



## ГЕОГРАФИЯ И ГЕОЭКОЛОГИЯ

УДК 502/504(262.81)

### ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЭКОСИСТЕМЕ СЕВЕРНОГО КАСПИЯ

### FEATURES OF MIGRATION OF HEAVY METALS IN THE NORTHERN CASPIAN ECOSYSTEM

**Е.В. Чуйко<sup>1</sup>, А.С. Абдусаматов<sup>2</sup>**

**E.V. Chujko<sup>1</sup>, A.S. Abdusamadov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ФБУ «СевКасптехмордирекция»,

ул. 4-я Дорожная, 106, Астрахань 414018 Россия

<sup>2</sup>Дагестанский филиал ФГУП «КаспНИРХ»,

ул. Абубакарова, 104, Махачкала, Республика Дагестан 367022 Россия

<sup>1</sup>«SevKasptekhordirektsiya»,

4th Dorozhnaya str., 106, Astrakhan 414018 Russia

<sup>2</sup>Dagestans Branch of «KaspNIRKH»,

Abubakarov str., 104, Makhachkala, Republic of Dagestan 367022 Russia

**Резюме.** Работа посвящена особенностям миграции группы тяжелых металлов в воде донных отложений и в рыбах Северного Каспия. Установлено, что в морской воде тяжелые металлы переносятся преимущественно во взвешенном состоянии, за исключением цинка, основная доля которого мигрирует в ионном виде. В донных отложениях Северного Каспия наибольшая аккумуляция металлов характерна для железа и марганца и пространственно тяготеет к западной части исследуемой акватории. Выявлены значимые статистические зависимости между содержанием меди и марганца в донных отложениях и северо-каспийской вобле ( $r=0,74$  и  $r=0,64$  соответственно), между содержанием кадмия в донных отложениях и бычках-песочниках ( $r=0,64$ ). Случаи превышения допустимой остаточной концентрации (ДОК) для свинца и кадмия отмечены у бычка-песочника и кильки обыкновенной практически в 50 % случаев, у северо-каспийской воблы – в 35 %. Наиболее часто все исследуемые гидробионты, содержащие металлы в концентрациях выше ДОК, встречались в зоне предустьевого пространства Волги.

**Abstract. Aim.** Study of the forms of migration of heavy metals in water of the Northern part of the Caspian Sea, the characteristics of their accumulation in sediments and fish fauna are presented.

**Methods.** The western part of the North Caspian Sea is investigated in 2002–2009. Complex of sampling, transportation, storage and handling of samples was carried out in accordance with the regulations and methods of measurement.

**Results.** The main share of elements in sea water was transferred as a part of suspended particles. Most often ionic forms of migration of metals dominated over weighed in the central part of a shallow zone of pre-mouth of Volga River. The greatest number of cases of excess was recorded by metals of maximum-permissible concentration in the central part of the studied water area with depths from 5 m to 10 m. It is established that the index of impurity of waters of the changed in the range from 0,2 (waters alone) to 3,4 (the polluted waters). The surface water of the water area is located in the western part of the studied area. The greatest coefficients of ground accumulation (CGA) are characteristic for iron and the manganese, the least for Zincum. The western part of the studied water area belongs to areas with the greatest values of CGA of metals in the north part of the Caspian Sea: zone near Island Chechen and the region of Volga-Caspian Channel. Cases of excess of the admissible residual concentration for lead and cadmium are noted in *Neogobius fluviatilis* and sprat ordinary practically in 50 % of cases, and in 35 % in *Rutilus caspicus*. Most often all studied hydrobionts containing metals in concentration above admissible residual concentration were met in zone before mouth of Volga River.

**Main conclusions.** The main form of migration of heavy metals in the water of the north part of the Caspian Sea is suspension. The largest accumulation of heavy metals was found in the sediments of the western part of the area. The content of heavy metals in fish reflects their accumulation in sediments.

**Ключевые слова:** Северный Каспий, тяжелые металлы, формы миграции, накопление.

**Key words:** Caspian Sea, north part, heavy metals, forms of migration, accumulation.

В настоящее время основные задачи исследования Каспия направлены на поиски путей сохранения его биологического и ландшафтного разнообразия. Это обусловлено



тем, что экосистема моря функционирует под воздействием факторов, в ряде случаев приводящих к возникновению высокой экологической напряженности.

В группу наиболее приоритетных загрязняющих веществ, присутствующих в водах Каспийского моря, наряду с углеводородами различного генезиса, полихлорированными бифенилами, входят тяжелые металлы (ТМ) – продукты как естественного происхождения, так и привнесенные в виде компонентов промышленных отходов с речным стоком, а также сопутствующие нефтедобыче.

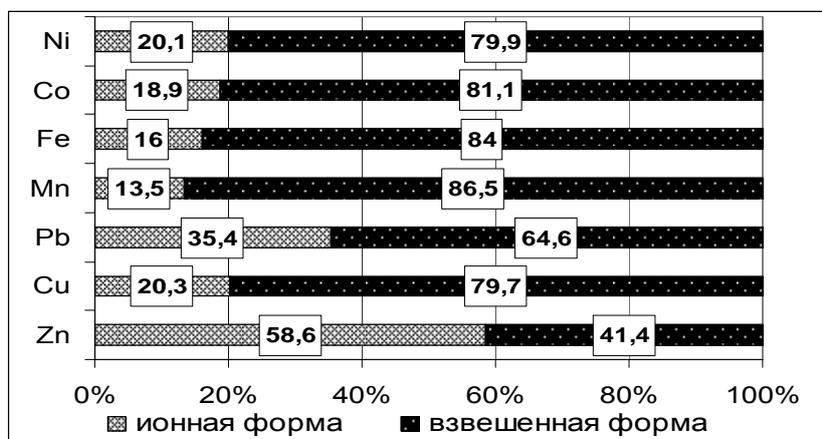
На сегодняшний момент накоплено огромное количество работ (Гордеев, Лисицын, 1979; Морозов, 1979; Мур, Рамамурти, 1987; Спозито, 1993; Будников, 1998; Папина, 2001; Веницианов, Лепихин, 2002; Лисицин, 2008), посвященных проблеме загрязнения водных объектов тяжелыми металлами. В группу наиболее распространенных тяжелых металлов, по мнению многих авторов, входят марганец, никель, цинк, железо, кадмий, свинец, медь и их соли, характеризующиеся длительным сохранением и накоплением в воде, донных отложениях и гидробионтах (Перевозников, Богданова, 1999).

Цель работы состояла в определении форм миграции тяжелых металлов в воде Северного Каспия, особенностей их накопления в донных отложениях и представителях ихтиофауны.

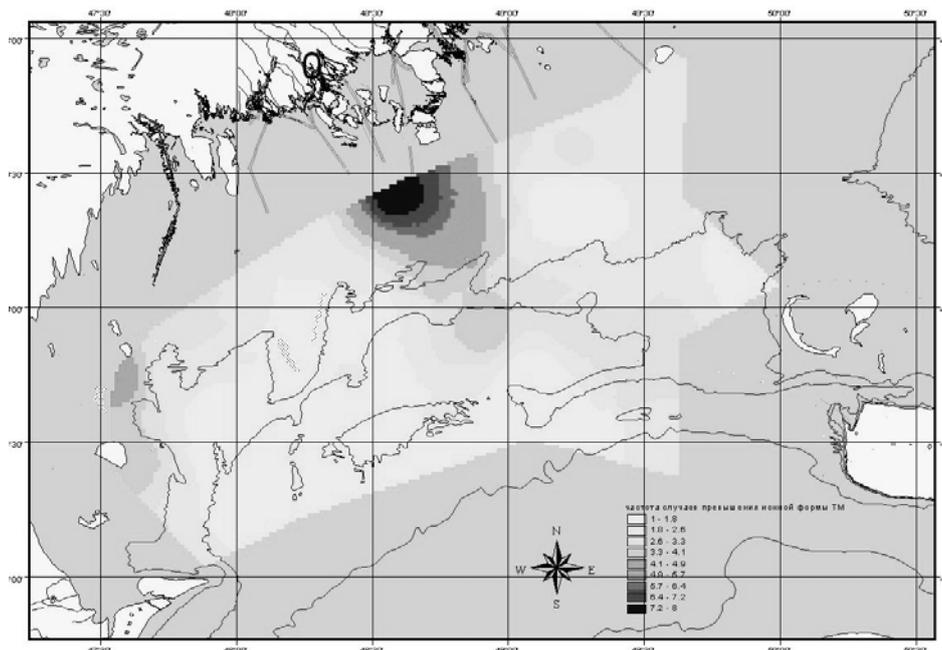
Образцы морской воды, донных отложений и ихтиофауны отбирали в западной части Северного Каспия в период с 2002 по 2009 год в ходе ежегодных мониторинговых исследований Каспийского моря, осуществляемых ФГУП «КаспНИРХ». Комплекс работ по отбору, транспортировке, хранению и обработке отобранных образцов морской воды, донных отложений и объектов ихтиофауны осуществлялся в соответствии с нормативными документами и прописями действующих методик выполнения измерений.

В результате проведенных исследований морской воды было установлено, что преобладающая доля тяжелых металлов находится во взвешенном состоянии. Исключение составляет цинк, основная доля которого мигрирует в водной толще в ионном виде (рис. 1).

В ходе исследований был определен район, где наиболее часто ионная форма миграции доминировала над взвешенной. К такому району относится центральная часть предустьевоего пространства реки Волги у выхода Кировского и Белинского каналов (рис. 2). Центральные каналы дельты характеризуются высокой зарастаемостью высшей водной растительностью и слабой проточностью, что способствует усилению процессов седиментации частиц, приводящих к удалению взвешенных форм металлов из водной среды (Бухарицин, Аксенов, 2008).



**Рис. 1.** Долевое соотношение растворенной и взвешенной форм тяжелых металлов в воде Северного Каспия за период 2002–2009 годов



**Рис. 2.** Районы западной части Северного Каспия, где наиболее часто ионная форма миграции тяжелых металлов доминировала над взвешенной

В ходе исследований выявили, что содержание ионных форм цинка, меди, железа и никеля превышало ПДК в 14,9 %, 4,9 %, 3,0 % и 1,2 % случаев от общего числа проанализированных проб соответственно. Концентрации свинца и марганца превышали ПДК эпизодически, составляя менее 1 % от общего числа проанализированных проб. Для ионных форм кадмия и кобальта не отмечено случаев превышения ПДК в воде Северного Каспия. Наибольшее количество случаев превышения ПДК за весь период исследований фиксировалось в июне, что, вероятнее всего, явилось следствием влияния терригенного стока Волги в период половодья. Выявлены районы моря с наибольшим количеством случаев превышения ПДК ионными формами ТМ. Наибольшее число случаев превышения металлами предельно допустимой концентрации было зафиксировано в центральной части исследуемой акватории с глубинами от 5 до 10 м (рис. 3).

Установлено, что индекс загрязненности вод Северного Каспия изменялся в диапазоне от 0,2 (чистые воды) до 3,4 (загрязненные воды). К умеренно загрязненным районам моря (ИЗВ 1–2) относился участок центральной части предустьевое пространство Волги между Кировским и Белинским каналами и восточная часть акватории с глубинами более 5 м. К загрязненным относились поверхностные воды акватории, расположенной в западной части исследуемого района, испытывающего влияние транзитного стока Волги, движущегося основным Волго-Каспийским каналом: юго-восточнее Смирновского осередка, где ИЗВ составил 2,5, и у острова Тюлений (ИЗВ 3,4). Воды остальных районов западной части Северного Каспия относились к чистым (рис. 4).

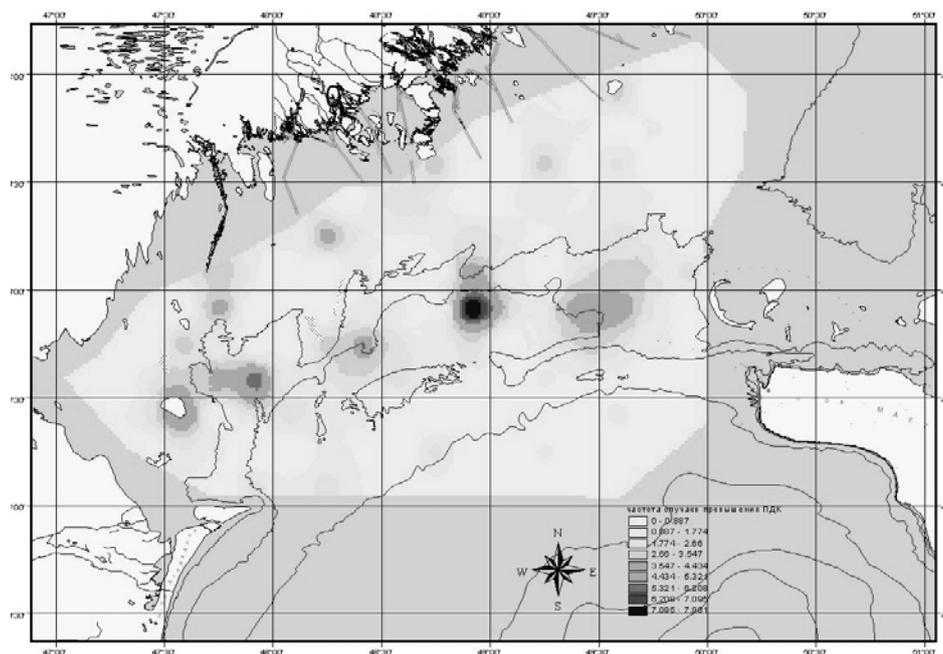


Рис. 3. Пространственное распределение частоты встречаемости концентраций ионных форм группы ТМ в воде свыше ПДК

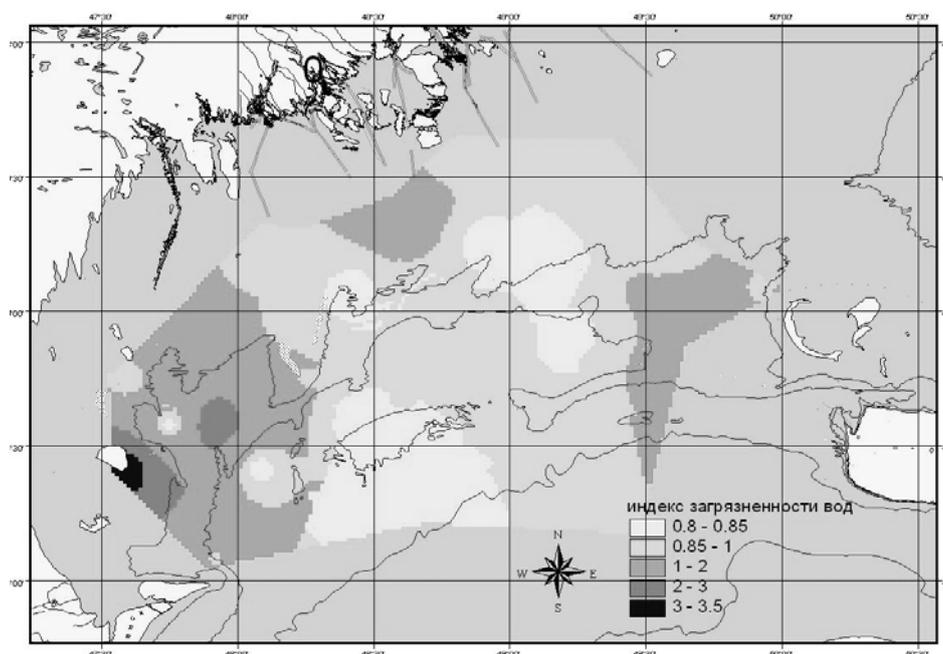


Рис. 4. Районирование западной части Северного Каспия в зависимости от индекса загрязненности вод

По полученным результатам определения содержания ТМ в воде и донных отложениях рассчитывали коэффициент донной аккумуляции (КДА), который является харак-



теристикой, учитывающей способность загрязняющих веществ накапливаться в донных отложениях.

КДА тяжелых металлов свидетельствовали о том, что процессы активной аккумуляции металлов донными отложениями в наибольшей степени были характерны для железа и марганца, в наименьшей – для цинка. Изменчивость коэффициента донной аккумуляции в Северном Каспии была часто обусловлена формой миграции металлов независимо от элемента. Коэффициент корреляции между средними величинами КДА для каждого элемента и средней долей его взвешенной формы составил 0,57 ( $n=8$ ,  $p<0,05$ ). Так, железо и марганец в воде находятся преимущественно во взвешенной форме, которая участвует в процессах коагуляции и осаждения частиц, а цинк – в ионной.

К районам с наибольшими значениями коэффициентов донной аккумуляции металлов в Северном Каспии относится западная часть исследованной акватории: участок у острова Чечень, относящийся к зоне конвергенции западной волжской струи, терских и среднекаспийских вод, и район Волго-Каспийского канала (рис. 5). В этих районах, согласно классификации, предложенной Хрипуновым с соавторами (Хрипунов и др., 2010), донные отложения сложены мелкоалевритовым илом, для которого свойственна наибольшая аккумуляция тяжелых металлов, связанная с адсорбцией на материале мелких фракций (илистых, глинистых отложений).

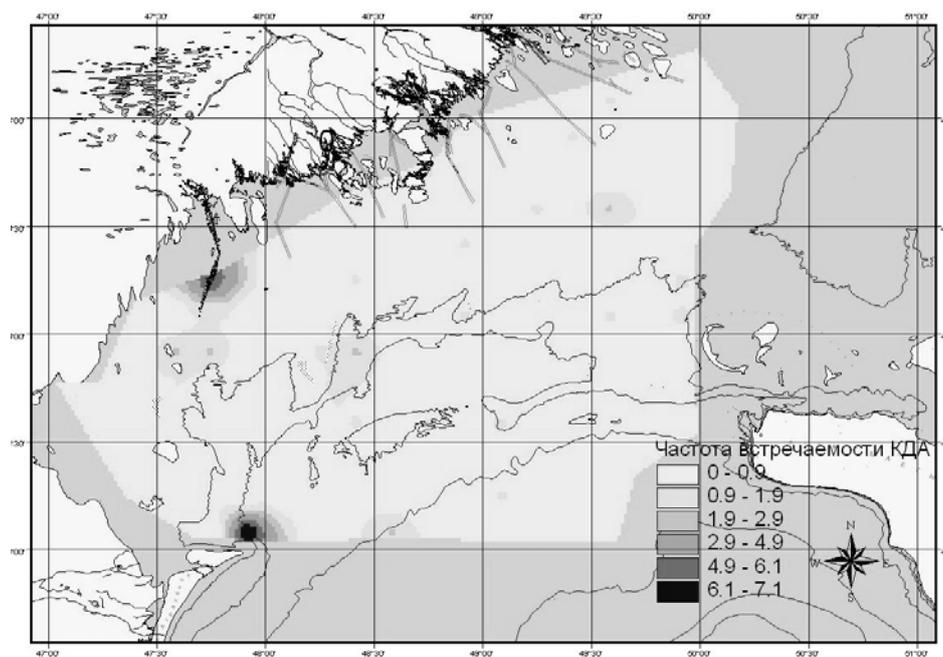
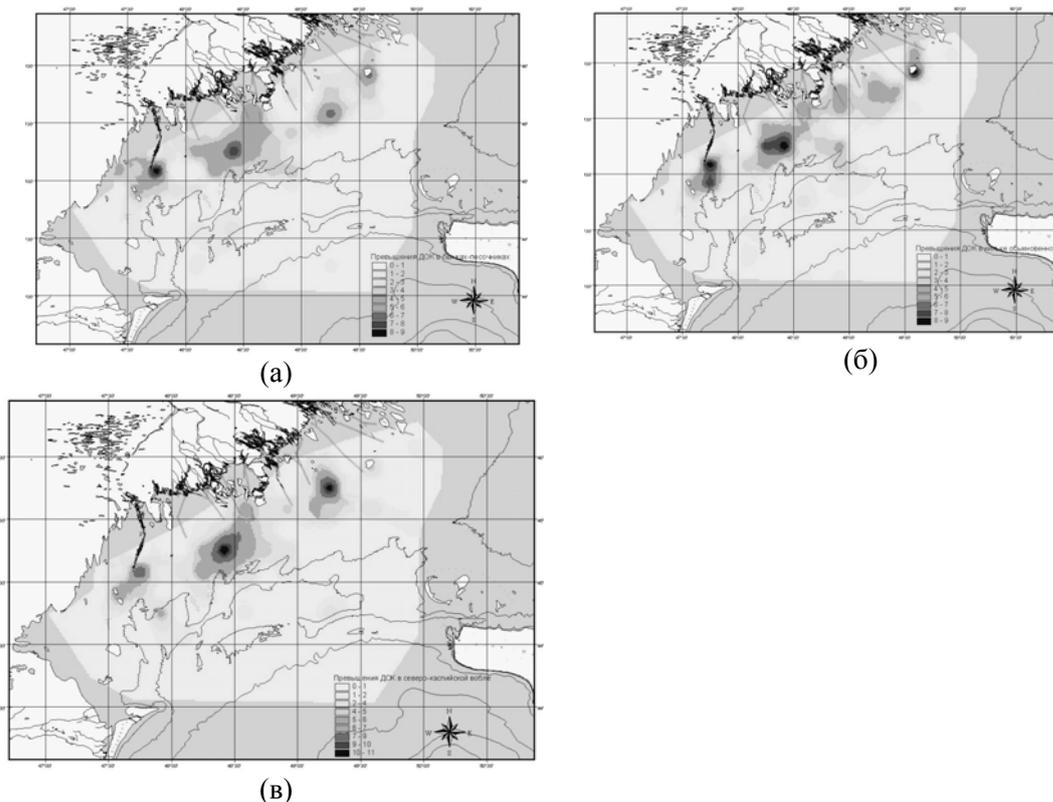


Рис. 5. Районы западной части Северного Каспия с наибольшими величинами КДА

Для выявления особенностей накопления тяжелых металлов в рыбах были выбраны представители ихтиофауны, отличающиеся образом жизни: бычки-песочники, имеющие ограниченный ареал обитания и часто используемые как индикаторные виды, северо-каспийская вобла, являющаяся более активным мигрантом в пределах Северного Каспия, и килька обыкновенная, относящаяся к морским видам рыб.

Согласно единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям, предъявляемым к рыбе как к пищевому сырью, в настоящее время из группы тяжелых металлов нормируются только свинец и кадмий. Случаи превышения ДОК отмечены для этих элементов у бычка-песочника и кильки обыкновенной практически в 50 % случаев, у северо-каспийской воблы эта величина была несколько ниже и достигала в среднем 35 %.

В работе была рассчитана частота случаев превышения ДОК для анализируемых металлов. Согласно проведенным расчетам, наиболее часто гидробионты, содержащие металлы в концентрациях выше ДОК, встречались в зоне предустьевого пространства Волги: от Волго-Каспийского канала до восточных рукавов дельты. Следует отметить, что эти участки были идентичны для всех исследуемых рыб и располагались в непосредственной близости от выходных участков основных рукавов дельты.



**Рис. 6.** Районы западной части Северного Каспия, где наиболее часто регистрировались случаи превышения ДОК свинцом и кадмием в бычках-песочниках (а), кильке обыкновенной (б) и северо-каспийской воле (в)

Анализ статистических зависимостей между содержанием металлов в донных отложениях и гидробионтах выявил тесные положительные связи для меди и марганца в донных отложениях и в северо-каспийской воле ( $r=0,74$  и  $r=0,64$  соответственно,  $n=254$ ,  $p<0,05$ ); для кадмия в донных отложениях и бычках-песочниках ( $r=0,64$ ,  $n=149$ ,  $p<0,05$ ).

Обобщая полученные результаты, можно отметить, что основной формой миграции тяжелых металлов, присутствующих в поверхностных водах Северного Каспия, является взвешенная форма, которая слабо доступна и вследствие этого наименее токсична для гидробионтов. Наибольшее накопление тяжелых металлов отмечается в донных отложениях западной части акватории. Содержание тяжелых металлов в донных отложениях влияет на концентрации металлов в рыбе, о чем свидетельствуют положительные корреляционные связи между содержанием меди и марганца в донных отложениях и северо-каспийской воле и кадмия в донных отложениях и бычках-песочниках.



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Будников Г.К. 1998. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем. *Соросовский образовательный журнал. Биология*. 5: 23–29.
- Бухарицин П.И., Аксенов В.Ф. 2008. Влияние гидрологического режима на биологическую продуктивность водоемов аридной зоны. *В кн.: Проблемы и перспективы современной науки. Сборник научных трудов*. Вып. 2. Томск: 113–117.
- Веницианов Е.В., Лепихин А.П. 2002. Физико-химические основы моделирования миграции и трансформации тяжелых металлов в природных водах. Екатеринбург: Изд-во РосНИИВХ. 236 с.
- Гордеев В.В., Лисицын А.П. 1979. Микроэлементы. *В кн.: Химия океана*. Т. 1. М.: Наука: 337–375.
- Лисицын А.П. 2008. Маргинальные фильтры и биофильтры мирового океана. *В кн.: Океанология на старте XXI века*. М.: Наука: 159–224.
- Морозов Н.П. 1979. О соотношении форм миграции микроэлементов в водах рек, заливов, морей и океанов. *Геохимия*. 8: 1259–1263.
- Мур Дж.В., Рамамурти С.М. 1987. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния. М.: Мир. 288 с.
- Папина Т.С. 2001. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем. Аналитический обзор. Новосибирск. 58 с.
- Перевозников М.А., Богданова Е.А. 1999. Тяжелые металлы в пресноводных экосистемах. СПб.: ГосНИОРХ. 228 с.
- Спозито Г. 1993. Распределение потенциально опасных следовых металлов. *В кн.: Некоторые вопросы токсичности ионов металлов*. М.: Мир: 9–24.
- Хрипунов И.А., Катунин Д.Н., Азаренко А.В. 2010. Многолетние изменения гранулометрического состава и пространственного распределения донных отложений Северного Каспия. *Водные ресурсы*. 37(6): 709–716.

## REFERENCES

- Budnikov G.K. 1998. Tyazhelye metally v ekologicheskom monitoringe vodnykh sistem. [Heavy metals in ecological monitoring of water systems]. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal. Biologiya*. 5: 23–29 (in Russian).
- Buharitsin P.I. Aksekov V.F. 2008. The influence of hydrological regime on biological productivity of reservoirs in arid zone. *In: Problemy i perspektivy sovremennoy nauki. Sbornik nauchnykh trudov* [Issues and Perspectives in Contemporary Science]. Iss. 2. Tomsk: 113–117 (in Russian).
- Gordeev V.V., Lisitsyn A.P. 1979. Microelements. *In: Khimiya okeana* [Ocean Chemistry]. Vol. 1. Moscow: Nauka: 337–375 (in Russian).
- Khripunov I.A., Katunin D.N., Azarenko A.V. 2010. Long-term changes in particle size and spatial distribution of bottom sediments of the north part of the Caspian Sea. *Vodnye resursy* [= Water Resources]. 37(6): 709–716 (in Russian).
- Lisitsyn A.P. 2008. Marginal filters and biofilters of the world ocean. *In: Okeanologiya na starte 21 veka* [Oceanography at the start of the 21st Century]. Moscow: Nauka: 159–224 (in Russian).
- Morozov N.P. 1979. On the relation between migration forms of trace elements in the waters of the rivers, bays, seas and oceans. *Geokhimiya*. 8: 1259–1263 (in Russian).
- Mur Dzh.V., Ramamurti S.M. 1987. Tyazhelye metally v prirodnykh vodakh. Kontrol' i otsenka vliyaniya [Heavy metals in natural waters. Monitoring and assessment of impact]. Moscow: Mir. 288 p. (in Russian).
- Papina T.S. 2001. Transport i osobennosti raspredeleniya tyazhelykh metallov v ryadu: voda – vzveshennoe veshchestvo – donnye otlozheniya rechnykh ekosistem. Analiticheskiy obzor [Transport and features of distribution of heavy metals in the series: water – suspended matter – bottom sediments of the river ecosystems. Analytical review]. Novosibirsk. 58 p. (in Russian).
- Perevoznikov M.A., Bogdanova E.A. 1999. Tyazhelye metally v presnovodnykh ekosistemakh [Heavy metals in freshwater ecosystems]. Saint-Petersburg: GosNIORKh. 228 p. (in Russian).
- Spozito G. 1993. Distribution of potentially dangerous trace metals. *In: Nekotorye voprosy toksichnosti ionov metallov* [Some questions about toxicity of metal ions]. Moscow: Mir: 9–24 (in Russian).
- Venitsianov E.V., Lepikhin A.P. 2002. Fiziko-khimicheskie osnovy modelirovaniya migratsii i transformatsii tyazhelykh metallov v prirodnykh vodakh [Physical and chemical bases of modeling of migration and transformation of heavy metals in natural waters]. Ekaterinburg: RosNIIVH Publ. 236 p. (in Russian).