

УДК 546. 4/.8 : 551.462.32 (262.5)

**В.М. Кадошников¹, В.В. Шкапенко¹, Б.А. Горлицкий¹,
И.Р. Писанская¹, Ю.Д. Смирнова²**

¹ Институт геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34а
E-mail: etn@rambler.ru

² Карадагский государственный заповедник НАН Украины
98188, г. Феодосия, п. Курортное, Украина, пр. Науки, 19

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЕВАСТОПОЛЬСКОЙ БУХТЫ

Рассмотрена природа органических и минеральных веществ в донных осадках на выходе из Севастопольской бухты. Показано, что минеральный состав донных отложений представлен преимущественно высокодисперсным кальцитом и кварцем, с незначительной примесью глинистых минералов, а органические вещества — гумусом с примесью углеводов. Донные осадки содержат тяжелые металлы, количество которых зависит от минерального состава и природы органических веществ.

Введение. По оценкам Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), одними из основных загрязняющих веществ морской среды являются тяжелые металлы, большинство из которых биохимически активны, обладают высокой токсичностью и способностью к накоплению. Повышенное содержание микроэлементов в воде и донных отложениях создает угрозу аномального развития не только для отдельных особей, но и для целых популяций живых организмов [3]. Одна из важных задач контроля уровня загрязнения морской среды — изучение донных осадков, в частности определение содержания и распределения тяжелых металлов.

Зонами устойчивого загрязнения морских экосистем являются области схождения разнородных водных масс в акваториях бухт и эстуарий [2]. Загрязняющие вещества распределяются неравномерно, образуя зоны повышенного уровня загрязнения: в эвфотическом слое, фронтальных зонах и поверхностном слое донных осадков [4]. Накопление тяжелых

металлов в верхнем слое донных осадков обусловлено возникновением устойчивых техногенных аномалий с соответствующими им ареалами экологического риска для бентосных сообществ и районами вероятного вторичного загрязнения [1, 6]. Абсолютные значения концентрации металлов изменяются в очень широком диапазоне и зоны повышенных концентраций не всегда определяются близостью к источнику загрязнения, в результате чего весьма сложно определить уровень загрязнения и связанную с ним величину фактора риска для биологических сообществ. В Севастопольской бухте значения концентрации Cu, Co, Cr, V, Ti в донных осадках превышают их естественно-природное содержание [6], а Ni — в бухте Казачья, что указывает на наличие источников антропогенного загрязнения, характеризующихся разными количественным и качественным составом, дискретностью поступления и местоположением.

По мнению авторов [7], физико-химические характеристики осадков влияют на распределение и накопление металлов: тонкодисперсные осадки преимущественно накапливают Ni, Co, V, Ti, Fe, Mn, а органические веществ-

© В.М. КАДОШНИКОВ, В.В. ШКАПЕНКО,
Б.А. ГОРЛИЦКИЙ, И.Р. ПИСАНСКАЯ,
Ю.Д. СМИРНОВА, 2011

ва — Zn и Cu; карбонатные минералы концентрируют Sr и As. Для тонкодисперсных осадков характерно повышенное содержание органического углерода. Площадь и доля осадков с высоким содержанием органического углерода в Севастопольской бухте больше, чем в бухте Казачья. Фракция, содержащая высокодисперсные минералы, метастабильна и физически более подвижна, по сравнению с карбонатными минералами. При изменении гидродинамических условий она может переходить в виде взвеси в воду, являясь источником загрязнения. По мнению [4], наличие органических веществ в донных осадках влияет на величину окислительно-восстановительного потенциала и, соответственно, может приводить к высвобождению металлов из донных осадков в водную среду.

По мнению авторов [3], изучавших осадки Севастопольской бухты в некоторых наиболее загрязненных участках, содержание нефтяных углеводородов может достигать 3 %.

Наиболее загрязнены бухта Южная и центральная часть Севастопольской бухты. Это связано с особенностью течений, которые направлены от створа бухты в ее глубину, где встречаются с течением стоков р. Черная. В результате в центральной части бухты образуется круговорот, что приводит к оседанию всех взвешенных веществ и их накоплению. Несколько меньше загрязнены бухты Карантинная и Стрелецкая. В Камышевой бухте концентрация углеводородов ниже, чем в Севастопольской. Бухты Омега, Казачья, побережье района Учкучевка практически не загрязнены нефтью.

Цель работы — выявление природы органического вещества в донных осадках на выходе

Таблица 1. Содержание органических веществ в иловых донных осадках Севастопольской бухты, %

Table 1. Organic matter content in silt bottom sediments of Sevastopol bay, %

Органическое вещество	Номер образца	
	1	2
Общее содержание органических веществ	2,97	2,99
Содержание нефтяных углеводородов (хлороформная фракция)	0,21	0,19
Содержание гуминовых веществ	2,76	2,8

из Севастопольской бухты и определение содержания в них тяжелых металлов.

Объект и методы исследования. В качестве основного объекта исследования использовались донные отложения, отобранные на выходе из Севастопольской бухты.

Образцы придонных илов отбирались у "Памятника Затопленным кораблям" в двух точках: обр. № 1 — на северной стороне у входа в бухту в 50 м от берега на глубине 20 м, обр. № 2 — на расстоянии 100 м от памятника вглубь бухты на глубине 50 м. Образцы представляли собой вязкую легкоподвижную суспензию со слабым "специфическим" запахом. Содержание твердой фазы составляло 60—70 %. Из отобранной массы был выделен осадок, который выпаривали при температуре не более 60—70 °С, затем приготовили аналитический препарат.

Минеральный состав определяли с помощью метода рентгеновского фазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН УМ с медным антикатодом.

Содержание органического вещества оценивали по количеству органического углерода, определенного по методу Тюрина [8].

Для выделения нефтяных углеводородов использовали хлороформный метод, заключающийся в том, что сухой остаток донных отложений экстрагируется хлороформом в экстракторе "Соклет" при температуре 50—60 °С в течение 5—6 ч. В результате экстракции в колбе-приемнике экстрактора концентрировались углеводороды, растворимые в хлороформе (хлороформная фракция). После завершения экстракции образцы донных осадков высушивали до постоянной массы при температуре 105 °С. Концентрацию углеводородов в хлороформном экстракте определяли в сухом остатке после полного удаления хлороформа.

Для определения гуминовых кислот в донных отложениях использовали методику согласно требованиям ISO 10694 [8]. По содержанию органических веществ в исходном образце и после экстракции вычисляли количество гуминовых кислот.

Природу органических веществ в илах оценивали по данным ИК-спектроскопии. Исследования выполняли на спектрофотометре UR-20 по стандартной методике.

Содержание тяжелых металлов в твердой фазе определяли по данным спектрального

эмиссионного анализа. Измерения выполняли на спектрографе СТ-1 из кратера угольного электрода.

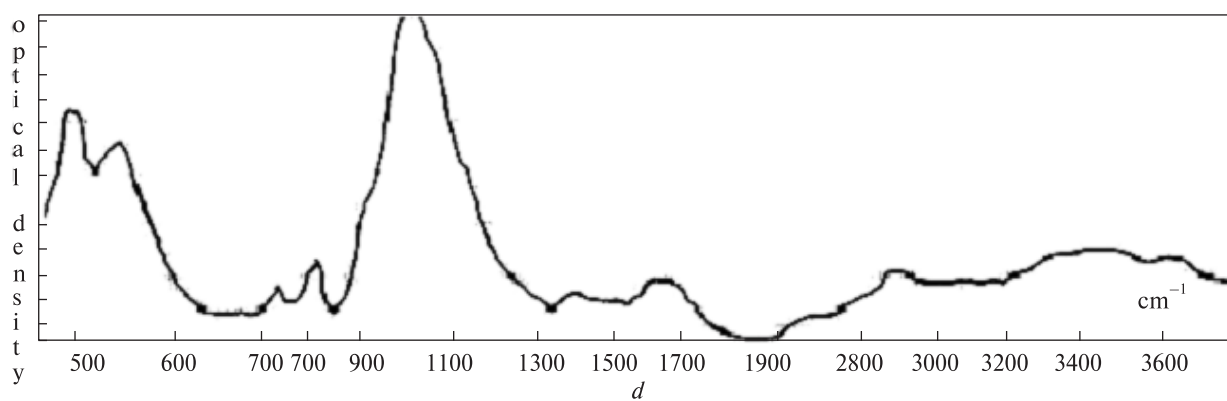
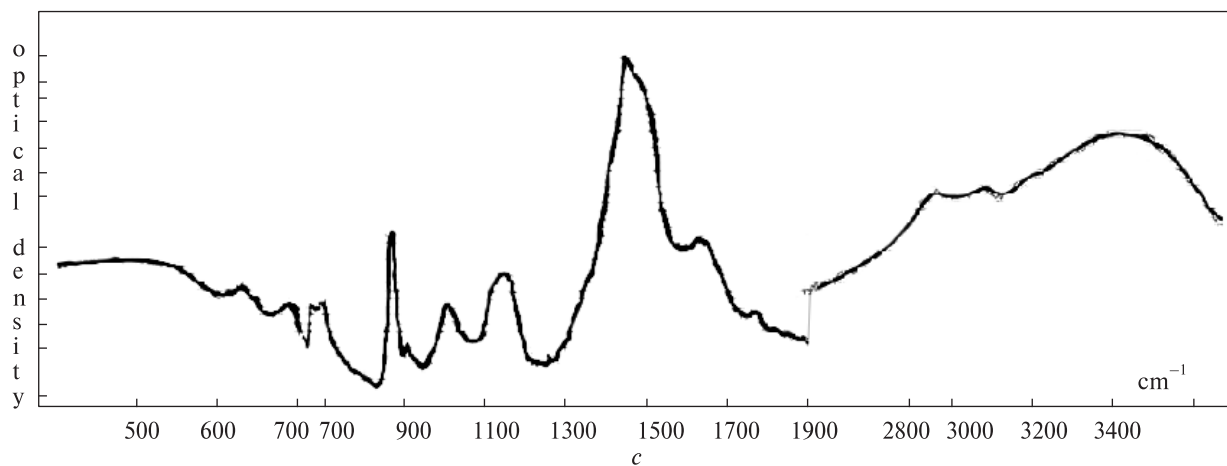
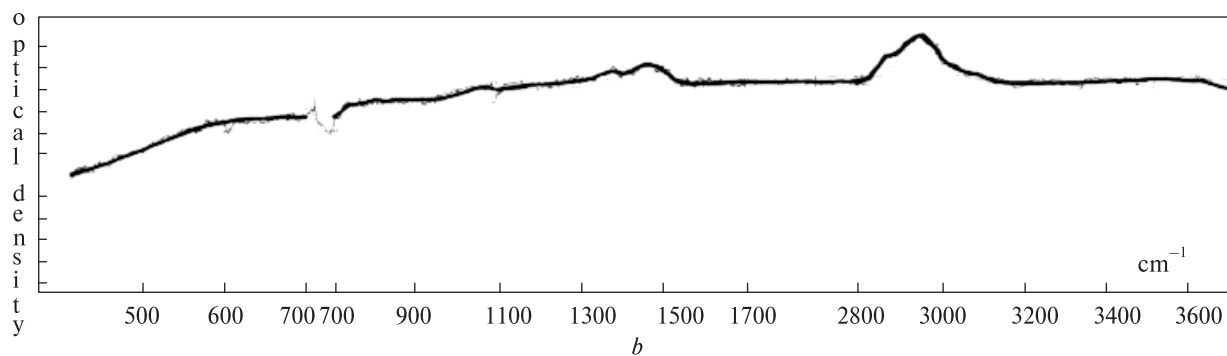
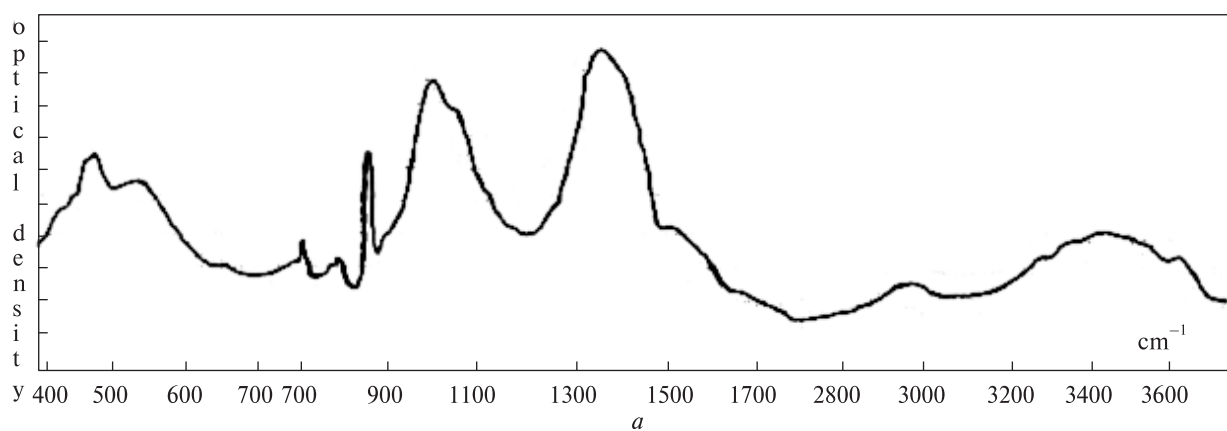
Результаты и их обсуждение. Как показали наши исследования, содержание нефтяных углеводородов в отобранных образцах не превышает 0,25 % от массы сухого образца, а гумуса — до 3 % соответственно (табл. 1). В отличие от данных [3], согласно которым содержание углеводородов в донных илах Севастопольской бухты составляет до 3 %, мы не обнаружили столь высокое загрязнение илов нефтепродуктами в исследуемых образцах. Известно, что низкое содержание нефтяных углеводородов связано с тем, что часть их под действием микроорганизмов трансформируются в более сложные гуминоподобные полимеры [3].

Минеральная часть донных отложений представлена преимущественно высокодисперсным кальцитом и кварцем. В обр. № 2 на рентгенограммах дополнительно фиксируется слабое рентгеновское отражение (1,49 нм), которое, возможно, обусловлено присутствием в донных отложениях монтмориллонита. На дифрактограммах рентгеновский рефлекс 1,03 нм соответствует гидрослюдам. В отличие от обр. № 2 на дифрактограммах обр. № 1 не регистрируются рентгеновские отражения от смектитов или гидрослюд. Это связано с тем, что количество глинистого вещества в образце незначительно, т. к. в результате придонных течений в Севастопольской бухте происходит снос глинистых минералов и оседание их в более глубокой ее части.

Исследования ИК-спектров (рисунок, *a—d*) показали, что в ИК-спектре исходного обр. № 1 (рисунок, *a*) присутствуют полосы поглощения в области 785—805 см⁻¹, которые относятся к колебаниям Si—O—Si групп; сильные полосы поглощения карбоната кальция в области 880 и 1450 см⁻¹ (CO₃²⁻), деформационные колебания молекулярной воды в области 1620 см⁻¹ и валентные колебания в области 3450 см⁻¹. Несмотря на то, что по данным рентгеновской дифрактометрии в обр. № 1 не регистрируются рефлексы от смектитовых минералов, в ИК-спектрах четко фиксируются полосы в области 3630 см⁻¹, которые могут быть связаны со структурными валентными колебаниями ОН-групп в глинистых минералах и в адсорбированных молекулах воды. Отсутствие рефлексов на рентгенограмме, веро-

ятно, можно объяснить тем, что количество глинистых минералов невелико, а их высокая дисперсность препятствует формированию рентгеновского рефлекса, фиксируемого дифрактометром. Для более тщательных ИК-исследований нами из донных илов были выделены фракции: хлороформная — углеводороды и органических веществ, растворимых в щелочах, — гуматы. Для получения аналитического препарата из 50 мл хлороформного экстракта путем отгонки хлороформа получали вязкий маслянистый осадок, который наносился на поверхность пластинки из КВг. Результаты исследований приведены на рисунке, *b*. В полученных спектрах присутствуют только полосы поглощения С—Н-групп, соответствующие углеводородам (2800—3000 см⁻¹). ИК-спектр сухого остатка щелочных вытяжек донных отложений приведен на рисунке, *c*. Аналитический препарат для этих исследований изготавливали традиционным методом при прессовании 2 мг сухого остатка щелочных вытяжек с КВг. Полученные ИК-спектры можно интерпретировать следующим образом: полоса 870 см⁻¹ относится к деформационным СН-колебаниям; полосы 870—903 см⁻¹ могут быть отнесены к деформационным СН-колебаниям; полоса 1005 см⁻¹ может интерпретироваться как колебания ароматических колец, составляющих неотъемлемую часть гуминоподобных полимеров; полоса 1140 см⁻¹ относится к ассиметричным валентным колебаниям в сложных и простых эфирах типа —С—О—С—; интенсивная полоса при 1455 см⁻¹ может относиться к деформационным СН-колебаниям в ароматических кольцах и алифатических цепочках; полосы 1630 и 1760 см⁻¹ можно интерпретировать как валентные колебания карбонильных групп; полоса 1760 см⁻¹ может быть отнесена к колебаниям =С=О; полоса 1630 см⁻¹ интерпретируется как —С=О, кроме того в этой области могут присутствовать деформационные колебания ОН-групп; в области 3440 см⁻¹ в спектре наблюдается широкая интенсивная полоса, обусловленная валентными колебаниями ОН-групп в органическом веществе и связанной с ними молекуле воды.

Анализируя приведенные выше данные мы считаем, что органическое вещество донных осадков, растворимое в щелочах, преимущественно гуматами, для которых характерно наличие системы ароматических



ИК-спектры донного обр. № 1: *a* — исходный, *b* — после экстракции, *c* — после обработки NaOH, *d* — после декарбонизации

IR-spectra of sample No 1 of bottom sediment: *a* — initial, *b* — after the extraction, *c* — after NaOH treatment, *d* — after decarbonization

конденсированных колец, сочлененных с алифатическими цепочками, несущими как правило основное количество функциональных групп (карбонильных, карбоксильных, аминогрупп и др.). Наличие этих групп в гуминоподобных полимерах является причиной их высокого сродства с катионами тяжелых металлов.

Декарбонизация илов (обработка 10 %-м раствором HCl) приводит к разрушению карбонатов, что естественно отражается на ИК-спектрах (рисунок, *d*). Из рисунка видно, что интенсивность полос поглощения, обусловленных карбонатами (CO_3^{2-}), в декарбонизированных образцах очень слабая. В то же время полоса в области 1650—1700 cm^{-1} , обусловленная карбонильными валентными колебаниями C=O, уширяется.

Таким образом, анализ приведенных данных позволяет считать, что минеральная часть донных иловых осадков в Севастопольской бухте представлена преимущественно высокодисперсными карбонатами и кварцем с примесью глинистых минералов, органическое вещество — гуминоподобными соединениями с примесью углеводов.

В настоящее время нет однозначной точки зрения о влиянии природы органического вещества в донных отложениях и способности их поглощать ионы тяжелых металлов. Мы исследовали содержание тяжелых металлов в донных илах на выходе из Севастопольской бухты. Исследования проводились на образцах природных илов (№ 1 и № 2) и подвергнутых экстракции хлороформом и 0,1 н раствором гидроксида натрия, а также использовались образцы илового материала, вы-

деленного из донных отложений прибрежной зоны Карадагского природного заповедника (К1 и К4). Последние представляли собой условно чистые донные отложения, наименее загрязненные промышленными стоками. Обр. К1 был отобран в районе бухты "Золотые ворота", где наблюдается повышенная антропогенная нагрузка в связи с интенсивным посещением туристическими группами, обр. К4 — в заповедной зоне Карадагского природного заповедника в районе грота "Ревущий". Минеральный состав этих образцов близок по составу к илам Севастопольской бухты. В отличие от донных илов Севастопольской бухты донные илы Карадагского заповедника характеризуются более высоким содержанием высокодисперсных глинистых минералов (иллит, монтмориллонит, каолинит) и незначительным — органических веществ (меньше 0,1 %). Содержание тяжелых металлов в исследуемых образцах приведено в табл. 2.

Как и следовало ожидать, илы Севастопольской бухты значительно больше загрязнены тяжелыми металлами, по сравнению с илами Карадагского природного заповедника. Содержание никеля, титана, хрома, меди и свинца в илах Севастопольской бухты значительно выше, что связано в основном с антропогенным загрязнением ее акватории.

Анализ данных, приведенных в работе [5], показал, что микроэлементы попадают в донные осадки в результате процессов седиментации и оказываются аккумулярованными поровыми и внутренними водами, карбонатами, глинистыми минералами, органическим материалом, гидроксидами Fe, оксидами Mn, сульфидами, силикатами, компонентами био-

Таблица 2. Содержание тяжелых металлов в донных осадках Севастопольской бухты, мг/г

Table 2. Heavy metal content in bottom sediments of Sevastopol bay, mg/g

Образец	Mn	Ni	Ti	Cr	Zn	Cu	Pb	Sn	P
№ 1 — исходный	300	50	2500	100	1500	600	2000	800	3000
№ 1 — хлороформ*	250	50	2500	100	600	600	800	400	2000
№ 1 — NaOH**	300	50	2500	150	400	600	2000	500	2000
№ 2 — исходный	250	100	4000	200	1000	1000	1000	500	4000
№ 2 — хлороформ*	250	40	3000	200	500	1000	1000	400	4000
№ 2 — NaOH**	250	60	2500	100	300	500	1000	300	2000
K1	500	40	1500	50	60	50	100	—	—
K4	400	30	1000	25	40	40	50	—	—

Примечание. * — после экстракции хлороформом, ** — обработанный 0,1 н раствором едкого натрия.

Note. * — after chloroform extraction, ** — treated with 0.1 n sodium hydroxide solution.

ты. Важным фактором, влияющим на адсорбционную способность ионов тяжелых металлов, является размер частиц осадка.

Распределение гранулометрических фракций в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты определяется морфометрическими и гидрологическими факторами.

Согласно [5], тяжелые металлы в донных осадках присутствуют преимущественно в трех формах: в виде хорошо растворимых соединений в поровых водах, в адсорбированном виде и в виде нерастворимых неорганических (сульфидов, оксидов, гидроксидов и др.) и органоминеральных соединений.

Медь характеризуется способностью сорбироваться на взвешенных веществах и частицах донных осадков путем адсорбции на поверхности гидроксидов Fe и Mn, участием в процессах ионного обмена с глинистыми минералами и взаимодействием с высокомолекулярными органическими соединениями. Содержание меди на выходе из Севастопольской бухты, по данным [5], составляет 780–1880 мг/кг, наши измерения показали, что в обр. № 1, отобранном на выходе из бухты, содержание меди составляло 600 мг/кг, а несколько далее вглубь бухты — до 1000. В районе заповедной зоны горного массива Карадаг, где антропогенная составляющая загрязнения минимальна, содержание меди составляет 40–50 мг/кг.

Учитывая, что обработка донных осадков хлороформом практически не влияет на содержание меди в образце, медь концентрируется в минеральной и органической компонентах осадка. В обр. № 2 при общем содержании меди 1000 мг/кг после удаления углеводородной фракции ее содержание не изменилось, а после удаления гуматов снизилось до 500 мг/кг. Экстракция же щелочным раствором уменьшила концентрацию меди в образце. Можно допустить, что медь поглощается не только глинистой компонентой, но и органическими соединениями, содержащими гуминоподобные полимеры. Наши выводы неоднозначны, необходимы дополнительные исследования. В реальных условиях процессы, накладываясь один на другой, затрудняют интерпретацию полученных экспериментальных данных. Медь слабо подвижный элемент и в целом проявляет себя как типично техногенный металл.

Содержание цинка в иловых отложениях Севастопольской бухты на порядок больше, чем в иловых отложениях Карадага, причем значительное количество его обнаруживается как в хлороформной, так и во фракции органических веществ, основным компонентом которых являются гуматы. Повышенное содержание цинка в донных отложениях Севастопольской бухты, по мнению [5], связано с функционированием морского флота, в частности с использованием цинка и олова в противообрастающих красках, содержащих полимерный материал, растворяющийся в углеводородах. Учитывая высокую комплексообразующую активность гуминовых веществ ко многим многозарядным катионам, в том числе цинку, мы не исключаем возможность образования органоминеральных комплексов. В целом распределение Zn и Cu носит ярко выраженный техногенный характер.

В отличие от цинка и меди, загрязнение донных осадков свинцом и никелем мало зависит от содержания в них органических соединений, при этом их природа мало влияет на это загрязнение.

Загрязнение осадков соединениями хрома и никеля в основном связано с антропогенной деятельностью. В отличие от указанных выше элементов содержание марганца в донных отложениях Севастопольской бухты меньше, чем в относительно чистых отложениях Карадага, что связано с его геохимическими особенностями.

Ведущую роль в распределении марганца играют внутриводоемные процессы. Учитывая, что Севастопольская бухта является заливом эстуарного типа, в процессе взаимодействия распресненных вод, сформировавшихся в ней (соленость 16–17,5 ‰), с более солеными водами открытой части Черного моря значительная часть марганца выпадает в осадок. Поэтому его содержание 250–300 мг/кг приурочено к району выхода из бухты. По мнению [5], при определенных гидрологических ситуациях марганец выносится из Южной бухты и, попадая в качественно иные окислительно-восстановительные условия района выхода из бухты, переходит в нерастворимые формы, повышая концентрацию Mn в донных осадках. По нашим данным, количество марганца в донных осадках практически не зависит от количества в них органических веществ.

Выводы. Органическое вещество в донных осадках у выхода из Севастопольской бухты преимущественно представлено гуминоподобным веществом. Содержание углеводов в донных осадках составляет 6—7 % от общего содержания органических веществ.

Загрязнение донных осадков свинцом, хромом, медью, цинком и оловом связано преимущественно с антропогенной деятельностью в районе бухты.

Содержание марганца в донных осадках у выхода из Севастопольской бухты невелико и соизмеримо с его количеством в осадках прибрежной зоны Карадагского природного заповедника, что связано с осаждением марганецсодержащих веществ, обусловленным внутриводоемными процессами.

1. *Виноградова Н.Н.* Донные отложения Сенежского водохранилища и их влияние на его экологическое состояние // Вод. ресурсы. — 2001. — 28, № 1. — С. 82—87.
2. *Миронов О.Г., Кирюхина Л.Н., Дивавин И.А.* Санитарно-биологические исследования в Черном море. — СПб. : Гидрометеиздат, 1992. — 115 с.
3. *Миронов О.Г., Кирюхина Л.Н., Алемов С.В.* Санитарно-биологические аспекты экологии Севастопольской бухты в XX веке. — Севастополь, 2003. — С. 29—41.
4. *Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный Е.И.* Геохимия Черного моря. — Киев : Наук. думка, 1982. — 144 с.
5. *Овсяный Е.И., Романов А.С., Игнатъева О.Г.* Распределение тяжелых металлов в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты (Черное море) // Мор. экол. журн. — 2003. — № 2. — С. 88—93.
6. *Павлова Е.В., Овсяный Е.И., Гордина А.Д.* Современное состояние и тенденции изменения экосистемы Севастопольской бухты // Акватория и берега Севастополя : экосистемные процессы и услуги обществу. — Севастополь : Аквавита, 1999. — С. 94.
7. *Романов А.С., Орехова Н.А., Игнатъева и др.* Влияние физико-химических характеристик донных осадков на распределение микроэлементов на примере бухты Севастополя (Черное море) // Мор. экол. журн. — 2001. — № 2. — С. 85—90.
8. *Фомин Г.С., Фомин А.Г.* Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. — М. : Протектор, 2001. — 304 с.

Поступила 26.10.2011

*В.М. Кадошников, В.В. Шкапенко,
Б.О. Горлицкий, Г.Р. Писанська, Ю.Д. Смирнова*

ВАЖКІ МЕТАЛИ В ДОННИХ ВІДКЛАДАХ СЕВАСТОПОЛЬСЬКОЇ БУХТИ

Розглянуто природу органічних та мінеральних речовин в донних осадах Севастопольської бухти. Показано, що мінеральний склад донних відкладів представлений переважно високодисперсним кальцитом та кварцом з незначною домішкою глинистих мінералів, а органічні речовини — гумусом з домішкою углеводов, кількість яких залежить від мінерального складу та природи органічних речовин.

*V.M. Kadoshnikov, V.V. Shkapenko,
B.A. Gorlitsky, I.R. Pisanskaja, Yu.D. Smirnova*

HEAVY METALS IN BOTTOM SEDIMENTS OF SEVASTOPOL BAY

Interrelation of bottom sediments contamination with heavy metals and quantity of organic matter is considered in the article. Bottom sediments are represented by high-dispersed calcite and quartz together with admixtures of clay minerals. Organic matter of bottom sediments mainly consists of humic substances, and nonpolar hydrocarbons.

It is shown that the contamination level of bottom sediments in the Sevastopol bay is much higher than in the area of the Karadag Nature Reserve. Hydrocarbons content in bottom sediments at the exit from the Sevastopol bay is much less than the total content of organic matter. Main quantity of organic substances in bottom sediments is presented by humus, some part of which is in the form of humic acids. Low content of hydrocarbons in the studied samples is caused by transformation of oil hydrocarbons into humus.

The content of copper and zinc is correlated with quantity of humus, and main amounts of these elements are bound in the form of organic complexes. Contamination of sediments by lead and chromium are mainly associated with arrival of these elements with fuel hydrocarbons and are concentrated in the locations of the Navy. High levels of zinc and lead in bottom sediments in the area of ships dislocation is caused by fuel hydrocarbons and zinc-containing antifouling paints. The content of manganese in bottom sediments near the outlet from the Sevastopol bay is small and is comparable with the amount of manganese in bottom sediments of the Karadag Nature Reserve coastal zone. Low content of manganese in bottom sediments near the outlet from the Sevastopol bay is connected with deposition of manganese in bottom sediments and is driven by inner-basin processes. Low manganese content at the outlet of the bay is related to the fact that under certain hydrological situations manganese is removed from the South bay and, while getting into a qualitatively different redox conditions in the outlet part of the bay is transformed into insoluble forms, contributes to increasing of manganese concentrations in the sediments inside the bay.