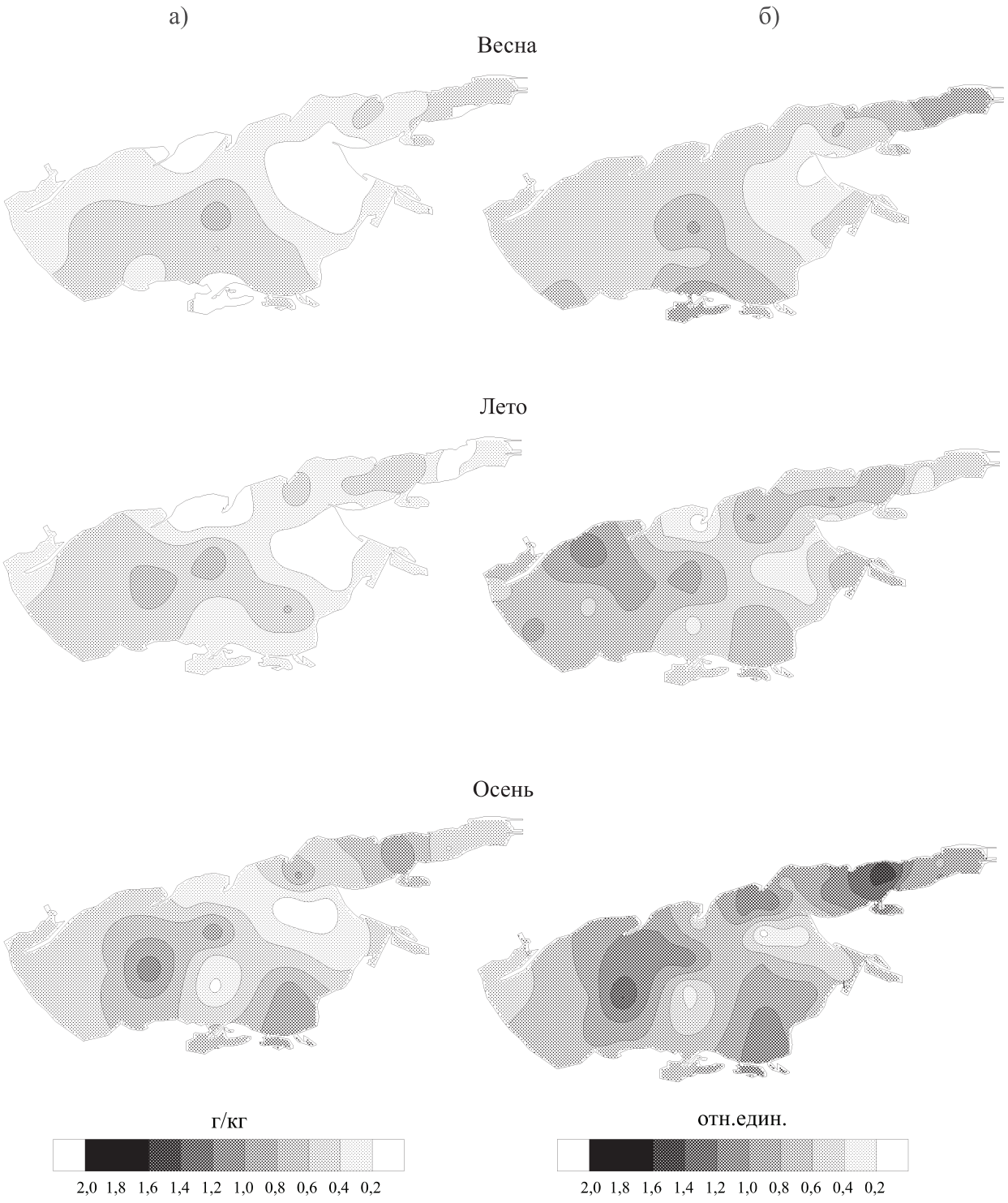


Рис. 2. Распределение нефтепродуктов по площади дна Азовского моря в различные сезоны 2004 г.: *а* — в абсолютных концентрациях (г/кг) сухой массы; *б* — относительных единицах с учетом типа грунта (кратность по отношению к характерной средней концентрации)

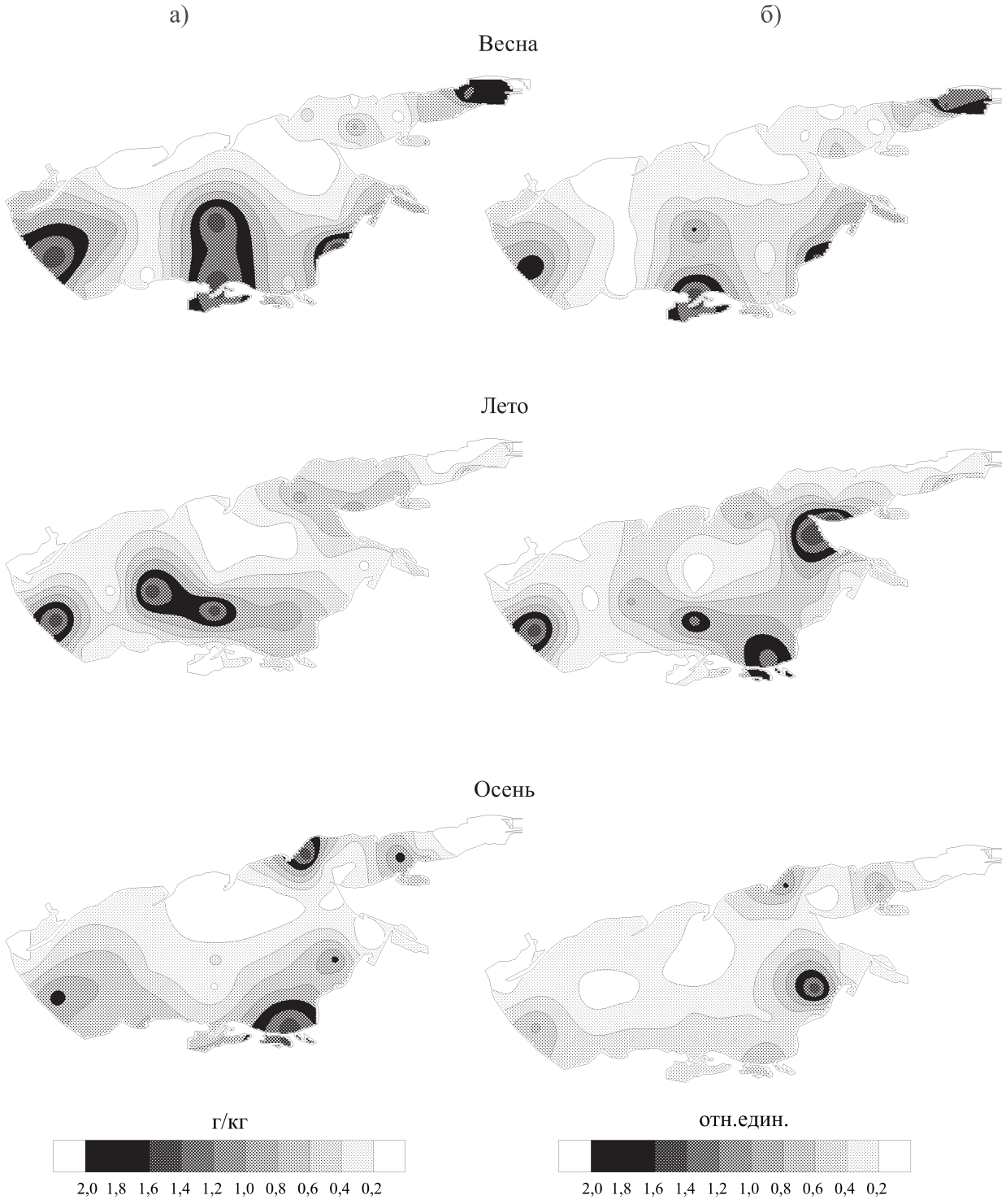


Рис. 3. Распределение ХОП по площади дна Азовского моря в различные сезоны 2004 г.: *а* — в абсолютных концентрациях (г/кг) сухой массы; *б* — относительных единицах с учетом типа грунта (кратность по отношению к характерной средней концентрации)

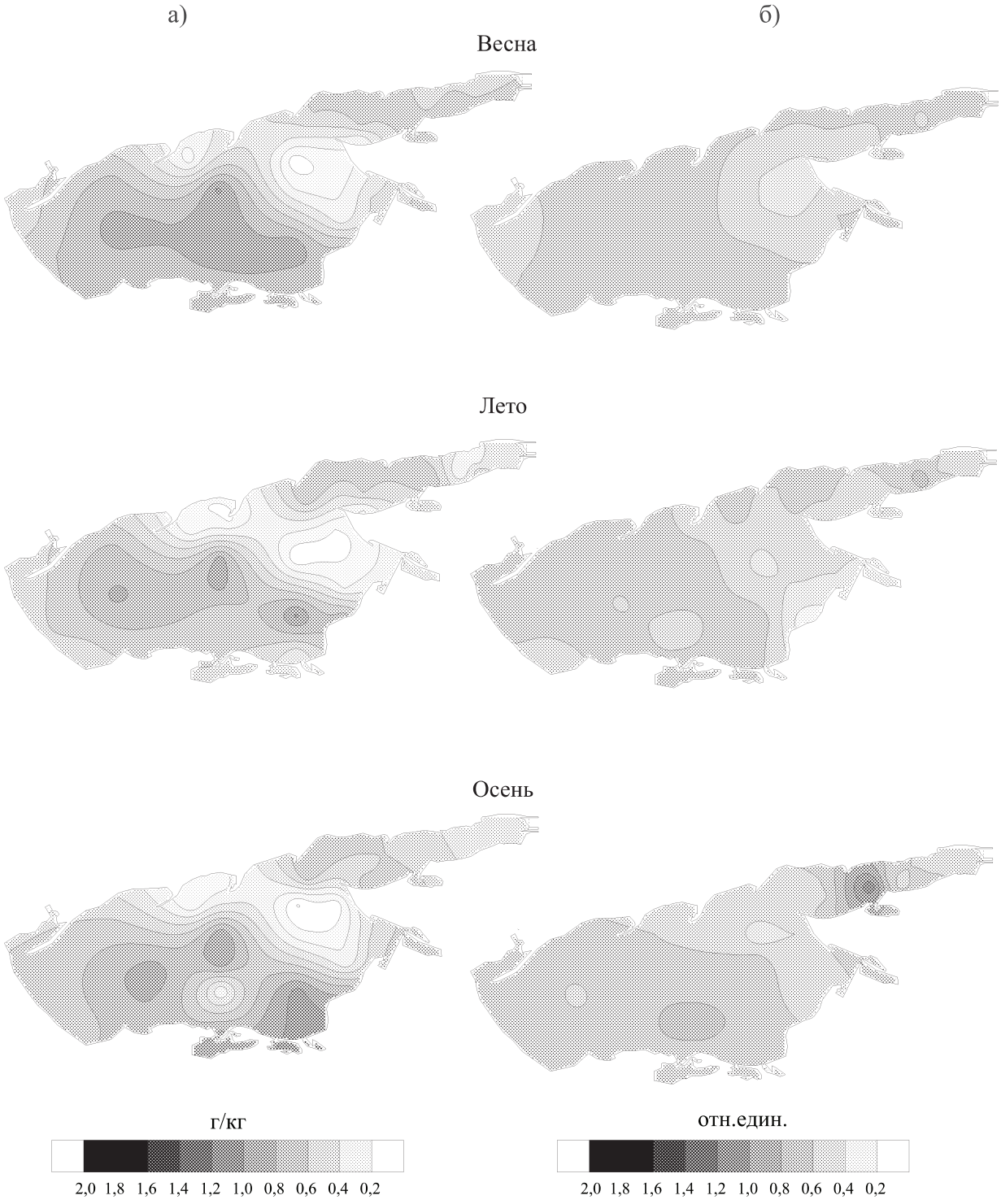


Рис. 4. Распределение меди по площади дна Азовского моря в различные сезоны 2004 г.: *а* — в абсолютных концентрациях (г/кг) сухой массы; *б* — относительных единицах с учетом типа грунта (кратность по отношению к характерной средней концентрации)

Литература

1. *Лисицын А. П., Безруков П. Л.* Классификация осадков современных морских водоемов // Геологические исследования в дальневосточных морях: Тр. ин-та океанологии, 1960. Т. 32. С. 3–14.
2. *Лукин А. А., Даувальтер В. А., Новоселов А. П.* Экосистема Печоры в современных условиях. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2000. 192 с.
3. *Немировская И. А.* Углеводороды воды, взвеси и донных осадков Охотского моря (распределение, формы миграции, генезис). В сб.: Комплексные исследования экосистемы Охотского моря. М.: Изд-во ВНИРО, 1997. С. 172–179.
4. Нормы и критерии оценки загрязненности донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга / Рег. норматив, разраб. в рамках российско-голландского сотрудничества по программе PSO 95/RF/3/1. Санкт-Петербург, 1996. 20 с.
5. *Шнюков Е. Ф., Орловский Г. Н., Усенко В. П., Григорьев А. В., Гордиевич В. А.* Геология Азовского моря. Киев: Наукова Думка, 1974. 248 с.
6. *Хрусталев Ю. П.* Закономерности осадконакопления во внутриконтинентальных морях аридной зоны. Л.: Наука, 1989. 261 с.
7. *Warwick W. F.* Indexing deformities in ligulae and antennae of Procladius larvae (Diptera: Chironomidae): application to contaminant-stressed environments // Can. J. Fish. Aquat. Sci. 1991. V. 48. No. 7. P. 1151–1166.

Статья поступила 5 июня 2005 г.
Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства
ООО «Нефтяная компания “Приазовнефть”», г. Краснодар
© Корпакова И. Г., Кленкин А. А., Конев Ю. В., Елецкий Б. Д., Каталевский Н. И., Павленко Л. Ф., 2005