

УДК 551.35. 551.464

Ю.Н. Гурский¹

ВЫЯВЛЕНИЕ И ОЦЕНКА УРОВНЯ АНТРОПОГЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ИЛОВЫХ ВОД МОРСКИХ И ПРЕСНОВОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ²

Изучен химический состав иловых вод из нескольких районов внутренних морей и Норило-Пясинской водной системы (НПВС), подверженных антропогенным загрязнениям. Выявлены закономерности распределения загрязнений в Днепровско-Бугском лимане, Геленджикской бухте Черного моря и в Восточной гавани Александрии (Средиземное море). Наибольшие загрязнения приурочены к верхним слоям донных отложений и приустьевым зонам. Существенную роль играют вторичные загрязнения, связанные с растворением и накоплением металлов и биогенных компонентов в иловой воде и миграцией их в водную толщу. При факторном анализе по совокупному влиянию потенциально-подвижных форм металлов в Днепровско-Бугском лимане фактор антропогенного загрязнения вышел на первое место. Изучено загрязнение оз. Пясино в районе Норильска.

Ключевые слова: иловые воды, антропогенное загрязнение, внутренние моря, донные отложения, факторный анализ.

The chemical composition of interstitial waters from several of inland seas and NPWS, exposed to anthropogenic pollution. The regularities of distribution of pollution in the Dnieper-Bug estuary and Gelendzhik Bay of the Black sea in the Eastern Harbor of Alexandria Mediterranean Sea. Most of the contamination confines to the upper layers of sediments and near mouth zones. A significant role is played by secondary contamination related to the dissolution and accumulation of metals and nutrients in the interstitial water and their migration in the water column. When factor analysis for the aggregate impact of potentially mobile forms of metals in the Diepr-Bug estuary factor of anthropogenic pollution came in first place. Studies pollution in the Pjasino Lake near town Norilsk.

Key words: interstitial water, anthropogenic pollution, the inland seas, sediment, factor analysis.

Введение. В предлагаемой статье автор хотел бы познакомить коллег с одним из важнейших направлений морских геологических исследований, которое связано с изучением геохимии *иловых вод*. Термин этот был предложен еще в 30-х гг. прошлого века В.И.Вернадским [1933–1936]. Под его влиянием исследования в этом направлении были начаты в годы войны С.В. Бруевичем [1944], затем продолжены им и О.В. Шишкиной [1972] в Институте океанологии АН СССР. С середины 1960-х гг. они получили дальнейшее развитие на геологическом факультете МГУ по инициативе акад. А.П. Виноградова [1967]. Он был одним из ближайших учеников и сотрудников В.И. Вернадского, а затем основателем и руководителем нашей кафедры геохимии. Автор начинал исследования иловых вод под руководством А.П. Виноградова и проф. М.Г. Валяшко [Валяшко, Гурский, 1974].

Однако первый опыт морских геологических исследований автор приобрел еще до поступления в МГУ, когда работал в отделе морских отложений Института океанологии АН СССР у проф. П.Л.Безрукова, участвовал в 30-м рейсе «Витязя»

в Тихом океане и в нескольких экспедициях в Черном море.

На геологическом факультете в Морской геохимической партии автор многие годы изучал геохимию осадков и иловых вод во внутренних морях и во всех четырех океанах. Работы проводились на научных судах Московского университета, Института океанологии АН и других научных учреждений. Результаты отражены во многих работах и публикациях, в том числе и по методическим вопросам и проблеме экологии и охраны морской среды от антропогенных загрязнений [Валяшко и др., 1985, Гурский и др., 1981, 1984, 1985; Гурский, 2000].

В развитие идеи В.И. Вернадского о парагенетических геосферах разработано представление о *литогидросфере*, которая включает совокупность иловых, поровых, пластовых и других разновидностей подземных вод, заключенных в стратиферу и связанных в генетическом или структурном отношении с Мировым океаном и свободной гидросферой. Результаты исследований отражены в 2-томной монографии автора «Геохимия лито-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии; Институт океанологии имени П.П. Ширшова РАН, вед. науч. с., докт. геол.-минерал. н.; *e-mail:* yurgur@list.ru

² Работа выполнена в рамках госзадания ИО РАН (проект № 0149-2016-0001).

гидросферы внутренних морей», где дан обзор результатов изучения геохимии иловых вод и донных отложений Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского, Средиземного, Красного и других морей, эстуариев и приведена факультетно-генетическая классификация литогидросферы Мирового океана [Гурский, 2003, 2007].

Методы исследования описаны в первом томе этой монографии (гл. 2) и названных выше публикациях. Выделение иловой воды из влажных осадков проводили при давлении до 200 кг/см^2 с помощью модернизированных прессов и титановых пресс-форм с фторопластовыми прокладками и двусторонним отводом иловой воды (авторской конструкции). Комплексные работы включали анализ химического состава главных ионов, биогенных компонентов, микроэлементов в иловой и придонной воде, оценку физико-химического состояния среды по величинам pH и Eh, изучение геологической ситуации в регионе, а также исследование литологических, стратиграфических и геохимических особенностей осадков, органического вещества и газов.

Краткая информация об изучении литогидросферы приведена в материалах XXI Международной конференции (Школы) по морской геологии [Гурский, 2015], которая проводится Институтом океанологии имени П.П. Ширшова РАН по инициативе акад. А.П. Лисицына. Автор участвовал с докладами во всех «Школах», с первой до последней.

Постановка проблемы. Рассмотрим один из важных разделов исследований, который связан с *антропогенным загрязнением морских осадков*, чтобы с *методической точки зрения* продемонстрировать целесообразность и необходимость анализа иловых вод, пропитывающих осадки, для выявления и оценки уровня этого загрязнения. При изучении проблемы охраны природной среды в урбанизированных регионах большую актуальность приобретают данные о количественном составе, формах нахождения и миграции элементов-загрязнителей в воде и донных отложениях прибрежных и особенно устьевых зон. На нескольких конкретных примерах автор показал высокую информативность данных о химическом составе иловых вод как весьма важного объекта исследований, имеющего ряд существенных преимуществ по сравнению с традиционным изучением загрязнения в водной толще бассейнов и твердой фазе осадков.

Теоретический анализ. Исследованиями установлено, что наибольшие значения концентрации загрязняющих веществ и самая высокая активность биохимических, геохимических и физико-химических процессов приурочены к граничным поверхностям (или пограничным зонам водного бассейна), таким, как океан—суша, река—море, вода—осадок, вода—живое вещество, вода—взвесь,

вода—лед. Особенно активны и сложны био-геохимические процессы в прибрежной зоне, в эстуариях, вблизи устьев рек, в зонах апвеллинга и других местах прибрежной зоны. Сюда поступает разнообразный материал, в том числе продукты антропогенного загрязнения, где возникает много новообразованных активных поверхностей раздела, резко меняются условия миграции и формы существования веществ [Монин, Романкевич, 1979]. В Институте океанологии имени П.П. Ширшова РАН в морях и океанах исследовались пограничные процессы на границе вода—дно, поставка и осаждение терригенного и биогенного материала, поступающего с суши, проводилось и моделирование названных процессов [Вершинин, Розанов, 2002]. Зона смешения речных и морских вод названа А.П. Лисицыным [1994] *маргинальным фильтром*.

Главное внимание в этих работах было обращено на условия извлечения и осаждения на дно осадочного материала из речной воды по мере ее смешения с морской водой, хотя исследовались и процессы, происходящие в донных отложениях.

За долгие годы работы автором был собран материал о 18 приустьевых зонах крупных и малых рек, из Черного, Азовского, Каспийского, Балтийского и Средиземного морей [Гурский, 2007, гл. 11]. Изучены геохимические особенности процессов, развивающихся на нижнем этаже маргинального фильтра (донные отложения) в системе река—море и проведено соответствующее обобщение, в чем существенно помог акад. А.П. Лисицын [Гурский, Лисицын, 2011]. Установлено, что на нижнем этаже маргинального фильтра в эстуариях открытого и закрытого типов доминирует, как и на верхнем этаже, солевой фактор, который отражает процессы смешения речной и морской воды, связанные с изменением солености (или суммарной минерализации ΣM), а также концентраций Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} и ряда других ионов.

Наиболее активной, а при антропогенных загрязнениях, возможно, и токсичной, является самая верхняя, окисленная пленка осадков, в которой накапливается наибольшее загрязнение, в том числе от растворенных металлов. Особенно значительна может быть в ней концентрация растворенного марганца, что наблюдалось в приповерхностных слоях иловой воды вблизи устьев Риони, Ю. Буга, Невы и других рек [Гурский, Лисицын, 2011]. Однако не всегда можно установить, что служит их причиной — поступление из водной толщи или диagenетическое перераспределение из нижележащих слоев донных отложений за счет растворения тех или иных компонентов в иловой воде и перехода их в подвижные формы. Для изучения этих процессов необходимы данные о химическом составе иловых вод, а также сведения об окислительно-восстановительных условиях в илах (величины Eh и pH).

В шельфовых и устьевых зонах оседает основная масса загрязнения, поступающего с суши, поскольку они являются основным естественным природным фильтром, который пропускает либо задерживает загрязнение на пути его поступления с континента в море. Захоронение элементов загрязнения в осадках либо постепенное растворение и ремобилизация в водную толщу зависят как от скорости седиментации, так и от многих гидродинамических и физико-химических условий. В значительной степени они определяются характером процессов, развивающихся на стадии раннего диагенеза в донных отложениях, в системе обменного подвижного геохимического равновесия между осадками, иловой водой и придонной водой бассейна. Донные отложения приустьевых зон обычно содержат большое количество пелитового материала, способного аккумулировать многие тяжелые металлы, биогенные продукты и различные соединения, связанные с антропогенной поставкой в водоем. Относительная подвижность их весьма изменчива. В ряде случаев равновесие в системе может быть нарушено, и вынос загрязнения из осадков в воду активизируется, что может привести к *вторичному загрязнению водоема*. Эта проблема еще не вполне изучена, остается и ряд нерешенных вопросов, например, влияние рельефа дна, гранулометрии донных илов, придонных течений; наличие или отсутствие речного стока; расположение на берегу и в море потенциальных источников загрязнений.

Фактический материал. Объекты и задачи исследования. При оценке участия иловых вод в антропогенном или техногенном загрязнении водоемов главной является именно *проблема вторичного загрязнения*, поскольку осадочный материал с загрязнением быстро достигает дна, особенно в прибрежных мелководных частях водоемов, на некотором удалении от устьев рек, где в составе илов часто преобладают груботерригенные осадки. Взвешенный материал не успевает здесь прийти в равновесие с морской водой, по меньшей мере в отношении поглощенных катионов, которые, как показали исследования в Черном море, достигают равновесия лишь в центральных частях водоема на большой глубине (около 2 км) [Гурский, Левшенко, 1981].

Конкретные задачи связаны с рассмотрением результатов изучения процессов загрязнения в двух полузакрытых бухтах со слабым влиянием речного стока и сравнительного материала для закрытого эстуария Днепровско-Бугского лимана, который находится под сильным влиянием речного стока. Здесь проводились сезонные наблюдения (весна—осень) с 1978 по 1990 г. в колонках донных отложений, отбираемых на 11 узловых точках (75 станций). При изучении лимана получен большой аналитический материал как о составе иловых вод, отжатых из осадков, так и о составе

придонной воды (всего около 400 проб), а также о солянокислых вытяжках из илов, которые характеризуют потенциально-подвижные формы металлов (ППФ). Для интерпретации результатов привлечен статистический метод факторного анализа.

Процесс растворения загрязняющих продуктов, в первую очередь биогенных соединений и металлов, протекает преимущественно в донных осадках, особенно на ранних стадиях диагенеза. Этому способствуют развитие сульфатредукции, формирование восстановительной обстановки, понижение величин рН и Eh. Поэтому на границе с придонной водой, ниже уровня дна, происходит резкое повышение концентрации всех биогенных компонентов и большинства тяжелых металлов, причем градиенты для отдельных элементов на этой границе могут достигать 2–3 и даже 4 порядков [Вершинин, Розанов, 2002].

Естественно, что поток загрязнителей обычно направлен снизу вверх, из осадков, точнее, из иловой воды, в наддонную воду. Именно те токсичные или потенциально опасные компоненты, которые находятся в растворенном или коллоидном состоянии, могут нанести наибольший вред живым организмам и всей окружающей среде.

Рассмотрим главные причины, определяющие генетические особенности развития процессов поступления, накопления и трансформации антропогенного загрязнения в зоне река—море, которые можно наблюдать как в открытых, так и в закрытых эстуариях. Но в последних загрязнение обычно представляет большую опасность, поскольку при меньшей гидродинамической активности в отложениях формируется восстановительная обстановка, которая часто нарушается. В депрессиях донного рельефа задерживается морская вода с большим удельным весом, значительным содержанием сульфатов, которые быстро подвергаются редукции. В иловой воде накапливается огромное количество органических соединений, биогенных компонентов и металлов, особенно в осенне-зимний период. Иловая вода становится «насыщенным бульоном», который накапливает разнообразное загрязнение, поступающее как с поверхности дна, так и из осадков. Усиление речного стока и более активное перемешивание воды во время весенних паводков способствуют вымыванию накопившегося загрязнения из осадков и иловой воды, а затем и выносу его в прибрежные районы моря, где оно переносится морскими течениями и вступает в различные биогеохимические реакции при участии живых организмов.

Установлено, что в *Днепровско-Бугском лимане* (рис. 1), как и в других эстуариях, наибольшее загрязнение приурочено к портовым городам, центральным частям зоны смешения речной и морской воды и к депрессиям донного рельефа. В различные годы и сезоны в Днепровско-Бугском лимане повышенное количество биогенных ком-

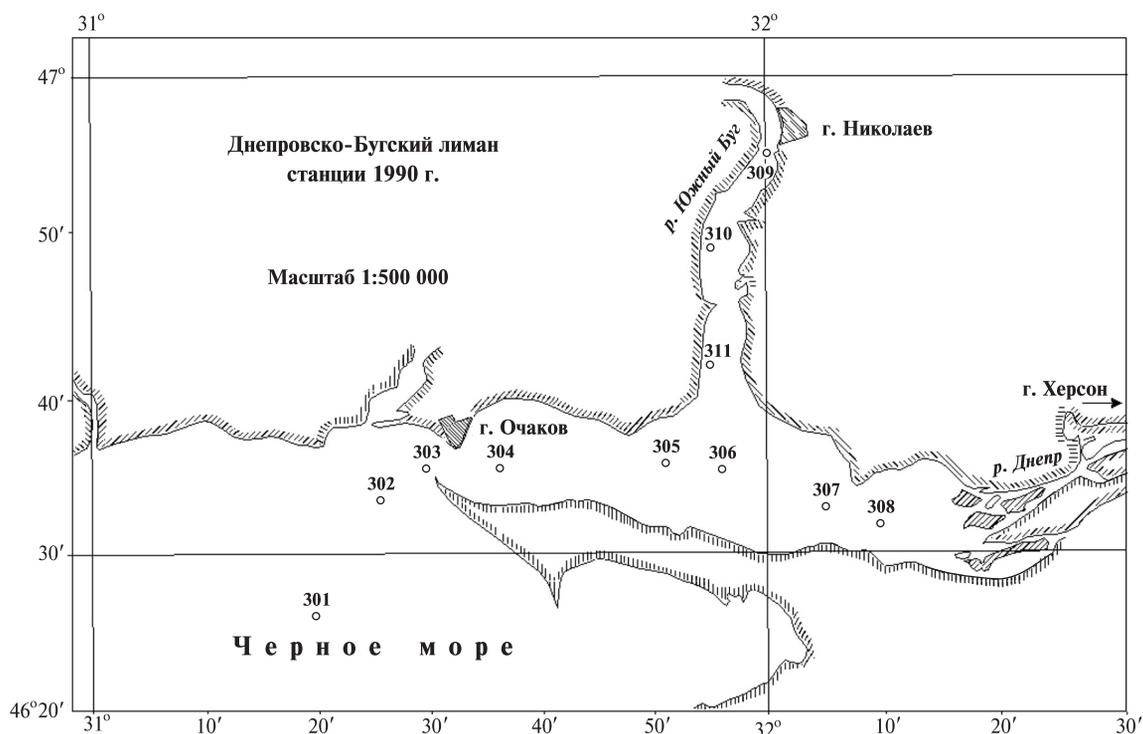


Рис. 1. Схема расположения станций в Днепро-Бугском лимане Черного моря (июнь 1990 г.)

понентов (аммонийный азот, нитриты, нитраты, фосфаты) и металлов (Fe, Mn, Zn, Cu и др.) наблюдалось в районе г. Николаев и в меньшей степени у портовых городов Херсон и Очаков. Отмечено периодическое накопление загрязнений и в центральных частях зоны смешения [Гурский, 2007, гл. 11, табл. П.11.3–5].

При усилении гидродинамического перемешивания воды активизируются процессы трансформации и выноса загрязнения в наддонную воду. Естественно, что состав иловых вод здесь очень неустойчив, о чем свидетельствуют результаты повторных сезонных наблюдений (весна–осень), которые с 1978 г. проводились 6 раз: 1978 (2), 1979 (1), 1980 (2), 1990 (1). Они отражают лишь относительное динамическое равновесие взаимосвязанных между собой процессов смешения речной и морской воды и определенную стадию метаморфизации иловой воды при раннем диагенезе. Гравитационный фактор приводит к опусканию более плотных морских вод в нижние слои донных осадков и постепенному вытеснению слабоминерализованной речной воды. Первичные седиментогенные воды в таких условиях не сохраняются из-за процессов диффузии и конвекции. Это касается не только центральных, но и периферийных частей зоны смешения, на что указывают большие сезонные и межгодовые колебания содержания макроионов и солености на одних и тех же участках (станциях) наблюдения.

Высокая биологическая продуктивность вод лимана из-за выноса огромного количества питательных солей с речным стоком, дренирующим поля сельскохозяйственного назначения,

и привноса сульфатов железа, способствующих развитию органической жизни, приводит к евтрофикации водоема и поступлению в донные осадки больших масс постоянно продуцируемого в воде фитопланктона. Это активизирует сульфатредукцию в иловых водах за счет поставки свежего органического вещества (ОВ) и все новых порций сульфатов, поступающих в донные отложения из морской воды, проникающей в лиман с нагонными течениями. Сульфатредукция приводит к росту Alk и формированию восстановительных условий в отложениях (Eh около -200 мВ от самого дна).

Все это способствует связыванию тяжелых металлов в малорастворимые сульфиды и частичному захоронению их в донных отложениях. Разбавление продуктов загрязнения паводковыми и морскими водами и терригенными осадками тоже можно рассматривать как естественный природный механизм самоочистки водоемов, препятствующий концентрации загрязнений. Наши исследования показали, что основным источником многих металлов в водах и осадках лимана служат промышленные предприятия г. Николаев. Однако при изменении окислительно-восстановительной обстановки в отложениях во время весенних паводков или при проведении дноуглубительных работ возможно окисление части сульфидов и переход их в более растворимую форму, что приводит к *вторичному загрязнению водоема*.

Проблема антропогенных загрязнений в приустьевых зонах исследована также на материалах по Каспийскому, Черному, Балтийскому морям. Фактические результаты и обсуждение отражены в публикациях автора [Гурский, 2000, 2003, 2007].

Особенности распространения загрязнения в полуизолированных бухтах. Для сравнения рассмотрим два примера, иллюстрирующих распределение антропогенного загрязнения в полуизолированных бухтах, в которых речной сток не имеет существенного значения. Это Геленджикская бухта на кавказском побережье Черного моря и Восточная бухта у г. Александрия в Средиземном море.

В *Геленджикской бухте* в течение двух полевых сезонов на НИС «Прибой» (Институт океанологии АН) были отобраны пробы донных осадков на 67 станциях. Из 83 проб отжали иловую воду, в которой, помимо состава главных ионов и биогенных элементов, изучили распределение тяжелых металлов Pb, Zn, Ni, Cu, Cd. Кроме того, определяли содержание металлов в осадках, для которых изучен гранулометрический состав. Это отражено в дипломной работе Е.Б. Палладиной, выполнявшейся под руководством автора. Исходная информация и данные о макросоставе иловых вод Геленджикской бухты и биогенным элементам приведены в работе [Гурский, 2007, т. 2, гл. 12].

Здесь рассмотрим результаты атомно-абсорбционного изучения металлов и особенности их распределения в акватории бухты. Концентрации свинца оказались во всех пробах иловой воды ниже предела обнаружения (0,02 мг/л), поэтому при величине предельно допустимой концентрации (ПДК) для Pb, равной 0,1 мг/л, вопрос о загрязнении этим металлом может быть снят. Содержание никеля в иловой воде изменяется в пределах 0,003–0,1 мг/л, в среднем $0,023 \pm 0,004$ мг/л. Примерно на половине станций его содержание соответствует ПДК для санитарно-бытовых водоемов и нигде ее не превышает. Концентрация Ni в придонной воде еще ниже, в среднем 0,006 мг/л.

Концентрация меди в иловой воде составляет 0,02–0,52, в

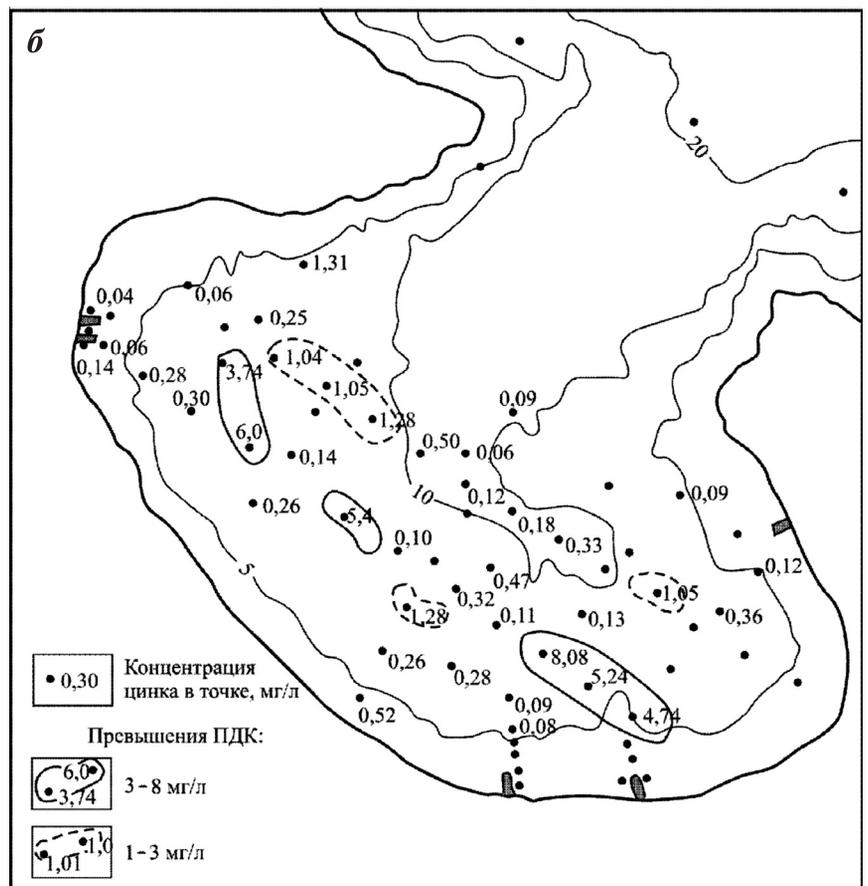
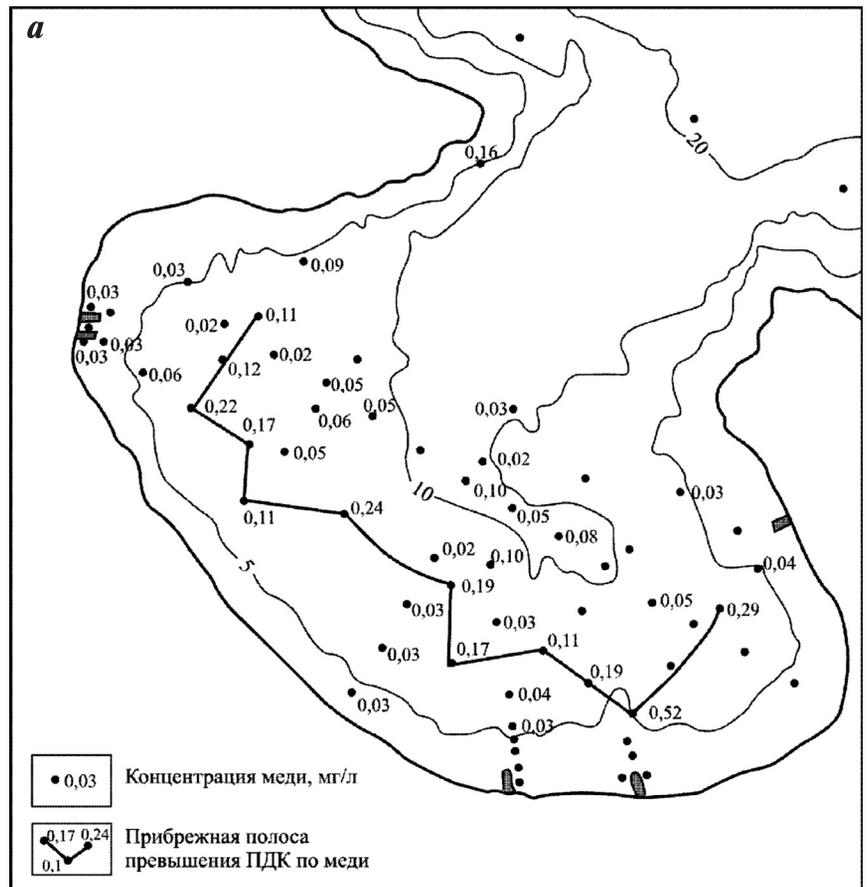


Рис. 2. Схема распределения меди и цинка (мг/л) в иловых водах Геленджикской бухты Черного моря (верхний слой): а — медь, б — цинк

среднем $0,13 \pm 0,01$ мг/л. ПДК (0,1 мг/л) оказалась превышенной на 12 станциях, расположенных вдоль береговой линии между изобатами 5 и 10 м (рис. 2, а). Содержание меди в придонной воде примерно в 2 раза меньше, чем в иловой воде.

Наибольшее изменение концентрации и превышение ПДК (1 мг/л) обнаружилось в поведении цинка — 0,09–8,08 (в среднем $1,56 \pm 0,13$ мг/л). Если исключить аномальные пробы, то геохимический фон в среднем на уровне 0,39 мг/л. Градиент на границе с придонной водой для Zn положителен и изменяется в пределах 0,08–0,2 мг/л. Распределение Zn в верхнем слое иловой воды показано на рис. 2, б.

Повышенная концентрация Cu и Zn приурочена, как оказалось, к местам регулярных рейдовых стоянок грузовых судов. В колонках концентрация растворенных Cu и Zn слегка увеличивается примерно до глубины 1 м, а затем начинает понижаться.

В *Восточной бухте г. Александрия* эколого-геохимические наблюдения были проведены в сентябре 1986 г. совместно с египетскими учеными на 10 станциях [Эль-Дик и др., 1990]. Экологическая обстановка в гавани резко изменилась после января 1986 г., когда городские власти приняли решение о сбросе в нее хозяйственно-бытовых стоков. Загрязнение вызвало замор рыб и другой фауны. Ранее бытовые стоки отводились в пустынные районы на суше и подвергались частичной переработке.

Здесь не было возможности исследовать иловую воду, но выполнены гидрохимические наблюдения, которые включали определения в поверхностном и придонном слоях воды S, T, pH, PO₄,

NO₂, NO₃, NH₄. Полученные результаты сравнили с материалами аналогичных гидрохимических съемок с 1978 по 1985 г. Цель исследований — оценить уровень, динамику и региональные особенности распространения загрязнения в Восточной гавани. Температура воды в бухте по результатам сентябрьской съемки составляла 20–22 °С, соленость — 35,9–38,7‰. Соленость повышена в придонном слое во внешней и юго-восточной частях бухты. На наиболее загрязненных участках в восточной и южной частях гавани значения S и pH вод у поверхности моря понижены, а содержание растворенного кислорода снижалось до нуля при сильном дефиците его по всей акватории бухты (рис. 3, а, б). Концентрация O₂ в прежние годы составляла 0,5–0,7 мг-ат/л. Резко возросло в водах содержание NH₄ (до 70 мкг-ат/л) и PO₄ (до 8 мкг-ат/л). Аномалии их содержания четко фиксируют пункты сброса сточных вод (рис. 3, в, г). Обнаружено превышение фоновой концентрации на 1–2 порядка. Концентрация NO₂ изменяется от 0 до 1,8 при фоновой 0,05–0,25 мкг-ат/л и NO₃ от 0,4 до 3,7 при фоновых 0,5–1,0 мкг-ат/л. Это отражает неблагоприятные условия окисления азотистых соединений, хотя содержание NO₂ и NO₃ также возросло в несколько раз по сравнению с прошлыми съемками. Таким образом, установлены закономерности распространения общего и локального загрязнения Восточной гавани осенью 1986 г., которые обусловили дефицит кислорода, понижение pH и резкое увеличение концентрации аммиака и фосфатов в водах бухты. Результаты исследований и соответствующие рекомендации были переданы авторами компетентным органам Египта.

Они были приняты во внимание, и сброс хозяйственно-бытовых стоков в бухту резко сокращен. Во 2-м рейсе научно-исследовательского судна (НИС) «Московский университет» в январе 1989 г. во время посещения Александрии исследователи убедились в значительном улучшении экологической обстановки в Восточной бухте [Nasr, Gursky, 1990].

Сходная ситуация, т.е. загрязнение, вызванное сбросом хозяйственно-бытовых вод, наблюдалась в 1987–1988 гг. в Рижском заливе Балтийского моря. Здесь также отмечено накопление биогенных соединений, резкое повышение щелочности (до 50 мг-экв/л) и N–NH₄ (до 50–70 мг/л) уже в самых верхних слоях иловой воды, что превышает значения нормальной концентрации в сотни раз. В результате развилась обратная метаморфизация вод, вплоть до появления иловой воды карбонатного типа [Гурский, Шевченко, 1989].

Обобщение полученных данных. При изучении эколого-геохимических мате-

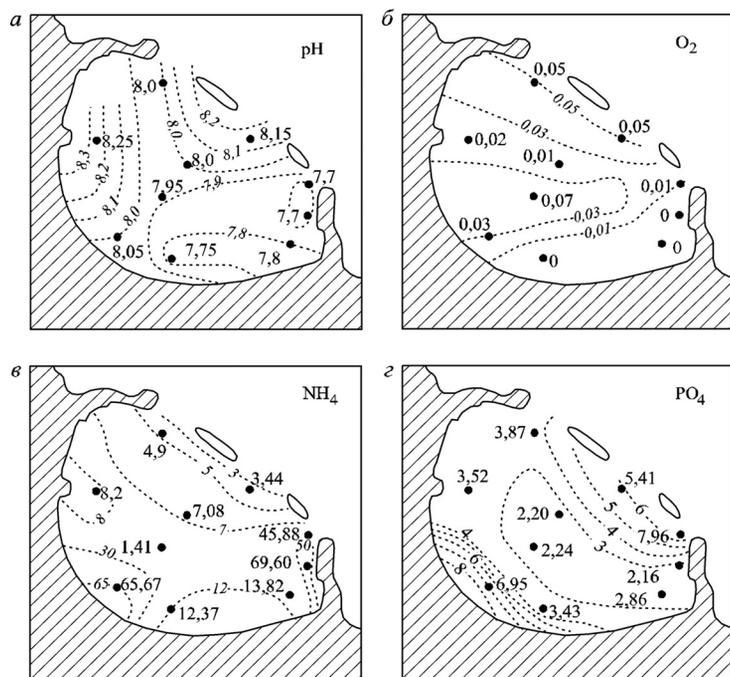


Рис. 3. Величины pH, содержания O₂ (мг-ат/л), NH₄⁺ и PO₄³⁻ (мкг-ат/л) в верхнем слое вод Восточной гавани г. Александрии

риалов возникает проблема обобщения большого объема разнообразной полученной информации. Опыт показал, что наилучшие результаты дает применение различных методов математической статистики, в частности факторного анализа. В этом существенно помог И.И. Крупнов. Им составлена таблица результатов факторного анализа химического состава иловых вод и солянокислых вытяжек из осадков Днепровско-Бугского лимана по материалам весенне-летней экспедиции 1990 г. (по 30 признакам). Солянокислые вытяжки характеризуют потенциально-подвижные формы металлов (ППФ), которые при изменении физико-химической обстановки в осадках (рН, Eh и др.) могут перейти в иловую, а из нее и в наддонную воду бассейна. В таблице эти признаки даны под № 22–30.

Всего выявлено восемь факторов. По совокупному влиянию ППФ металлов Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, Cd, Co и Mn фактор загрязнения вышел на первое место, отодвинув на второй план седиментогенный фактор, характеризующий основные особенности химического состава иловой воды, связанные с составом вод бассейна седиментации. Третий фактор отражает процесс редукции сульфатов и накопление, помимо Alk, биогенных компонентов P и Si. Аммонийный азот играет ведущую роль в четвертом, также биогенном, факторе. Он связан с величиной рН, глубиной горизонта в колонке (накапливается с глубиной), отчасти со щелочностью (Alk) и проявляет обратную связь с содержанием Ca в иловой воде и глубиной моря.

Загрязнение иловой воды и осадков металлами и биогенными компонентами в разной степени проявилось и в остальных четырех факторах: в пятом — нитратами, нитритами и Co, в шестом — Fe, Co, Mn в вытяжке, Pb в иловой воде; в седьмом — Fe, Cu, Pb в иловой воде. Восьмой фактор в таблицу не включен (его вклад 5,7% от суммы). Он отражает накопление Zn, отчасти NH₄, и вместе с факторами третьим, четвертым и седьмым показывает рост загрязнения с глубиной в осадках и понижение — с увеличением глубины моря (четвертый, шестой, восьмой факторы).

В Днепровско-Бугском лимане исследовались иловая вода и осадок, т.е. получены данные о жидкой и твердой фазах илов. По результатам факторного анализа этих данных и здесь главным оказался фактор загрязнения. Он приводит к накоплению в осадках Pb, Cr, Zn, Cu, Ni, Sn, Co, Ag, обнаруживших между собой высокую степень корреляции. В наиболее загрязненных участках дна в небольшом количестве также найдены As, Sb,

Cd. При распределении Fe, Mn, Zn, Cu, а также N–NH₄, N–NO₂, P и углеводов в системе осадок–иловая вода–придонная вода важную роль играют соленость вод, Eh, рН и гидродинамическая активность водных масс [Гурский, Крупнов, 1985].

Результаты факторного анализа можно использовать при построении экогеохимических карт на основе интегральных показателей. Ранее автор вместе с И.И. Крупновым разработали несколько способов картографирования загрязнения, основанных на методах многомерной статистики [Гурский и др., 1984; Гурский, Крупнов, 1991; Гурский, 2000]. В качестве исходных материалов для этого использовались данные о химическом составе иловых вод и осадков из прибрежно-морских районов Черного, Каспийского и других морей. Применяли следующие способы картографирования: а) на основе оценки значения факторов загрязнения в каждой точке опробования; б) на основе построения уравнения регрессии, позволяющего определять значение каждого фактора в зависимости от расстояния от источника; в) посредством вычисления значений расстояния Махалонобиса [Андерсон, 1963] от всех остальных проб в многомерном признаковом пространстве, что позволяет учесть одновременное воздействие всех загрязняющих факторов. Если это расстояние превышает заданную фоновую величину, то делается вывод о наличии загрязнения в пробе [Гурский и др., 1984]

В качестве примера приведем схематическую карту загрязнения Днепровско-Бугского лимана, построенную третьим способом на основании данных о содержании металлов и биогенных компонентов в осадках, иловых и придонных водах (рис. 4).

Наибольший уровень загрязнений обнаружен в районах г. Николаев и других портовых городов (Очаков, Херсон) и несколько ниже по течению рек Ю. Буг и Днепр.

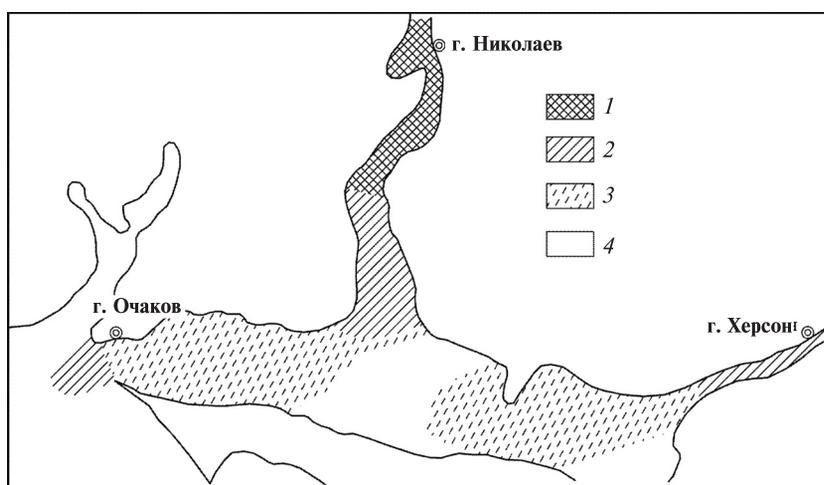


Рис. 4. Схематическая карта загрязнений Днепровско-Бугского лимана Черного моря (картографирование загрязнений осадков и иловых вод по значениям величины расстояния Махалонобиса, ρ^2). Значения ρ^2 : 1 — >2, 2 — 1–2, 3 — 1–0,4, 4 — <0,4 (фон)

**Факторный анализ химического состава иловых вод и
солянокислых вытяжек из осадков Днепровско-Бугского
лимана**

Признак (параметр)	Номер признака	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3	Фактор 4	Фактор 5	Фактор 6	Фактор 7
Pb _{HCl}	24	0,917	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Zn _{HCl}	23	0,904	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cu _{HCl}	22	0,903	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cr _{HCl}	26	0,902	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ni _{HCl}	25	0,863	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cd _{HCl}	27	0,825	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,290	-0,265
Co _{HCl}	30	0,756	0,0	0,0	0,0	0,0	0,406	0,0
Mn _{HCl}	29	0,608	0,267	0,0	0,0	0,0	0,339	0,0
ΣM	1	0,0	0,971	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Na	7	0,0	0,965	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cl	4	0,0	0,963	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mg	6	0,0	0,934	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Глубина моря	21	0,0	0,696	0,0	-0,281	0,0	-0,436	0,0
Ca	5	0,0	0,509	0,428	-0,366	0,0	0,0	0,0
SO ₄	3	0,0	0,0	0,898	0,0	0,0	0,0	0,0
PO ₄	13	0,0	0,0	-0,857	0,0	0,0	0,0	0,0
*SO ₄	15	0,0	0,386	0,826	0,0	0,0	0,0	0,0
Si	14	0,0	0,0	-0,758	0,0	0,0	0,0	0,0
HCO ₃	2	0,0	0,429	-0,688	0,398	0,0	0,0	0,0
NH ₄	12	0,0	0,303	0,0	0,794	0,0	0,0	0,0
pH	9	0,0	0,0	0,0	0,775	0,0	0,0	0,0
Горизонт	8	0,0	0,0	0,352	0,524	0,0	0,0	0,454
NO ₃	11	0,0	0,0	0,0	0,0	0,846	0,0	0,0
Co	19	0,0	0,0	0,0	0,0	0,715	0,0	0,0
NO ₂	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,704	0,0	0,0
Fe _{HCl}	28	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,892	0,0
Fe	20	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,640
Cu	17	-0,328	0,0	0,273	0,0	0,0	-0,338	0,538
Zn	16	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Pb	18	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,448	0,417
Значения факторов		6,027	5,288	3,863	2,150	2,092	1,883	1,487
Вклад от суммы, %		24,94	21,88	15,98	8,90	8,66	7,79	6,15

Примечания. Признаки 22–30 относятся к солянокислым вытяжкам ППФ, остальные (кроме 8 и 21) — к иловой воде; *SO₄ — дублирующие определения сульфатов.

Применение разработанной методологии для решения экологических проблем пресноводных континентальных водоемов (Норило-Пясинская водная система). Возник вопрос о возможности применения методических приемов и методологии к исследованию пресноводных внутриконтинентальных водоемов, когда нередко возникают сходные проблемы, связанные с экспертной оценкой уровня антропогенного загрязнения и разработкой необходимых рекомендаций по их устранению.

Такие исследования были проведены в 1991–1994 гг. в Российском Заполярье на крупных озерах Пясино и Лама, примыкающих к окрестностям г. Норильск, на реках, связанных с этими озерами, и на группе Пуринских озер севернее Норильска. Исследования выполнялись на кафедре геохимии

геологического факультета МГУ под руководством акад. В.А. Жарикова в содружестве с сотрудниками кафедр геокриологии и ихтиологии МГУ имени М.В. Ломоносова и Санкт-Петербургского технологического института. Работы велись по заказу Норильского горно-металлургического комбината (НГМК), который осуществлял их финансирование. Автор был одним из ответственных исполнителей научных тем, выполнявшихся при проведении работ. Рассмотрим краткую информацию об их результатах.

Норильский промышленный район, связанный с богатейшими месторождениями никеля, меди, платины и других особо ценных металлов, в начале и середине 90-х годов прошлого века, по оценкам правительственных экспертов, был признан наиболее загрязненным в Российской Федерации.

Среди озер Норило-Пясинской водной системы (НПВС) наибольшему загрязнению подвержено крупное оз. Пясино, в которое направлены стоки рек и загрязняющих вод из Норильска и Талнаха. Озеро мелководное, особенно в южной части, прилегающей к территории Норильска и НГМК. С юга и юго-востока в него впадает несколько небольших рек: Щучья, Амбарная, Купец, Вологочан, Рыбная и более крупная река Норилка. В средней и северной частях озера глубина возрастает до 30–40 м. Здесь из озера вытекает р. Пясино, впадающая в Карское море. Это обуславливает вероятность влияния растворенных стоков НГМК на воды океана. Другое крупное и более глубокое (200 м) межгорное оз. Лама находится в 100 км от Норильска и подвержено в основном атмосферному загрязнению. До 1990-х гг. углубленное изучение НПВС не проводилось.

Исследования включали химический, спектральный, атомно-абсорбционный анализы речных, озерных, снеговых, иловых вод, донных осадков и почв. Особое внимание обращали на загрязнение вод и осадков тяжелыми металлами, которые накапливаются в верхних слоях донных осадков и при определенных условиях могут переходить в иловую и придонную воду, создавая источник *вторичного загрязнения водоема*.

В 5 экспедициях участвовали сотрудники названных выше подразделений. Летом пробы отбирали с катеров и вертолетов, ранней весной — путем бурения со льда. В южной части оз. Пясино было пробурено 36 скважин глубиной от 2 до 10 м. Получены пробы с поверхности дна водоемов и керны замороженных алевритово-глинистых осадков. В них измерены величины pH и Eh. Основные результаты отражены в публикациях [Гурский, 1998, 2000, 2007, гл. 14.3.5].

Исследование снеговых вод и аэрозолей показало возможность воздушного переноса металлов на расстояние до 30 км и превышение ПДК в большинстве проб по Cu и Ni. Установлено, что по сравнению с озерными водами с ΣM от 59

до 134 мг/л минерализация впервые изученных здесь иловых вод повышена: от 192 до 1370 мг/л, причем максимальные величины приурочены к устью р. Щучья и южной части озера. По составу главных ионов вода озера и иловые воды с невысокой минерализацией относятся к карбонатному типу. При повышенной величине ΣM иловые воды переходят в сульфатный тип.

Значения фоновой концентрации металлов Cu, Ni, Pb составляют десятки, реже сотни (Zn) мкг/л. На загрязненных участках содержание растворенных Cu и Ni достигает 300–700 мкг/л. Концентрация As варьирует от 2,5 до 20 мкг/л. Содержание тяжелых металлов в иловой воде выше, чем в придонной. Наибольшие значения концентрации превышают уровни ПДК для рыбохозяйственных водоемов по Cu в 150, Ni — в 20, Cr — в 240, Zn — в 510, Fe — в 280, Mn — в 520, Cd и Co — в 8, Pb — в 3 раза.

В донных осадках в широком диапазоне изменяются величины Eh (от –414 до +536 мВ) и рН (от 6,55 до 9,22). В осадках южной, наиболее загрязненной части оз. Пясино средняя концентрация Cu составляет 142, а Ni — 125 мг/кг. Содержание ППФ Cu (солянокислые вытяжки) в среднем составляет 103 мг/кг (до 215 мг/кг), Ni — 55 мг/кг (среднее), а максимально — 213 мг/кг. Относительное содержание ППФ составляет для Cu — 50–70%, а для Ni — 25–30%.

Установлена приуроченность наибольших значений концентрации Cu, Ni, Cr, Co, Ag, Mn — основных металлов-загрязнителей — к депрессиям донного рельефа, глинистым илам и верхнему 20–30-сантиметровому слою осадков. По данным ихтиологов у 100% рыб в оз. Пясино, вплоть до истоков р. Пясины, выявлены аномалии и уродства внутренних органов.

Что касается результатов изучения оз. Лама и Пуринских озер, то в них экологическая ситуация оказалась значительно лучше чем в оз. Пясино.

По результатам работ рекомендовано сооружение дамбы, отсекающей часть оз. Пясино на юге, и создание очистительных сооружений для рекультивации водоема.

Опыт исследования НПВС доказал универсальность разработанной методологии и показал ее работоспособность на континентальных объектах и в пресноводных водоемах.

Таким образом, наибольший уровень загрязнения обнаружен в Днепровско-Бугском лимане, в районе г. Николаев и других портовых городов (Очаков, Херсон) и ниже по течению рек Ю. Буг и Днепр. Уровень загрязнения в системе осадок–иловая вода–придонная вода непостоянен, имеет сезонный характер и подвержен межгодовым колебаниям.

В результате изучения специфических особенностей загрязнения тяжелыми металлами и биогенными соединениями Геленджикской бухты Черного моря и Восточной бухты Средиземного моря у г. Александрия выявлено, что в них ха-

рактер загрязнения определяется качественным и количественным составом техногенных, сельскохозяйственных и бытовых сточных вод, поступающих с берега.

Показана важность и необходимость получения информации о химическом составе иловых вод наряду с данными о твердой фазе осадков и придонной воде для объективной оценки причин и уровня антропогенного загрязнения, в том числе загрязнения вторичного характера на стадии раннего диагенеза осадков.

Для количественной оценки уровня и характера загрязнения по совокупности геолого-геохимической информации целесообразно применение статистических методов, в частности факторного анализа. По его результатам фактор загрязнения часто выходит на первое место, опережая солевые и биогенные факторы, как это наблюдалось в Днепровско-Бугском лимане. На основе многомерной статистики и факторного анализа предложены способы картографирования антропогенного загрязнения.

Наряду с изучением процессов загрязнения морских водоемов, в 1990-х гг. проведены эколого-геохимические наблюдения в Норило-Пясинской водной системе — самой «болевогой точке» по загрязнению водоемов — в оз. Пясино, Лама и связанных с ними реках. Выявлено существенное загрязнение тяжелыми металлами атмосферы, воды (наддонной и иловой), снежного покрова, донных осадков оз. Пясино и почв в окрестностях Норильска и главного источника загрязнений — НГМК. Даны рекомендации по устранению причин загрязнений. Опыт исследования НПВС доказал универсальность разработанной методологии и показал ее работоспособность на континентальных объектах и в пресноводных водоемах.

Заключение. При оценке участия *иловых вод* в антропогенном или техногенном загрязнении водоемов главная проблема — *вторичное загрязнение*, поскольку загрязненный осадочный материал быстро достигает дна, особенно в прибрежных и мелководных частях водоемов, где в составе илов преобладают груботерригенные и биогенные илы, а затем загрязнение переходит в иловую и наддонную воду. Этому способствуют неустойчивость окислительно-восстановительной и гидродинамической обстановки в донных отложениях и придонном слое вод, особенно в приустьевых зонах моря. По результатам факторного анализа в донных отложениях Днепровско-Бугского лимана главным оказался фактор загрязнения. Оно приводит к накоплению в осадках Pb, Cr, Zn, Cu, Ni, Sn, Co, Ag, обнаруживающих между собой высокую степень корреляции. В наиболее загрязненных участках дна также обнаружены As, Sb, Cd. Отмечены аномальные значения концентрации металлов и биогенных компонентов в составе иловых вод, особенно в районах, которые находятся под влиянием крупных портовых городов.

На примере НПВС показана универсальность разработанной методологии и возможность ее при-

менения как для морских, так и для пресноводных континентальных водоемов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Андерсон Т. Введение в статистический анализ. М.: Физматгиз, 1963. С. 141–171.

Бруевич С.В. Некоторые методы химического исследования грунтов и грунтовых растворов моря. Свердловск: Гидрометиздат, 1944. 30 с.

Валяшко М.Г., Гурский Ю.Н. Новые данные о химическом составе иловых вод Черного моря // Влияние поровых вод на физико-механические свойства пород. Киев: Наукова думка, 1974. С. 44–52.

Валяшко М.Г., Гурский Ю.Н. и др. Роль химического обмена в системе вода–осадок в приустьевой зоне моря в связи с поступлением и трансформацией антропогенных загрязнений // Геохимия природных вод. Л.: Гидрометиздат, 1985. С. 544–557.

Вернадский В.И. История минералов земной коры. Т. 2. История природных вод. Ч. 1. Л.: ОНТИ; Химгеоретиздат, 1933–1936. Вып. 1–3. 562 с.

Вершинин А.В., Розанов А.Г. Химический обмен на границе вода–дно в океанах и морях. М.: ГЕОС, 2002. 164 с.

Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 215 с.

Гурский Ю.Н. Эколого-геохимическое изучение Норило-Пясинской водной системы // Морской перигляциал и оледенение Баренцево-Карского шельфа в плейстоцене. Апатиты: КНЦ РАН, 1998. С. 29–32.

Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 1. Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского морей. М.: ГЕОС, 2003. 332 с.

Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 2. Иловые воды Красного и Средиземного морей. Зоны эстуариев. Закономерности формирования и классификация вод литогидросферы. М.: ГЕОС, 2007. 450 с.

Гурский Ю.Н. Проблемы и итоги изучения геохимии морской литогидросферы. Геология морей и океанов // Мат-лы XXI Междунар. науч. конф. (школы) по морской геологии. Т. IV. М.: ГЕОС, 2015. С. 18–22.

Гурский Ю.Н. Проблемы экологической геохимии. Сообщение 2. Состав литогидросферы и методология экогеохимических исследований // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2000. № 1. С. 61–69.

Гурский Ю.Н., Знаменская А.С., Крупнов И.И. Методы изучения химического состава иловых вод и осадков в прибрежно-морских районах, подверженных антропогенному воздействию. Геохимическое картографирование техногенных изменений окружающей среды. Вильнюс: ЛИТНИГРИ, 1984. С. 29–30.

Гурский Ю.Н., Крупнов И.И. Фациально-генетическая зональность иловых вод // Литология и полезные ископаемые. 1985. № 6. С. 41–57.

Гурский Ю.Н., Крупнов И.И. Способы картографирования загрязнений и исследования аномальных зон в акваториях методами математической статистики // Современные методы морских геологических исследований. Калининград, 1991. С. 200–202.

Гурский Ю.Н., Левшенко Т.В. О типах катионного обмена в системе осадок–иловая вода в связи с процессами метаморфизации иловых вод // Литология и полезные ископаемые. 1981. № 2. С. 3–10.

Гурский Ю.Н., Лисицын А.П. Геохимические особенности процессов на нижнем этаже маргинального фильтра в системе река–море // Докл. РАН. 2011. Т. 436, № 3. С. 368–376.

Гурский Ю.Н., Шевченко В.П. Геохимические особенности иловых вод юго-восточных районов Балтийского моря // Геохимия галогенеза. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. С. 160–175.

Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34, № 5. С. 735–743.

Монин А.С., Романкевич Е.А. Проблемы биогеохимии Мирового океана // Тр. биогеохимической лаборатории. Т. 17. М.: Наука, 1979. С. 74–83.

Шишкина О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972.

Эль-Дик М.С., Махмуд С.Х., Гурский Ю.Н. Влияние антропогенных загрязнений на состав вод Восточной гавани Александрии // Океанология. 1990. Т. 30, вып. 3. С. 417–418.

Nasr S.M., Gursky Ju.N. Chemical composition of the interstitial water in bottom sediments of Tyrrhenian Sea (Western Mediterranean): Diagenetic processes // Sci. Marin. 1990. Vol. 54, N 3. P. 249–255.

Поступила в редакцию
16.11.2016