

УДК 551.464

DOI 10.18522/0321-3005-2015-3-108-112

## ПОВЕДЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ АЗОВСКОГО МОРЯ ВО ВРЕМЯ ВЕТРОВОЙ АКТИВНОСТИ\*

© 2015 г. Ю.А. Федоров, И.В. Доценко, А.В. Михайленко

Федоров Юрий Александрович – доктор географических наук, профессор, заведующий кафедрой физической географии, экологии и охраны природы, Институт наук о Земле Южного федерального университета, ул. Зорге, 40, г. Ростов н/Д, 344090, e-mail: fedorov@sfedu.ru

Доценко Ирина Владимировна – кандидат географических наук, доцент, кафедра физической географии, экологии и охраны природы, Институт наук о Земле Южного федерального университета, ул. Зорге, 40, г. Ростов н/Д, 344090, e-mail: irinapageo@mail.ru

Михайленко Анна Владимировна – преподаватель, кафедра физической географии, экологии и охраны природы, Институт наук о Земле Южного федерального университета, ул. Зорге, 40, г. Ростов н/Д, 344090, e-mail: mikhailenkoanna@gmail.com

Fedorov Yurii Aleksandrovich – Doctor of Geographical Science, Professor, Head of Department of Physical Geography, Ecology and Environment Protection, Institute of Earth Sciences of the Southern Federal University, Zorge St., 40, Rostov-on-Don, 344090, Russia, e-mail: fedorov@sfedu.ru

Dotsenko Irina Vladimirovna – Candidate of Geographical Science, Associate Professor, Department of Physical Geography, Ecology and Environment Protection, Institute of Earth Sciences of the Southern Federal University, Zorge St., 40, Rostov-on-Don, 344090, Russia, e-mail: irinapageo@mail.ru

Mikhailenko Anna Vladimirovna – Lecturer, Department of Physical Geography, Ecology and Environment Protection, Institute of Earth Sciences of the Southern Federal University, Zorge St., 40, Rostov-on-Don, 344090, Russia, e-mail: mikhailenkoanna@gmail.com

В основу настоящего исследования положены результаты комплексной экспедиции, проводившейся в Азовском море с 18 по 22 июля 2006 г. Уникальность исследований состояла не только в определении тяжелых металлов (ТМ) в двух формах миграции, но и в той гидрометеорологической обстановке отбора проб, которая характеризовалась как штормовая. Пробы воды отбирались в придонном и поверхностном горизонтах водной толщи. Определялось содержание свинца, меди, кадмия и цинка в растворенной и взвешенной формах миграции. Изучение соотношения растворенной и взвешенной форм свидетельствует о том, что в зависимости от района наблюдения преобладающей может быть как растворенная, так и взвешенная форма миграции ТМ. Содержание всех ТМ в растворенной форме миграции в пробах воды, отобранных в штормовой обстановке, оказалось более высоким в сравнении с их средним содержанием в целом за период с 1986 по 2006 г., которое приведено без учета состояния погоды. По-видимому, при сгонно-нагонных явлениях происходит активизация процессов деструкции органического и минерального вещества, содержание которого возрастает вследствие взмучивания донных отложений, что способствует переходу тяжелых металлов в водную толщу. Важным фактором может являться также поступление ТМ непосредственно из донных осадков в связи с изменением физико-химической обстановки на границе раздела сред и структуры их верхнего слоя. В этой связи рекомендуем учитывать этот гидрометеорологический феномен при осуществлении мониторинга за качеством воды Азовского моря.

**Ключевые слова:** Таганрогский залив, Азовское море, тяжелые металлы, свинец, медь, кадмий, цинк.

The present study is based on results of the complex expedition conducted in the Azov Sea from 18 to 22 July, 2006. The uniqueness of the research consisted in the determination of heavy metals in two forms of migration, but in the hydrometeorological conditions of sampling, which was characterized as a storm. Water samples were collected at near-bottom and surface horizons of the water column. The content was determined of lead, copper, cadmium and zinc in dissolved and suspended form of migration. To study the relationship between dissolved and suspended forms suggests that depending on the region of observation of the prevailing can be both dissolved and suspended form of migration of heavy metals. The content of all heavy metals in the dissolved form of migration in water samples collected in the storm environment was higher in comparison with their mean concentrations for the whole period from 1986 to 2006 given without taking into account the weather condition. Apparently, when wind-tide phenomena causes the activation of processes of destruction of organic and mineral substances, the content of which increases due to the rising up of sediment that contribute to the transition of heavy metals in the water column. An important factor may be the receipt heavy metals directly from the sediments due to changes in the physico-chemical environment at the interface and structure of the upper layer. In this regard, please consider this meteorological phenomenon in monitoring the quality of water of the Azov Sea.

**Keywords:** Taganrog Bay, Azov Sea, heavy metals, lead, copper, cadmium, zinc.

\*Работа выполнена при финансовой поддержке проектов № 1334, 5.1848.2014/К.

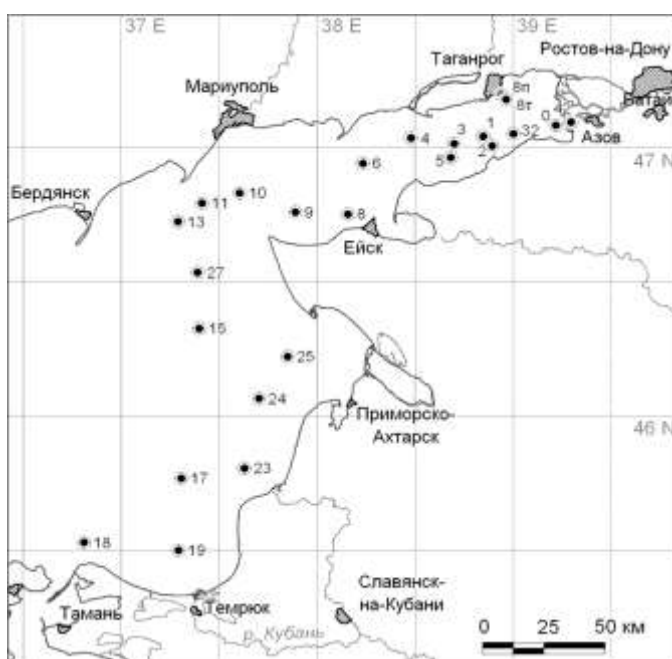
Тяжелые металлы (ТМ), содержание которых в природных водах находится в сравнении с главными ионами в существенно меньших количествах, часто называют следовыми, или микроэлементами. В своей основной массе они имеют как природное, так и техногенное происхождение. В содержании, не превышающем ПДК (предельно допустимые концентрации в растворенной форме), они не представляют угрозы для существования гидробионтов. В случае превышения этого порогового значения находящиеся в воде ТМ могут оказать токсическое воздействие на водные организмы. Мониторинг содержания ТМ в воде Азовского моря осуществляют многие исследователи. Наиболее представительные результаты можно найти в [1–5]. В работах [6–8] отмечалось, что наряду с физико-химическими и биохимическими факторами и процессами на распределение концентраций и поведение ТМ, особенно ртути, определенное влияние может оказывать гидрометеорологическая обстановка. Для экосистемы Азовского моря это особенно важно ввиду его мелководности и склонности к ресуспензированию верхнего слоя донных отложений. Неменьший интерес представляет собой изучение содержания ТМ в различных формах миграции – растворенной и взвешенной. Отметим, что подобных исследований ранее не проводилось, в то время как учет особенностей распределения и поведения ТМ во время сгонно-нагонных явлений может внести коррективы в существующую методику мониторинга Азовского моря.

Основная цель данной статьи – обсуждение результатов определения ТМ во взвеси и воде, ото-

бранных при гидрометеорологической обстановке, которая характеризовалась как штормовая.

## Материалы и методы

В основу настоящего исследования положены результаты комплексной экспедиции, проводившейся в Азовском море с 18 по 22 июля под руководством проф. Ю.А. Федорова на станциях мониторинга (рисунк), осуществляемого кафедрой физической географии, экологии и охраны природы ЮФУ. В мелководных районах Таганрогского залива маршруты проводились на фелюге «Гроза», в то время как в более глубоководных – на судне ММД БГК-244. Пробы воды отбирались в придонном и поверхностном горизонтах в соответствии с требованием руководства с помощью десятилитрового батометра Нискина. Определение металлов в нефiltroванных (валовая форма) и фильтрованных (растворенная форма) пробах выполнялось атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией проб по методике [9] в соответствии с договором между ГХИ и кафедрой физической географии, экологии и охраны природы ЮФУ под общим руководством и при непосредственном участии к.х.н. Л.В. Боевой и к.г.н. Д.Н. Гарькуши, которым за полезную дискуссию авторы выражают благодарность. Измерения выполнялись на АА-спектрометре «КВАНТ-З.ЭТА». Содержание ТМ во взвеси определялось расчетным путем по разности между валовой и растворенной формами.



Карта-схема отбора проб воды в Азовском море (июль 2006 г.)

### Результаты и их обсуждение

Описание распределения содержания свинца, меди, кадмия и цинка производилось для акватории Таганрогского залива, собственно Азовского моря (открытая часть) и водоема в целом (табл. 1, 2). Это обусловлено тем, что подобный подход был реализован А.А. Кленкиным и др. в работе [4], где представлен большой массив данных с 1986 по 2006 г. Эти сведения ранжированы по периодам: 1986–1990, 1991–1999, 2000–2006 гг. и по сезонам (весна,

лето, осень). Ими были отмечены тенденция снижения концентрации свинца, меди, кадмия и цинка в воде водоема с 1986 по 2006 г. и её слаборегистрируемый рост от весны к осени. Результаты приведены без учета состояния погоды во время отбора проб. Поскольку наш рейс проводился летом 2006 г., но во время шторма, мы посчитали возможным сравнить содержания ТМ со средними значениями содержания следовых элементов, полученных нашими коллегами также в летний период без учета погодных условий.

Таблица 1

Средние концентрации тяжелых металлов в воде Азовского моря в целом, мкг/л

Период времени	Pb	Cu	Cd	Zn	Источник
1986–1990	$\frac{1,5-3,5}{2,4}$	$\frac{6,0-31,0}{16,6}$	$\frac{0,1-0,32}{0,17}$	–	[4]
1991–1999	$\frac{<0,4-2,1}{0,78}$	$\frac{<1,0-8,4}{3,27}$	$\frac{<0,1-0,29}{0,24}$	$\frac{1,7-37}{11,27}$	Там же
2000–2006	$\frac{0,4-0,8}{0,66}$	$\frac{1,5-7,9}{3,9}$	$\frac{<0,1-0,46}{0,17}$	$\frac{2,7-10,0}{7,2}$	Там же
2006, шторм	$\frac{<2-9,5}{3,2}$	$\frac{2,0-20,5}{10,2}$	$\frac{0,22-0,60}{0,35}$	$\frac{6,9-78,8}{38,9}$	Данные авторов

Содержания растворенной формы миграции свинца, меди, кадмия и цинка в воде акватории Азовского моря, включая Таганрогский залив, в период исследований, соответственно, варьировали в пределах 2,0–9,5 (в среднем 3,2), 2,0–20,5 (в среднем 10,2), 0,22–0,60 (в среднем 0,35), 6,9–78,8 (в среднем 38,9) мкг/л; в Таганрогском заливе – 2,0–8,4 (в среднем 3,18), 2,0–12,7 (в среднем 7,1), 0,18–0,6 (в среднем 0,29), 8,8–44,2 (в среднем 17,9); собственно в море – 2,0–9,5 (3,2), 10,0–20,5 (в среднем 14,0), 6,9–78,8 (в среднем 27,9) мкг/л. Эти результаты в целом хорошо согласуются с полученными ранее нами, А.А. Кленкиным и др. [4] за длительный период наблюдений (табл. 1, 2). Сравнение всего массива данных показало, что на распределение растворенных форм ТМ в воде Азовского моря влияет не только сезон отбора проб, но и состояние погоды. Так, в летний период 2006 г. во время продолжительного шторма содержание растворенной формы всех вышеуказанных ТМ и во всех частях акватории моря оказалось в среднем несколько выше, чем в пробах, отобранных здесь в течение лета того же года [4].

По-видимому, при сгонно-нагонных явлениях происходит активизация процессов деструкции органического и минерального вещества, содержание которого возрастает вследствие взмучивания

донных отложений и перехода в водную толщу [2]. Важным фактором может являться также поступление ТМ непосредственно из донных осадков в связи с изменением физико-химической обстановки на границе раздела сред и структуры их верхнего слоя [6–8].

Содержания взвешенной формы миграции свинца, меди, кадмия и цинка в воде акватории Азовского моря, включая Таганрогский залив, в период исследований, соответственно, варьировали в пределах 2,0–29,4 (в среднем 10,3), 0,1–0,9 (в среднем 0,16), 1,6–6,3 (в среднем 4,0), 3,6–83,4 (в среднем 31,7); в Таганрогском заливе – 7,2–15,8 (в среднем 13,2), 0,3–31,1,5 (в среднем 11,7), 0,01–0,14 (в среднем 0,05), 6,1–83,4 (в среднем 33,5) мкг/л; собственно в море – 3,1–29,4 (в среднем 11,1), 0,4–19,0 (в среднем 8,7), 0,1–0,6 (в среднем 0,32), 3,6–50,7 (в среднем 29,6) мкг/л.

Изучение соотношения растворенной и взвешенной форм свидетельствует о том, что в зависимости от района наблюдения преобладающей может быть как растворенная, так и взвешенная форма миграции меди, кадмия и цинка. Для всех металлов характерно преобладание растворенной формы над взвешенной в приустьевом участке восточного района Таганрогского залива (ст. 0).

Таблица 2

**Средние концентрации тяжелых металлов в воде Таганрогского залива и собственно моря, мкг/л**

Период времени	Таганрогский залив				Собственно море				Источник
	Pb	Cu	Cd	Zn	Pb	Cu	Cd	Zn	
Среднегодовые концентрации, в целом за год									
1986–1990	<u>&lt;0,4–5,9</u> 2,52	<u>1,0–88,0</u> 19,4	<u>0,1–0,3</u> 0,13	–	<u>&lt;0,4–6,1</u> 1,9	<u>&lt;1,0–38,0</u> 13,6	<u>&lt;0,1–0,5</u> 0,23	–	[4]
1991–1999	<u>0,4–5,0</u> 0,95	<u>&lt;1,0–8,6</u> 4,03	<u>&lt;0,1–0,44</u> 0,16	<u>1,3–37,0</u> 11,2	<u>&lt;0,4–4,8</u> 0,85	<u>&lt;1,0–8,5</u> 3,5	<u>&lt;0,1–0,49</u> 0,2	<u>1,6–28,0</u> 9,6	Там же
2000–2006	<u>0,4–2,4</u> 0,74	<u>1,3–12,0</u> 3,98	<u>0,1–0,59</u> 0,17	<u>2,7–15,0</u> 6,5	<u>0,4–1,1</u> 0,7	<u>1,2–8,4</u> 4,3	<u>&lt;0,1–0,39</u> 0,19	<u>1,2–23,0</u> 11,27	Там же
Среднегодовые концентрации, лето									
1986–1990	<u>&lt;0,4–4,3</u> 1,5	<u>6,1–34,0</u> 14,8	<u>&lt;0,1–0,2</u> 0,12	–	<u>&lt;0,4–5,3</u> 1,84	<u>4,9–24,0</u> 18,1	<u>&lt;0,1–0,40</u> 0,26	–	Там же
1991–1999	<u>0,4–2,2</u> 1,0	<u>&lt;1,0–7,2</u> 3,7	<u>&lt;0,1–0,56</u> 0,20	<u>1,3–25,0</u> 11,0	<u>&lt;0,4–1,6</u> 0,65	<u>&lt;1,0–6,8</u> 2,6	<u>&lt;0,1–0,31</u> 0,25	<u>1,8–25,0</u> 7,42	Там же
2000–2006	<u>0,51–0,97</u> 0,68	<u>7,13–8,8</u> 2,57	<u>&lt;0,1–0,13</u> 0,09	<u>1,3–8,8</u> 4,2	<u>0,58–1,1</u> 0,85	<u>1,2–7,0</u> 3,44	<u>0,13–0,34</u> 0,21	<u>1,2–8,5</u> 6,7	Там же
2006	0,51	4,1	0,12	3,5	0,89	3,3	0,13	4,6	Там же
2006, шторм	<u>&lt;2–8,4</u> 3,18	<u>2,0–12,7</u> 7,1	<u>0,18–0,6</u> 0,29	<u>8,8–44,2</u> 17,9	<u>2,0–9,5</u> 3,2	<u>10,0–20,5</u> 14,0	<u>0,10–0,60</u> 0,32	<u>6,9–78,8</u> 27,9	Данные авторов

Для кадмия такая картина наблюдается по всему Таганрогскому заливу вплоть до зоны смешения вод залива с водами открытой акватории моря (ст. 11, 13). Для меди в западном районе залива (ст. 6–11) и отдельных участках открытой акватории (ст. 15, 18) моря фиксируется преобладание взвешенной формы миграции над растворённой. Для цинка на большинстве станций опробования содержание взвешенной формы преобладает, при этом по направлению от вершины залива к его устью процент в целом увеличивается, резко падая в открытой акватории моря. Преобладание растворённой формы цинка над его взвешенной формой отмечается только в воде дельты Дона и приустьевом участка реки (ст. 42 и 0), а также в открытой акватории моря (ст. 25, 18, 15). Ранее [6–8] в обстановке относительного безветрия были зарегистрированы более высокие концентрации ТМ, например, ртути, во взвешенном веществе по отношению к их содержанию в растворе. Это является косвенным доказательством более интенсивного перехода ТМ из взвеси в воду в условиях ветреной погоды по отношению к штилевой.

Пространственное распределение свинца, меди, кадмия и цинка характеризовалось в целом некоторым повышением их валового содержания, а также растворённых форм в направлении восточный район залива → западный район → открытая акватория Азовского моря. Для взвешенных форм этих элементов характерно увеличение от вершины залива к зоне смешения вод залива с водами открытой акватории моря, после чего для меди и цинка наблюдается некоторое падение содержания взвешенной формы, в то время как содержание кадмия во взвеси открытой акватории, напротив, увеличивается. Вообще следует отметить заметное сходство в распределении валового содержания, взвешенной и растворённой форм меди и цинка по акватории Азовского моря, в поведении же кадмия проявляются некоторые отличия. Так, если в целом наиболее низкие концентрации изученных форм миграции меди и цинка отмечены в приустьевом участке восточного района залива (ст. 0), то для кадмия здесь выявлен максимум содержания его растворённой формы. Повышенные концентрации растворённой и взвешенной форм свинца, меди и цинка обнаружены в районе городов Таганрог и Ейск, причём в последнем районе выявлены максимальные значения. Для кадмия какого-либо заметного скачка содержания его растворённой или взвешенной формы на этих участках не зафиксировано. В то же время на выходе из залива (ст. 11 и 13) содержание растворённой формы и меди, и кадмия резко увеличивается. Как правило, распределение содержания этих элементов в поверхностном слое воды коррелирует с их распределением в придонном горизонте.

В заключение отметим, что сравнение данных, полученных А.А. Кленкиным и др. [4], с нашими (табл. 1 и 2) показало существенные различия. Во время ветровой активности перераспределение и поведение ТМ в экосистеме Азовского моря приводят к росту их содержания в воде по отношению к средним межгодовым и внутригодовым сезонным концентрациям. В этой связи рекомендуем учитывать этот гидрометеорологический феномен при

осуществлении мониторинга за качеством воды Азовского моря.

### Литература

1. Орадовский С.Г., Зубакина А.Н., Кузнецова И.М. Изучение форм существования загрязняющих веществ в морской среде (на примере Таганрогского залива Азовского моря) // *Метеорология и гидрология*. 1994. № 1. С. 69–78.
2. Федоров Ю.А. Стабильные изотопы и эволюция гидросферы. М., 1999. 370 с.
3. Фёдоров Ю.А., Березан О.А., Величко М.Л. Распределение и уровни концентрации ртути в атмосфере и водоемах Азовского моря // *Экосистемные исследования Азовского моря и побережья*. Апатиты, 2002. С. 150–166.
4. Клёнкин А.А., Корпакова И.Г., Павленко И.Ф., Темердашев З.А. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение. Краснодар, 2007. 324 с.
5. Фёдоров Ю.А., Предеина Л.М., Предеин М.Н., Андреев Ю.А. О соотношении растворенной и взвешенной форм ртути на примере р. Дон // *Тез. докл. XV междунар. школы морской геологии*. М., 2003. Т. I. С. 344–346.
6. Федоров Ю.А., Доценко И.В., Михайленко А.В. Особенности распределения и мониторинга ртути в экосистеме Азовского моря при различной гидрометеорологической обстановке // *Проблемы безопасности в водохозяйственном комплексе России: сб. тр. Всерос. науч. конф.* Краснодар, 2010. С. 438–446.
7. Федоров Ю.А., Доценко И.В., Михайленко А.В. Поведение зон гипоксии, концентраций ртути и восстановленных газов в условиях перманентно изменяющейся гидрологической обстановки в Азовском море // *Устойчивость водных объектов и прибрежных территорий; риски их использования: сб. науч. тр. Всерос. науч. конф.* Калининград, 25–30 июля 2011 г. Калининград, 2011. С. 413–420.
8. Fedorov Yu.A., Dotsenko I.V., Mikhailenko A.V. The role of the hydrological factors in the formation of field concentrations and fluxes of reduced gases and mercury in the Sea of Azov // *Conference Proceedings of 11th International Multidisciplinary Scientific GeoConference*. Albena, Bulgaria, 20–25 June, 2011. Vol. III. P. 717–723.
9. Д 52.24.377-95. Массовая концентрация металлов (Al, Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn) в водах. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции с прямой электротермической атомизацией проб.
10. Федоров Ю.А. (The study forms the existence of pollutants in the marine environment (for example, the Taganrog Bay of the Azov Sea)). *Meteorologiya i gidrologiya*, 1994, no 1, pp. 69-78.
11. Fedorov Yu.A. *Stabil'nye izotopy i evolyutsiya gidrosfery* [Stable isotopes and the evolution of the hydrosphere]. Moscow, 1999, 370 p.
12. Fedorov Yu. A., Berезan O. A., Velichko M. L. *Raspredelenie i urovni kontsentratsii rtuti v atmosfere i vodoemakh Azovskogo basseina* [Distribution and levels of mercury concentrations in the atmosphere and waters of the Azov basin]. *Ekologicheskie issledovaniya Azovskogo morya i poberezh'ya*. Apatity, 2002, pp. 150–166.
13. Klenkin A.A., Korpakova I.G., Pavlenko L.F., Temerdashev Z.A. *Ekosistema Azovskogo morya: antropogennoe zagryaznenie* [The ecosystem of the Azov Sea: anthropogenic pollution]. Krasnodar, 2007, 324 p.
14. Fedorov Yu.A., Predeina L.M., Predein M.N., Andreev Yu.A. [On the relation between dissolved and suspended forms of mercury in the example of the river Don]. *Tezisy dokladov 15 mezhdunarodnoi shkoly morskoi geologii* [Abstracts of the 15th International School of Marine Geology]. Moscow, 2003, vol. 1, pp. 344-346.
15. Fedorov Yu.A., Dotsenko I.V., Mikhailenko A.V. [Features of allocation and monitoring of mercury in the ecosystem of the Sea of Azov at various hydrometeorological conditions]. *Problemy bezopasnosti v vodokhozyaistvennom komplekse* [Security issues in the water sector]: Proceedings of the Scientific Conference. Krasnodar, 2010, pp. 438-446.
16. Fedorov Yu.A., Dotsenko I.V., Mikhailenko A.V. [The behavior of zones of hypoxia, mercury concentrations and reduced gases in the conditions of permanently changing hydrological conditions in the Sea of Azov]. *Ustoichivost' vodnykh ob'ektov i pribrezhnykh territorii; riski ikh ispol'zovaniya* [Stability of water bodies and coastal areas; the risks of their use]. Collection of scientific papers of the Scientific Conference. Kaliningrad, 2011, pp. 413-420.
17. Fedorov Yu.A., Dotsenko I.V., Mikhailenko A.V. The role of the hydrological factors in the formation of field concentrations and fluxes of reduced gases, and mercury in the Sea of Azov. *Conference Proceedings of 11th International Multidisciplinary Scientific GeoConference*. Albena, Bulgaria, June 20-25, 2011, vol. 3, pp. 717-723.
18. D 52.24.377-95. *Massovaya kontsentratsiya metallov (Al, Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn) v vodakh. Metodika vypolneniya izmerenii metodom atomnoi absorptsii s pryamoj elektrotermicheskoj atomizatsiei prob* [D 52.24.377-95. Weight concentration of metals (Al, Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn) in water. Methods of measurement by atomic absorption with a direct electrothermal atomization of samples].

### References

1. Oradovskii S.G., Zubakina A.N., Kuznetsova I.M. *Izuchenie form sushchestvovaniya zagryaznyayushchikh veshchestv v morskoi srede (na primere Taganrogskogo zaliva*