

УДК 551.351.002.54

**Є.І. Наседкін**, к.геол.н., с.н.с.

Інститут геологічних наук Національної академії наук України, м. Київ (Україна)

## **ЗАГАЛЬНІ ТЕНДЕНЦІЇ РОЗПОДІЛУ МІДІ В СКЛАДІ СЕДИМЕНТАЦІЙНОЇ РЕЧОВИНИ В МЕЖАХ ПІВДЕННОГО УЗБЕРЕЖЖЯ КРИМУ**

Наведені дані щодо розподілу міді в різних складових навколишнього середовища в межах зони взаємодії суходолу та моря, отримані в ході натурних моніторингових спостережень в межах південного узбережжя Криму.

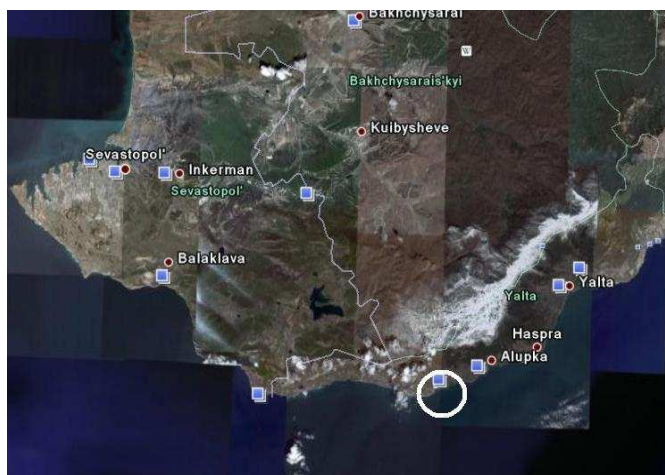
ЕОЛОВА РЕЧОВИНА, ОКЕАНОГРАФІЧНА ПЛАТФОРМА, КОНЦЕНТРАЦІЯ МІДІ, ПАСТКА, ЗАВИСЬ

### **Вступ**

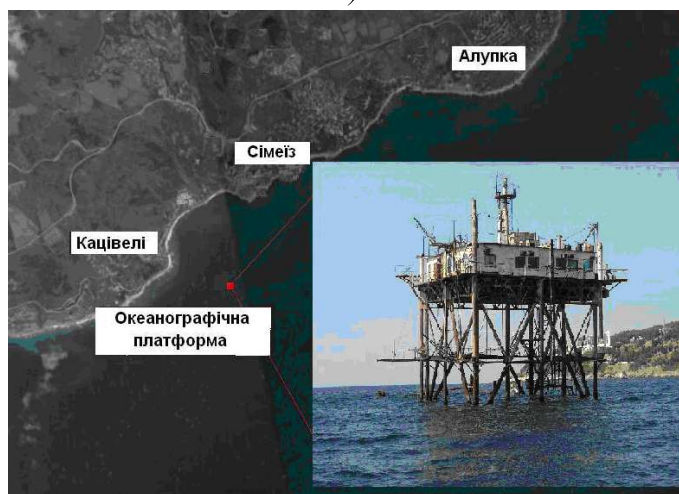
Вивчення закономірностей розподілу в природі фонових концентрацій важких металів, особливостей їх існування в тих чи інших складових довілля, залежності накопичення від впливу певних природних явищ є необхідним фундаментом для визначення антропогенного навантаження на навколишнє середовище та прогнозування його стану. В значній мірі це стосується об'єктів літосфери, що зазнають трансформації під впливом зовнішніх факторів та процесів, що відбуваються в динамічних середовищах.

Одним з таких процесів слід визначити седиментаційні, які фактично формують осадову речовину за рахунок літосферного середовища, і через ланцюг просторових та часових трансформацій, під впливом біотичної складової, метеорологічних, гідродинамічних та інших фізичних явищ повертають її знов у склад літосфери, але вже з іншими хімічними, мінеральними та фізичними характеристиками. Таким чином, дослідження пересування, змін концентрацій, перерозподілу між носіями важких металів в складі натурної компоненти в природних ланцюгах дозволить не тільки виявити загальні особливості їх перебування в природних системах, але й створити підґрунтя для визначення в подальшому впливу антропогенної складової важких металів на довілля та прогнозувати процеси її перерозподілу.

В рамках виконання проекту з проведення комплексних досліджень природних систем в зоні взаємодії суходолу та моря спільними зусиллями відділу сучасного морського седиментогенезу Інституту геологічних наук НАН України та Експериментального відділення Морського гідрофізичного інституту (ЕВ МГІ) НАН України реалізуються комплексні натурні спостереження, які мають за мету визначення часових особливостей розподілу важких металів в складі осадової речовини на основних етапах її надходження з суходолу до акваторії моря. Експериментальна ділянка, де проводяться режимні спостереження, розташована в межах бази Центру колективного користування ЕВ МГІ в смт. Кацівелі (Південне узбережжя Криму).



а)



б)

Рисунок 1 – Карта району робіт: а) оглядова карта в межах Південного берега Криму, б) місце розташування океанографічної платформи в межах Чорноморського океанографічного полігону Експериментального відділення Морського гідрофізичного полігону

### Методи досліджень

Технічна складова реалізації досліджень – безперервний (в межах визначених часових діапазонів) відбір зразків ґрунтів суходолу, еолової речовини з вертикальних та горизонтальних атмосферних потоків, морської зависи на різних глибинах та донних відкладів за допомогою створеного та встановленого на океанографічній платформі комплексу устаткування. Устаткування складається з аерозольних пасток-вітрил вертикального та горизонтального розташування, закріплених на верхній палубі платформи, седиментаційних пасток, розташованих на різних глибинах (в товщі води – 15 метрів та над дном – 26 метрів). Оптимальний часовий діапазон накопичення досліджуваної речовини в пастках складав один місяць. Також в зимовий і літній періоди відбувається відбір донних відкладів на заданих точках в межах дослідницького полігону (6 опробувань, починаючи з найбільш віддаленої станції відбору (1,5 км від берега, точка №1) до останньої в районі розташування океанографічної платформи (500 м від берега, точка № 6).

Зібраний за час досліджень фактичний матеріал дозволив провести попередні аналітичні опрацювання та зробити узагальнення щодо основних закономірностей розподілу важких металів в натурній речовині та впливу седиментаційних процесів на часові та просторові особливості їх накопичення. В даній статті представлені матеріали щодо закономірностей розподілу міді в седиментаційній речовині в різних складових природного середовища, отримані на основі тривалих натурних спостережень та різнопланових аналітичних досліджень.

### Результати натурних спостережень

Результати визначення вмісту елементу в пробах ґрунтів ділянки досліджень (береговий схил в районі смт. Кацівелі та ґрунти виноградників вище селища) показали, що концентрація міді в районі досліджень коливається в межах діапазону 59-41 мг/кг, в залежності від точок відбору, що в цілому відповідало середньому вмісту міді [1] в ґрунтах водозбірних територій Чорного моря в межах південної частини Кримського півострова (табл. 1)

Таблиця 1 – Вміст міді в ґрунтах водозбірних територій Чорного моря в межах південної частини Кримського півострова ([1], наші дані)

№	Тип ґрунтів	Вміст Cu (мг/кг)
Область Південного берегу Криму		
1	Коричнева гірська	52
2	Ґрунти берегового схилу, рентген-флуорисцентний аналіз (наші дані)	47
3	Ґрунти виноградників, 1 км від берегової смуги, рентген-флуорисцентний аналіз (наші дані)	55
Кримська Південностепова провінція		
6	Чорнозем південний малогумусний глинистий	65
	Бурий гірсько-лісовий шебнистий	60
Область Головної гірської гряди Кримських гір		
7	Гірсько-лісова легкосуглиниста	48,5

Середній вміст міді в пробах атмосферного аерозолу, за даними рентген-флуорисцентного аналізу, сягає 110 мг/кг. Виключення складають аномальні концентрації елементу, які не увійшли в підрахунок середнього вмісту, і досягали в липні та жовтні 2010 року 924 та 700 мг/кг. При цьому середній вміст елементу в пробах речовини з горизонтальної пастки складав 139, вертикальної – 87 мг/кг (без врахування аномальних концентрацій). Загальні дані щодо вмісту мікроелементу в складі атмосферного аерозолу наведені на рис. 2.

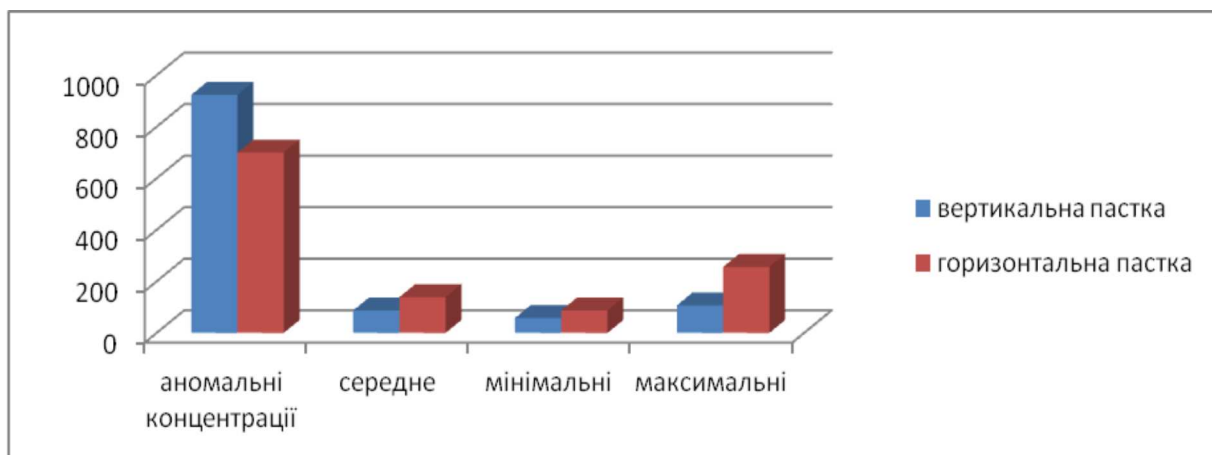
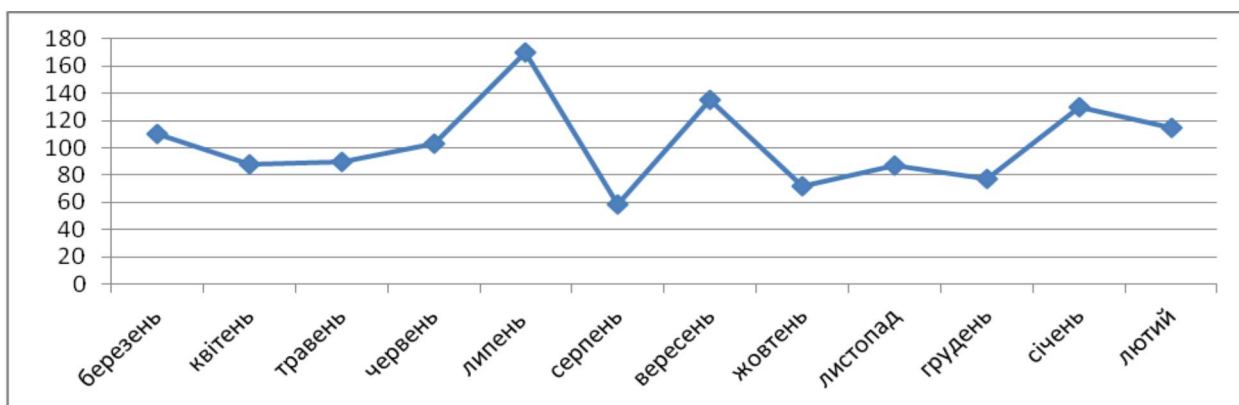
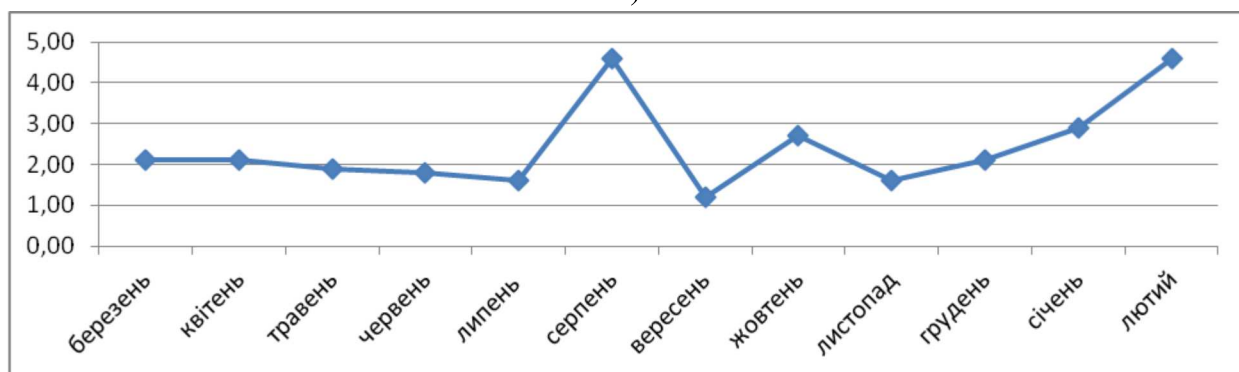


Рисунок 2 – Вміст міді в складі еолової речовини (дані за період 2010-2012 років), мг/кг

Про певний зв'язок між інтенсивністю надходження еолової речовини в пастки та вмістом елементу у відібраних пробах свідчать нижченаведені графіки (рис. 3). На них можна бачити неявно виражену зворотну закономірність в річній динаміці розподілу цих факторів.



а)



б)

Рисунок 3 – 1) Внутрішньорічна динаміка концентрації міді в атмосферному аерозолі (середнє за пробами з обох пасток), мг/кг. Дані орієнтовні – ряд показників отримано за одиничними визначеннями, період спостережень – 2010-2012 роки. 2) Вага аерозолю, накопиченого в вертикальній та горизонтальній пастках, г/м<sup>2</sup>, період спостережень – 2010-2012 роки

В розподілі концентрацій елементу в еоловій речовині за місяцями не проглядається яскраво визначених сезонних залежностей. Порівняння гранулометричного складу та вмісту міді за сезонами (рис. 4) дає можливість зробити припущення, що вміст елементу в деякій мірі залежить від механічного складу зразків – спостерігається зворотна закономірність між концентрацією міді та розмірності частинок речовини.

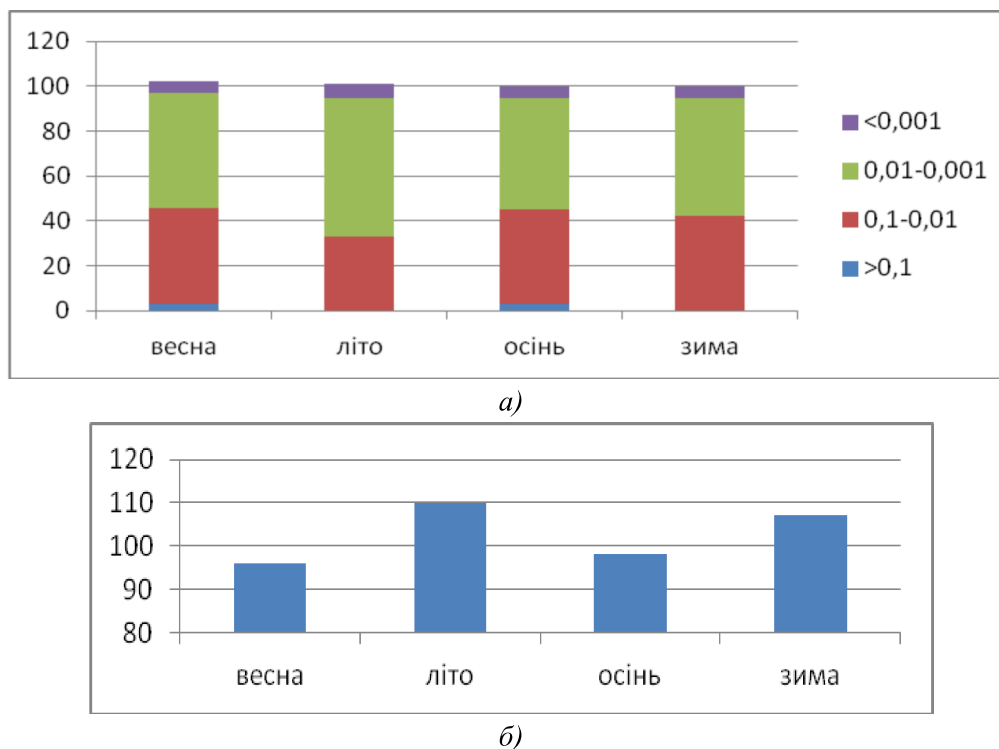
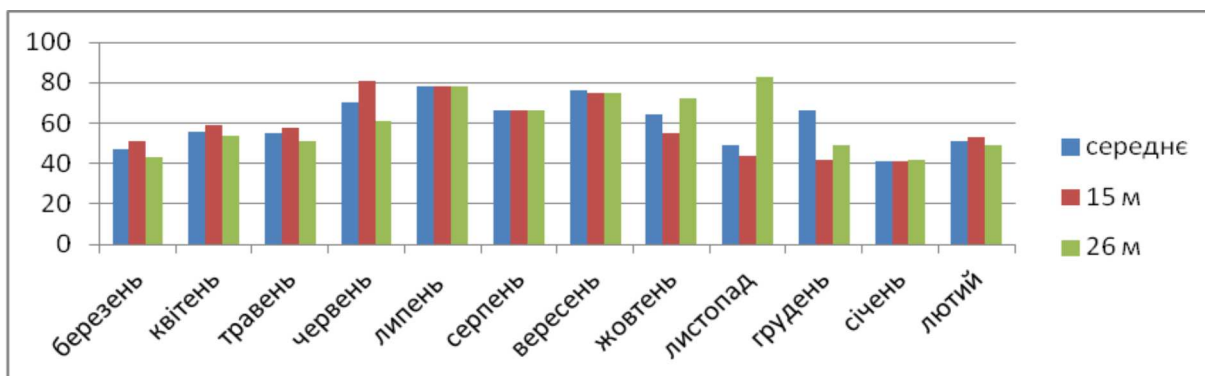


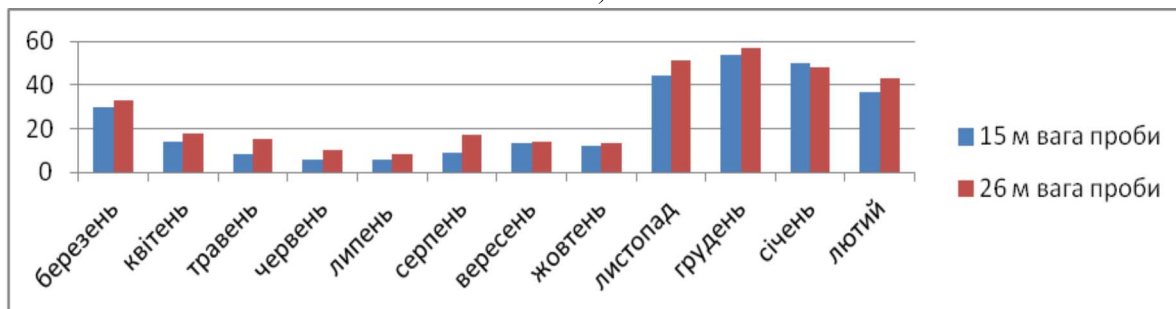
Рисунок 4 – а) Діаграма розподілу гранулометричних фракцій речовини атмосферного аерозолі в різні сезони, вертикальна шкала – розмірність частинок, мм. б) Розподіл міді в еоловій зависі, середнє за сезонами, мг/кг

Такі особливості можна обумовити тим фактом, що в аерозолі більшість мікроелементів пристосована до завислих частинок певного гранулометричного складу, зокрема 80 – 90% важких металів в аерозолях пов'язані з частинками, які за діаметром в середньому відповідають пелітовій складовій [2-4]. Також слід зазначити, що в атмосфері відбуваються не тільки процеси переносу еолової речовини від джерел надходження але й диференціації за розмірами та відстанню. Цілком можливо, що діапазон розмірності аерозолі залежить від відстані океанографічної платформи – берегова смуга (приблизно півкілометра).

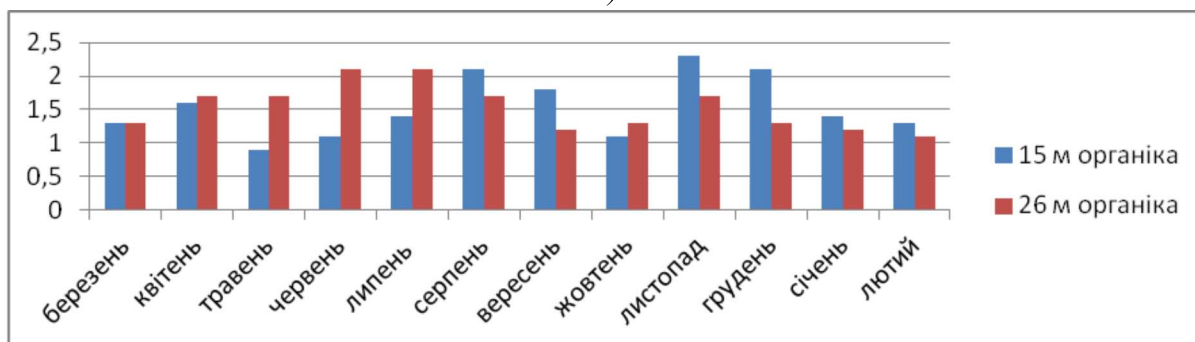
За результатами режимних спостережень концентрація міді в морській завислій речовині складала в середньому 60 г/т, причому середній вміст в придонній речовині (59 г/т) дещо поступався її концентраціям у верхніх циліндрах-накопичувачах (61 г/т). Досить чітко проявилася сезонність накопичення елемента – максимальний вміст відповідає теплу періоду (рис. 5).



а)



б)



в)

Рисунок 5 – Порівняльні діаграми:

а) розподілу вмісту міді в залежності з пасток нижнього і верхнього рівнів. Горизонтальна шкала – номери місяців, вертикальна – концентрації, мг/кг; б) середньорічного розподілу абсолютних мас накопиченої речовини в пастках верхнього та нижнього рівнів; в) середнього багаторічного вмісту органічного вуглецю ( $C_{орг}$ , %) в пробах завислої речовини

Графічна інформація свідчить про існуючий, але недостатньо виражений обернений зв'язок змін концентрацій елементу з абсолютними масами накопиченої речовини з одного боку, та знову ж таки, непевний прямий зв'язок з кількістю органічної речовини в пробах. Необхідно зазначити, що накопичення інформації за місяцями не завжди має позитивний «осереднюючий» ефект. Дані розширених (повних щомісячних) діаграм вказують на виражену циклічність (рис. 6) розподілу інтенсивності накопичення речовини в пастках та вмісту в ній міді. Для більшості сезонів динаміка цих показників має обернену залежність. Попередньо можна зробити висновок про наявність додаткових «корегуючих» факторів у співвідношенні цих двох величин.

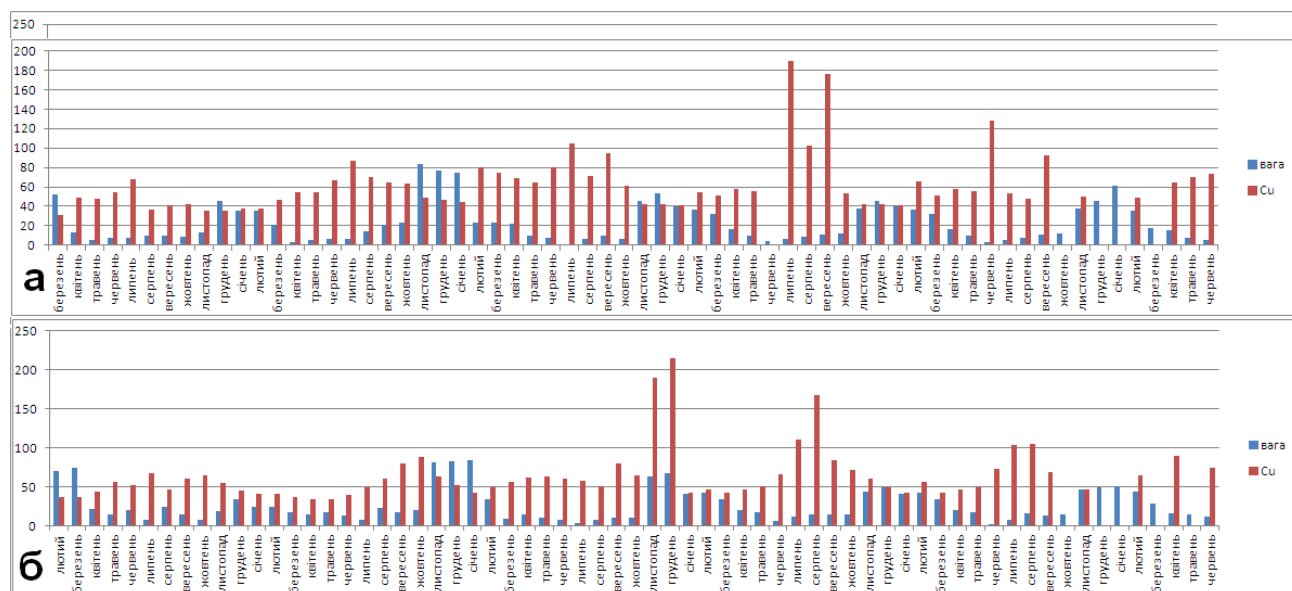


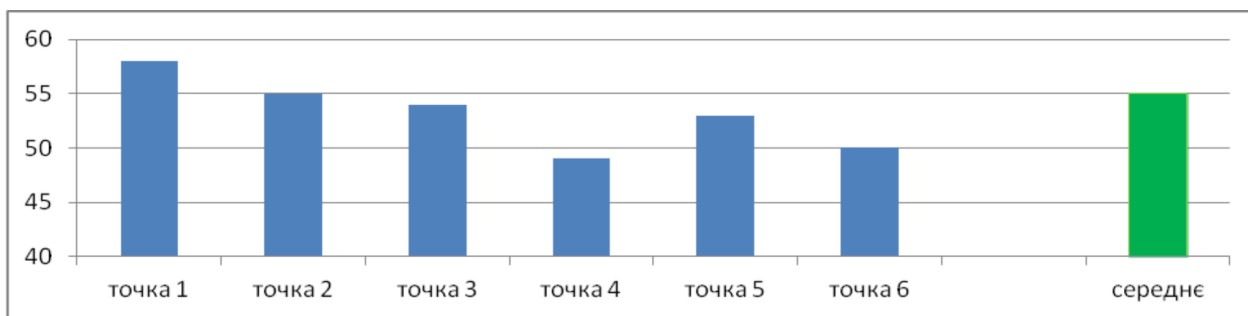
Рисунок 6 – Графічний фрагмент часового розподілу двох показників з бази даних: щомісячного обсягу накопичення осадової речовини (з пасток на глибинах 15 метрів (а) та 26 метрів (б), грам) та валового щомісячного вмісту в пробах міді (мг/кг). В графік розподілу міді включені аномальні концентрації елемента, що перевищують нормативи для визначення фонових концентрацій (3 статистичні відхилення), що не враховувались в розрахунках середнього вмісту елемента. Часовий діапазон діаграми – 2006-2012 роки

Аналіз діаграм дає можливість бачити, що для горизонту 15 м протифаза показників (накопичення речовини / вміст елемента) значно чіткіше виражена, ніж на графіку для придонного горизонту (26 м).

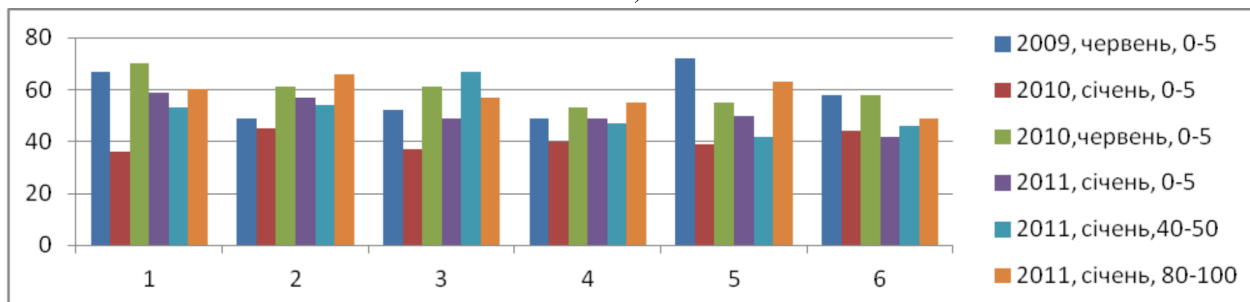
Вміст елемента в донних відкладах в межах геоекологічного полігону складає, в середньому, 55 мг/кг, при мінімальних концентраціях – 37 мг/кг (січень 2010 року, точка № 3, інтервал 0-5 мм) та максимальних – 72 мг/кг (червень 2009 року, точка № 4, інтервал відбору 0-5 мм). Аномально високих значень не зафіксовано. Слід зазначити, що середній показник фоновий вмісту міді в речовинно-генетичних типах донних відкладів акваторії відповідає значно меншим показникам (класифікація за джерелами [5]), і складає на натуральний сухий осадок, мг/кг: алеврити – 29; глинисті мули – 30; вапняково-глинисті мули – 25. З іншої сторони, результати певною мірою співпадають з даними наших попередніх досліджень [6].

Раніше висловлене припущення, що підвищений вміст міді в складі "наїлку" верхнього шару донних відкладів при класичному пробовідборі ґрунтовою трубкою чи черпаком компенсується підстеляючою речовиною сталого шару осадів в інтервалі 0-5 см, яка містить меншу кількість міді, не виправдало себе. Дані моніторингових спостережень показали, що:

1. Розподіл елемента за площею спостережень відносно стійкий, з незначним збільшенням концентрацій в напрямку суходіл-море, що обумовлюється, вірогідно, збільшенням вмісту пелітової складової відносно алевритової. Останнє обумовлює підвищення вмісту органічної складової та покращення сорбційних властивостей донних відкладів, що в кінцевому рахунку впливає на ріст концентрацій міді в осадках (рис. 7).



а)



б)

Рисунок 7 – Діаграми розподілу концентрацій міді в донних відкладах геоекологічного полігону. Вертикальні шкали – вміст елементу, мг/кг, горизонтальні – номери точок та вертикальний інтервал відбору з колонки осаду (0-5 мм, 40-50 мм, 80-100 мм) та час відбору  
 а) Осереднені дані за вмістом елементу в точках відбору за період досліджень.  
 б) Дані щодо динаміки розподілу міді в точках відбору в різний час та в різному вертикальному інтервалі

2. Динаміка розподілу міді за різними вертикальними інтервалами колонки осадків не виявляє помітних змін вмісту елементу в залежності від глибини відбору (рис. 8). Попередньо прогнозувалось, що вміст елементу в складі верхнього шару осадків (0-5мм) буде дещо підвищений в періоди активного надходження седиментаційної речовини, збагаченої міддю, відносно нижче розташованих шарів донних відкладів.

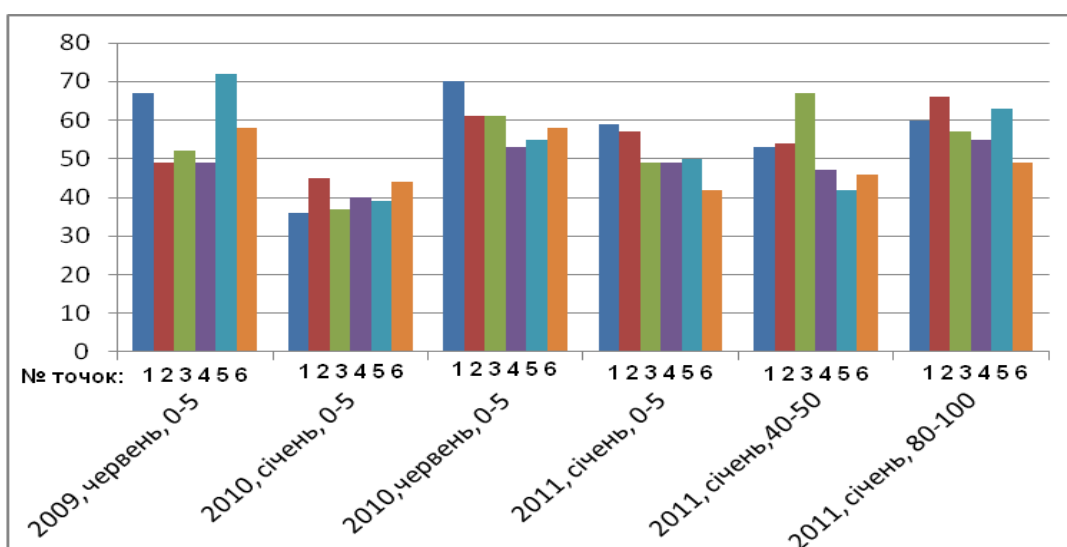


Рисунок 8 – Розподіл концентрацій міді за сезонами та вертикальними інтервалами в колонках проб. Вертикальна шкала – вміст елементу, мг/кг



3. За даними досліджень, існує зв'язок між сезонністю відбору проб та концентрацією елементу в верхньому шарі осаду (рис. 9). Залежність поки не підтверджена значною кількістю фактичного матеріалу.

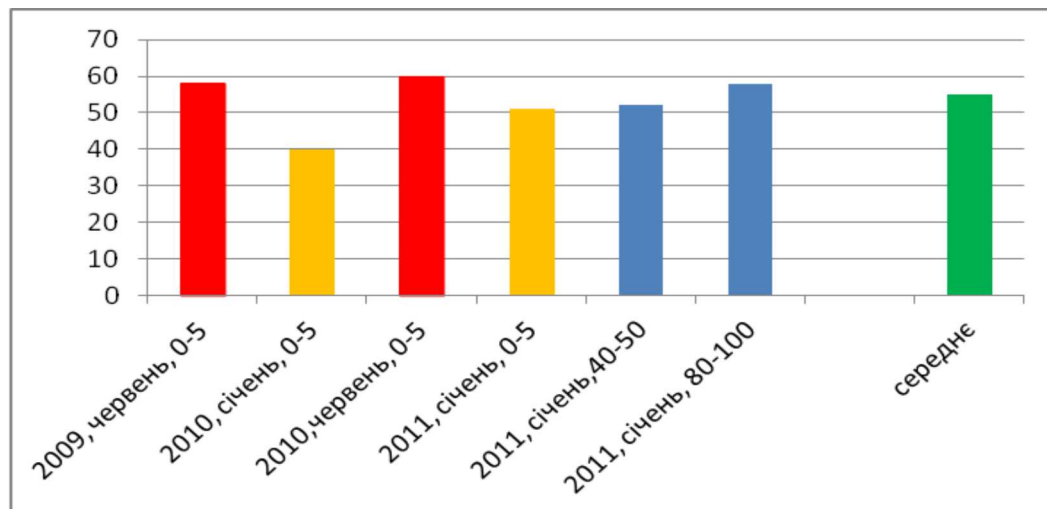


Рисунок 9 – Осереднені дані за всіма точками відбору за певні періоди (січень-червень) та вертикальними інтервалами колонок відібраних проб. Вертикальна шкала – вміст міді, мг/кг

Діаграми демонструють збільшення вмісту елементу в верхньому шарі донних відкладів в періоди «спокійного» літнього осадонакопичення, та зменшення в періоди гідродинамічних збурень (холодний сезон року). Це добре узгоджується з дослідженнями змін гранулометричного складу донних відкладів. Процеси згладженого спокійного осадонакопичення сприяють формуванню верхнього шару донних відкладів в межах геоecологічного полігону з тонкодисперсною речовиною, збагаченою  $C_{орг}$ , що безпосередньо пов'язано з підвищенням вмісту важких металів у «наїлку». Зимовий період характеризується підвищеними процесами гідродинамічної активності, каламученням, виносом осілої тонкої речовини в напрямку більших глибин. Паралельно відбувається перенос більших гранулометричних фракцій речовини на місце перенесених.

### Обговорення результатів досліджень та висновки

Вміст розчинного елементу в морській воді для району робіт, за даними попередніх досліджень, більшу частину року не перевищує 1-2 мкг/л. Тільки протягом трьох місяців (серпень – жовтень) спостерігається незначне підвищення вмісту розчинної міді, середні концентрації елементу за літературними даними [5,7] для району робіт складають вищі значення в інтервалі 1,9-20 мкг/л. Концентрація міді в водному середовищі району досліджень визначається, головним чином, значною геохімічною рухомістю елементу [8], в активності міграції мідь з досліджуваних елементів дещо поступається тільки миш'яку [9].

Літературні дані свідчать, що особливості розподілу елементу в акваторії Чорного моря в значній мірі залежать від трьох факторів:

1. Концентрація міді як в донних відкладах, так і в зависі, головним чином пов'язана з кількістю теригенної речовини в останніх [5], спостерігається пряма залежність між зменшенням розміру частинок та активністю сорбції на їх поверхні [10,11]. Вміст міді

збільшується відповідно зростанню домішки пеліту як в завислій речовині, так і в донних відкладах.

2. Існує позитивний зв'язок між кількістю органічної речовини в водному шарі та вмістом елементу, що обумовлюється інтенсивною асиміляцією біотою. Високий ступінь поглинання як завислої, так і розчинної міді планктоном обумовлює в літній сезон значний вміст елементу в завислій речовині.

3. З вагомих природних джерел надходження металу в акваторію можна визначити також вітровий пил [12]. В приземному шарі повітря над областями, вільними від промислових викидів, мідь складає друге місце за вмістом після цинку [13] в ряду:  $Zn > Cu > Pb > Ni > As$ . При цьому мідь має високий коефіцієнт вимивання з атмосфери [14].

За даними джерела [9], 80% маси міді, що надходить з атмосфери – водорозчинна форма. Тому, об'єктивно, розгляд питання перерозподілу елементу в межах різних транзитних середовищ без визначення змін вмісту рухомих форм не можна вважати повним. Аналізи проб ґрунтів, атмосферного аерозолю, морської зависі та донних відкладів на вміст мікроелементів методом ICP-MS з індукційно зв'язаною плазмою, дозволили отримати загальні уявлення щодо змін у взаєморозподілі різних форм існування міді при пересуванні речовини в системі ґрунти суходолу – атмосфера - водне середовище - донні відклади. Визначення були проведені, головним чином, в одиничних пробах, але для всього спектру типів седиментаційної речовини (рис. 10).

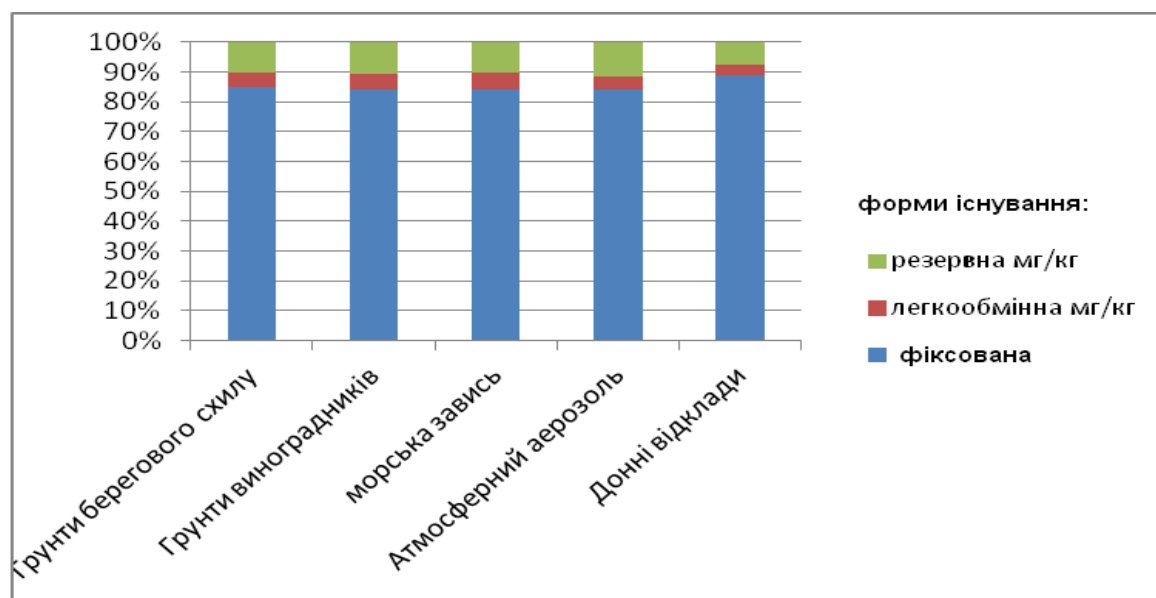


Рисунок 10 – Розподіл форм існування міді в складі седиментаційної речовини (процентний перерозподіл для кожного типу проби) для ґрунтів берегового схилу, ґрунтів виноградників, морської зависі, атмосферного аерозолю, донних відкладів

Діаграми свідчать про незначні зміни в перерозподілі рухомих та інертних форм елементу в різних типах проб. Особливу зацікавленість викликають проби морської зависі, відсоток вмісту рухомих форм елементу в яких відповідає показникам для міді в складі седиментаційної речовини в інших транзитних середовищах.

Очевидно, що процеси абразії та площинного змиву з прилеглого суходолу не є домінуючими в накопиченні елементу завислою речовиною.

Аерозольний перенос з території суходолу, зважаючи на високі концентрації міді в еоловій зависі, в певній мірі має вплив на її надходження в акваторію. Найбільш суттєвим фактором концентрації міді в осадоутворюючій речовині, за результатами досліджень, можна вважати її асиміляцію біотою і накопичення в органічній складовій. Підвищені концентрації елемента узгоджуються в часі з високим вмістом органічної складової, що відповідає теплу періоду року (квітень – серпень). Разом з цим, біогенна карбонатна складова (стулки мідій) збіднена елементом.

В процесі реалізації подальших спостережень об'єктивно слід приділити увагу екологічному аспекту в питанні розподілу міді в складових природного середовища, і зокрема, зв'язку циклічності змін її вмісту з впливом комплексу гідрофізичних факторів. Це слугуватиме, по-перше, визначенню «похибки», пов'язаної з сезонними змінами природних концентрацій мікроелементів при дослідженнях можливого антропогенного впливу на екосистеми, зокрема забруднення донних відкладів важкими металами. По-друге, знання закономірностей розподілу седиментаційної речовини в різних середовищах та природних процесів, що мають вплив на цей розподіл, дозволить прогнозувати та передбачати процеси часової та площинної трансформації антропогенних речовин, що за певних причин потрапили в природні комплекси.

## Література

1. Жовинский Э.Я. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины / Жовинский Э.Я., Кураева И.В. – К.: Наукова думка, 2002. – 213 с.
2. Добровольский В.В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние / Добровольский В.В. – М.: Мысль, 1983. – 271 с.
3. Добровольский В.В. Тяжелые металлы: загрязнение окружающей среды и глобальная геохимия / Добровольский В.В. // Тяжелые металлы в окружающей среде. – М.: Московский Университет, 1980. – С. 3-12.
4. Миклишанский А.З. О формах нахождения химических элементов в атмосфере: распределение микроэлементов между парами атмосферной влаги и аэрозолем в приземных слоях воздуха / Миклишанский А.З., Савельев Б.В., Яковлев Ю.В. // Геохимия. – 1978 – № 1. – С. 3-9.
5. Митропольский А.Ю. Геохимия Черного моря / Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный И.И. – К.: Наук. думка, 1982. – 140 с.
6. Наседкин Е.И. Мониторинг сезонных изменений минерального состава взвешенного вещества / Наседкин Е.И., Кузнецов А.С., Цихоцкая Н.Н., Ключина А.В. // Екологічна безпека прибережної та шельфової зон та комплексне використання ресурсів шельфу: Зб. наук. праць. Вип. 12 / НАН України, МГІ, ІГН, ОФ ІнБПМ. – Севастополь, 2005. – С. 236–241.
7. Емельянов В.А. Геоэкология черноморского шельфа Украины / Емельянов В.А., Митропольский А.Ю., Наседкин Е.И. – К.: Академперіодика, 2004. – 296 с.
8. Хрусталеv Ю.П. Геохимия взвеси Азовского моря / Хрусталеv Ю.П., Ганичева Л.З., Волкова З.Н. // Географические аспекты изучения гидрологии и гидрохимии Азовского бассейна. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1981. – С. 76-78.
9. Добровольский В.В. Глобальные циклы миграции тяжелых металлов в биосфере / Добровольский В.В. // Тяжелые металлы в окружающей среде и охрана природы. – Москва, 1988. – С. 4-13.
10. Биогеохимический цикл тяжелых металлов в экосистеме Нижнего Дона. – Ростов-на-Дону: Рост. ун-т, 1991. – 111 с.
11. Никаноров А.М. Гидрохимия / Никаноров А.М. – Л.: Гидрометиздат, 1989. – 351 с.
12. Мур Дж.В. Тяжелые металлы в природных водах / Мур Дж.В., Рамамурти С. (Пер. с англ.). – М.: Мир, 1987. – 310 с.

13. Добровольский В.В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние / Добровольский В.В. – М.: Мысль, 1983. – 271 с.

14. Савенко В.С. Роль золотого терригенного материала в осадкообразовании / Савенко В.С. // Литология и полезные ископаемые. – 1988. – №1– С. 29-40.

*Стаття надійшла до редакції 17 грудня 2013 р. українською мовою*

**Е.И. Наседкин**

**ОБЩИЕ ТЕНДЕНЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ В СОСТАВЕ СЕДИМЕНТАЦИОННОГО  
ВЕЩЕСТВА В ПРЕДЕЛАХ ЮЖНОГО ПОБЕРЕЖЬЯ КРЫМА**

В статье представлены результаты исследований распределения меди в разных составляющих окружающей среды в пределах зоны взаимодействия суходола и моря, полученные в ходе натуральных мониторинговых наблюдений в пределах южного побережья Крыма.

**Evgen I. Nasedkin**

**FEATURES IN THE DISTRIBUTION OF COPPER IN THE COMPOSITION OF MATTER  
SEDIMENTATION ON THE SOUTHERN COAST OF CRIMEA**

The results of scientific research of peculiarities of copper in the land-and-sea interaction zone on the base of geocological monitoring station on the South coast of Crimea.