

*На правах рукописи*

**Патеев Муса Рашидович**

**МЕЖФАЗНЫЙ И ТРАНСГРАНИЧНИЧНЫЙ ПЕРЕНОС ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В  
ПРИБРЕЖНЫХ И УСТЬЕВЫХ ЗОНАХ ЮЖНЫХ МОРЕЙ РОССИИ**

**25.00.28. - ОКЕАНОЛОГИЯ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата географических наук**

**Москва 2009**

Работа выполнена в Федеральном Государственном Учреждении  
«Государственный океанографический институт им. Н.Н. Зубова»

Научные руководители:

доктор биологических наук, профессор  
кандидат физико-математических наук

А.В. Сыроешкин  
И. В. Землянов

Официальные оппоненты:

доктор географических наук, профессор  
кандидат географических наук, доцент

Ю.А. Федоров  
Д.Д. Бадюков

Ведущая организация: Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО)

Защита диссертации состоится «10» декабря 2009г. в 15:30 час. на заседании диссертационного совета Д212.197.02 в РГГМУ по адресу: Санкт-Петербург, Малоохотинский проспект, дом 98.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке РГГМУ по адресу:

Санкт-Петербург, Малоохотинский проспект, дом 98.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2009 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета  
кандидат географических наук

В.Н. Воробьев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы.

Загрязняющие вещества попадающие в морскую воду со сточными водами, речным стоком не остаются равномерно распределенными в толще воды. Загрязняющие вещества концентрируются в донных отложениях и поверхностном микрослое (Лисицын А.П. и др., 2007, Лапшин В.Б. и др., 2006, Katagi T., 2006, Zhang Z. et al, 2003). Поверхностный микрослой (ПМС) является своеобразным «отправным депо» для морских аэрозолей (Wurl O. et al, 2006, Van Dolah F.M., 2006, Kolesnikov M.V. et al., 2005). Донные отложения – накопительные индикаторы загрязнения вод и вторичный источник загрязнения вод. По загрязненности донных отложений можно проследить историю, т.е. качество и количество загрязняющих веществ акватории за определенный период времени (Немировская И.А. и др. 2006). Морские аэрозоли – образуются при разрушении пузырьков возникшие в толще морской воды, и при обрушении волн.

Морские аэрозоли, обогащенные токсическими соединениями при трансграничном переносе в устьевых зонах и межфазном переносе «вода – воздух», являются для человека наиболее угрожающим следствием загрязнения прибрежных акваторий, а в особенности в рекреационных зонах, так как вследствие их химического и дисперсионного состава происходит их прямое попадание в кровеносную систему через органы дыхания (Milian A. et al, 2007, Fleming LE, et al, 2007, Flewelling L.J. et al, 2005).

За последнее 15-20 лет многократно возросла антропогенная нагрузка на Каспийское Черное и Азовское море. Так например в бассейн реки Дон ежегодно сбрасывается сточных вод около 3000 млн. м<sup>3</sup>, в Кубань 2500 млн. м<sup>3</sup>/год, в Волгу 16000 млн. м<sup>3</sup>/год, в Урал 1500 млн. м<sup>3</sup>/год, в Терек 962 млн. м<sup>3</sup>/год. Вклад в загрязнение поверхностных водных объектов взвешенными веществами и в повышение минерализации воды вносят и стихийные природные явления: паводки, оползни, другие экзогенные процессы, связанные с поднятием грунтовых вод (Гос. Доклад МПР “О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2005 году”). Поступление сточных вод, содержащих тяжелые металлы, может привести к многочисленным физическим, химическим и биологическим изменениям в водных системах. Учитывая большую рекреационную значимость этих акваторий, необходимо описание путей концентрирования и переноса загрязняющих веществ.

В настоящей работе мониторинг процессов межфазного (вода – воздух) и трансграничного переноса (в морских устьях рек) проведен по накоплению тяжелых металлов в ПМС, аэрозолях, донных отложениях с учетом концентрации и размерных спектров частиц дисперсной фазы, так как большая часть тяжелых металлов (до 95%) адсорбирована на частицах дисперсной фазы или окклюдирована в них (Desboeufs K.V. et al, 2005, Лисицын и др., 2005).

**Цель работы.** Описать пути переноса и накопления загрязняющих веществ в воде, морских аэрозолях и донных отложениях морских прибрежных зон, приводящих к наиболее опасному для человека концентрированию токсикантов в морском аэрозоле.

### Задачи:

1. Провести испытания в судовых условиях лазерного измерителя дисперсности (ИДЛ-1) и разработать методику его эксплуатации при проведении лабораторных и полевых работ.
2. Изучить ряд особенностей пространственно-временного распределения тяжелых металлов и взвешенного вещества в аэрозолях, ПМС и подповерхностной воде Азовского моря.
3. Выявить зависимость между концентрацией тяжелых металлов в аэрозолях и концентрацией взвешенного вещества в ПМС.
4. Исследовать динамику содержания тяжелых металлов в донных отложениях устья реки Терек с учетом перераспределение стока в низовьях дельты р. Терек и провести

мониторинг содержания тяжелых металлов и мышьяка в морских аэрозолях прибрежной зоны устья р. Терек.

5. Провести сравнительный анализ содержания тяжелых металлов в аэрозолях и донных отложениях Каспийского, Черного и Азовского морей по результатам многолетнего мониторинга.

#### **Научная новизна:**

1. Впервые для Азовского моря проведен мониторинг и дано описание межфазного переноса тяжелых металлов по пути: объемная вода – ПМС – аэрозоль.
2. На примере Азовского моря впервые продемонстрирована роль взвешенного вещества в межфазном переносе тяжелых металлов и мышьяка из воды в воздух.
3. Впервые проведено определение фоновых концентраций тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях дельты Терека.
4. Впервые описаны пути трансграничного переноса тяжелых металлов из реки в устьевое взморье и в приземный слой атмосферы, с учетом гидрологического режима и трансфера наносов р. Терек.
5. Произведено аналитическое сравнение фонового содержания тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях Северного и Среднего Каспия (устье Волги, устье Терека), российской части Черного моря, дана сравнительная характеристика с данными по арктическим морям.

#### **Практическая значимость работы:**

- 1) Предложен способ экспресс оценки фоновых концентраций.
- 2) Результаты исследования вошли в отчетные материалы итогов Федеральной Целевой программы «Мировой океан», подпрограмма “Исследование природы Мирового океана”.
- 3) Полученные в работе картографические материалы по Азовскому, Каспийскому и Арктическим морям России являются составной частью «Единой системы информации о Мировом океане» (ЕСИМО подпрограммы ФЦП «Мировой Океан»).
- 4) Результаты работы использованы для Государственного контракта на выполнение в 2005-2006 годах работ и проектов по заказу Федерального агентства по науке и инновациям в рамках федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» (тема "Разработка технологий многоуровневого регионально-адаптированного экологического и геодинамического мониторинга морей Российской Федерации в первую очередь районов шельфа и континентального склона").
- 5) Результаты исследования по дельтам Терека и Волги вошли в отчет России по выполнению проекта UNDP/GEF “Implementation of Convention and Action Plan on Caspian Sea Environment Protection – Phase II”, 2006 - 2007.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- 1) Межфазный перенос по пути: «объемная вода – ПМС – аэрозоль» приводит на акватории Азовского моря к загрязнению приземного слоя атмосферы свинцом до 40 нг/м<sup>3</sup> воздуха и кадмием до 3 нг/м<sup>3</sup>, что превышает уровень дальнего трансграничного переноса (по данным ЕМЕП) в 10 – 30 раз, соответственно.
- 2) Трансграничный перенос тяжелых металлов по пути, устье Терека – Каспийское море приводит к накоплению в донных отложениях свинца до 25 мкг/г и кадмия до 3 мкг/г.
- 3) Определено фоновое содержание тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях устьевых зон Волги и Терека, Российской части Черного моря, дана сравнительная характеристика с результатами по арктическим морям.
- 4) Роль взвешенного вещества в межфазном переносе тяжелых металлов из воды в воздух характеризуется линейной зависимостью между концентрацией цинка и меди в аэрозолях и концентрацией взвешенного вещества в 0,2 мм слое ПМС.

## Апробация работы:

- Конференция молодых ученых «Проблемы гелиогеофизики и охраны окружающей среды», 17-18 декабря 2003 года.
- Седьмой международной конгресс «Вода: экология и технология». «Экватэк-2006» 30 мая – 2 июня 2006 года.
- Вторая конференция молодых ученых национальных гидрометслужб государственных участников СНГ «Новые методы и технологии в гидрометеорологии» 1-3 октября 2006 года.
- UNDP/GEF Project “Implementation of Convention and Action Plan on Caspian Sea Environment Protection – Phase II” Moscow 2007.

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 7 печатных работах и на сайте <http://esimo.oceanography.ru/esp1>, разделы «Загрязнение морей» для Каспийского, Азовского, Черного морей и морей Западной Арктики

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на \_\_\_ страницах и состоит из следующих разделов: введение, обзор литературы, методы исследования, результаты собственных исследований, обсуждение результатов, заключение, выводы, библиографический список ( \_\_\_ источников, из них \_\_\_ на русском и \_\_\_ на иностранных языках) и приложения. Работа содержит \_\_\_ таблиц, \_\_\_ рисунков.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Географическими объектами настоящего исследования стали Каспийское море - дельта реки Терек, Российская часть Азовского моря и Российская часть Черного моря (рис. 1). Предметами исследования стали поверхностный микрослой, подповерхностная вода, донные отложения и аэрозоли этих акваторий.

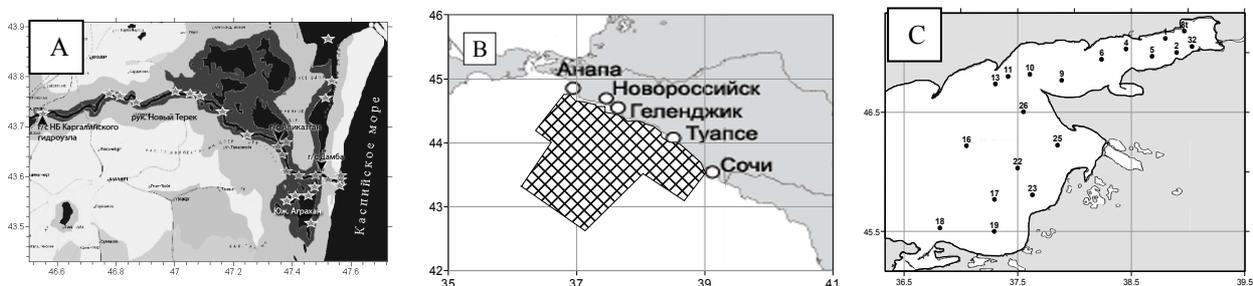


Рис. 1. Географические объекты исследования: А – Дельта Терека море (звездочками обозначены станции отбора проб донных отложений), В – Черное море (заштрихованы районы наших исследований), С – Азовское море (точки с цифрами показывают станции отбора проб и смены аэрозольных фильтров).

Нами выбраны эти географические объекты вследствие следующих причин:

- 1) Азовское, Черное и Каспийское море являются эпиконтинентальными морями со слабым водообменном или его отсутствием с Мировым океаном.
- 2) Мелководность Азовского моря, при определенных гидрологических и метеорологических условиях, обуславливает взмучивание донных отложений, которые в свою очередь являются вторичным источником загрязнения.
- 3) Дельта реки Терек характеризуется значительным стоком взвешенного вещества в Каспийское море около 3 млн.т. в год
- 4) Крупнейший курортный район России расположен на черноморском побережье. На Черноморское побережье приходится половина емкости лечебных и курортных учреждений всего Северного Кавказа.

## I. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Пробоотбор поверхностного микрослоя** проводили при помощи сетки Гаррета (толщина собираемого слоя ПМС ~ 1 мм) и капиллярным пробоотборником (Лапшин В.Б. и др., 1989, 1999) (толщина собираемого слоя ПМС – 0,2 мм). Извлечение отобранной жидкости из капиллярного пробоотборника производится с помощью сжатого воздуха. Указанные пробоотборники были выбраны, так как морской ПМС океана, в котором ламинарное течение преобладает над турбулентным, состоит из следующих подслоев: ламинарно-вязкий  $h_v \sim 1000$  мкм, термический  $h_t \sim 250$  мкм, диффузионный  $h_d \sim 50$  мкм и так называемый нанослой  $h_n \sim 1$  мкм, в котором концентрируются поверхностно-активные вещества (Гинзбург А.И. и др., 1988). Капиллярный пробоотборник представляет собою систему элементарных пробоотборников (ЭП), каждый из которых представляет два последовательно соединенных капилляра. Один капилляр выполняется из смачиваемого водой материала и в процессе эксплуатации заполняется водой из изучаемого слоя. а второй, изготовленный из материала, несмачиваемого водой, выполняет функцию затвора, препятствуя проникновению воды в ЭП при попадании последнего в подповерхностные слои воды (Лапшин В.Б. и др., 1988).

**Морские аэрозоли** собирали на аналитические фильтры АФА-РМП-3 (задерживающие более 95% частиц с размерами более 0,2 мкм) с помощью устройства, изготовленного в ГОИН, позволяющего проводить отбор проб на три фильтра одновременно (Лапшин В.Б. и др., 2005; Kolesnikov M.V. et al, 2005). Средняя скорость пробоотбора составляла  $16,0 \pm 0,1$  м<sup>3</sup>/час. Отбор проб атмосферного аэрозоля осуществлялся на ходу судна при определенных направлениях ветра (острые углы относительно оси судна) посредством принудительной прокачки воздуха через фильтры, установленные на форштевне судна. Длительность сбора аэрозолей 1-5 часов.

**Отбор проб донных отложений** был произведен на Тереке с помощью дночерпателя ГР-91 (ГХИ, Ростов-на-Дону). Пробы донных отложений были заморожены сразу после пробоотбора и поступили на элементный анализ без размораживания. Перед измерениями пробы были высушены до постоянного веса и просеяны через сита с диаметром ячейки 1 мм. Пробы донных отложений при судовых работах отбирали на штатном оборудовании судов.

**Гидрологические исследования** проведены в соответствии с Руководством по расчету элементов гидрологического режима в прибрежной зоне морей и в устьях рек при инженерных изысканиях (под. ред. Глуховского Б.Х., 1973). Состав работ: 1) измерение уровней воды, 2) промерные работы на закрепленных створах (эхолотная съемка), 3) измерение расходов воды на закрепленных створах, 4) измерение расхода наносов, 5) оценка перераспределения стока в низовьях дельты Терека, 6) отбор проб воды и донных отложений для определения содержания загрязняющих веществ.

**Подготовка аэрозольных фильтров и проб донных отложений для элементного анализа.** Измельченную рабочую часть фильтра АФА инкубировали в смеси царской водки (3 мл). 0,1 г сухих донных отложений также инкубировали в смеси царской водки и с плавиковой кислотой в течение нескольких часов в тefлоновых бомбах. Далее минерализацию образцов проводили под давлением в микроволновой печи MDS2000 при следующем режиме: 2 мин. 20 сек. - при 80% мощности, 5 мин. - при 100% мощности.

**Определение общего содержания химических элементов методом атомно-абсорбционной спектроскопии** с электротермической атомизацией и зеемановской коррекцией фона по протоколу фирмы "Varian" с модификациями по результатам международной интеркалибрации с лабораторией MEL МАГАТЭ [Матвеева И.С. и др., 2004; S. De Mora et al, 2005]. Источником излучения служили одноэлементные лампы с полым катодом SpectrAA фирмы "Varian". Ток ламп для элементов Ni, Cu, Hg, Cd- 4,0 мА; для Al, As – 10 мА; Mn, Zn - 5,0 мА; для Cr, V, Pb – 7,0 мА, для Co, Sn – 7 мА. Ширина щели монохроматора составляла при измерении Al, Ni, Cu, Zn, Hg - 0,5 нм, а при измерении Cr, Fe, Mn, V, Co, Sn - 0,2 нм, при измерении Cd, Pb, As – 1,0 нм. Осуществляли режим коррекции базовой линии и горячий впрыск - 80 °С. Использовали следующие длины волн (резонансные

линии) и модификаторы: Al -  $\lambda=256,8$  нм,  $Mg(NO_3)_2$ ; Ni -  $\lambda=232,0$  нм,  $Mg(NO_3)_2$ ; Cr -  $\lambda=429,0$  нм,  $Mg(NO_3)_2$ ; Mn -  $\lambda=403,1$  нм,  $Mg(NO_3)_2$ ; Fe -  $\lambda=386,0$  нм,  $Mg(NO_3)_2$ ; Cu -  $\lambda=327,4$  нм,  $Pd(NO_3)_2$ ; Zn -  $\lambda=307,6$  нм,  $Mg(NO_3)_2$ , As -  $\lambda=193,7$  нм,  $Pd(NO_3)_2+Mg(NO_3)_2$ ; Sn -  $\lambda=286,3$  нм,  $Mg(NO_3)_2 + NH_4H_2PO_4$ ; V -  $\lambda=318,5$  нм; Co -  $\lambda=242,5$  нм,  $Pd(NO_3)_2$ ; Cd -  $\lambda=228,8$  нм,  $Pd(NO_3)_2+Mg(NO_3)_2+NH_4H_2PO_4$ ; Pb -  $\lambda=283,3$  нм,  $Pd(NO_3)_2+Mg(NO_3)_2+NH_4H_2PO_4$ . Относительное стандартное отклонение при определении с доверительной вероятностью 0,95 не превышало 20%.

**Определение концентрации и размерных спектров частиц взвешенного вещества и аэрозолей** с помощью лазерного малоуглового измерителя дисперсности «Malvern 3600 Ec» и ИДЛ-1 «Кластер-1» производства ГОИН-ИКХХВ) (Гончарук В.В. и др., 2008). Анализу подвергается непосредственно пробы сразу после пробоотбора или после размораживания. В поверхностных морских и пресных водах до 95% загрязняющих веществ могут быть связаны с частицами взвешенного вещества в адсорбированном или окклюдированном состоянии. Гетерогенная конвекция с участием частиц дисперсной фазы обеспечивает обогащение ПМС не только гидрофобными и амфифильными, но и гидрофильными соединениями. Среди множества методов исследования взвешенного вещества (отмучивание, седиментационный, электрохимический, ультрамикроскопия, нефелометрический) метод с использованием малоуглового рассеяния лазерного света (LALLS) отличается экспрессностью (3-5 минут на пробу), возможностью получения и концентрации и размерного спектра частиц. Производители малоугловых измерителей дисперсности (Malvern, Fritch, Beckman-Coulter) не выпускают приборов для полевых работ, вся их продукция требует стационарного базирования. Консервирование и транспортировка проб с акватории моря до лаборатории всегда приводит к изменению дисперсного состава взвешенного вещества, практически при любых методах стабилизации взвесей и суспензий. Поэтому в нашей лаборатории был разработан полевой лазерный малоугловой измеритель дисперсности ИДЛ-1 (патентованное название «Кластер»). Для этого были проведены следующие работы: 1) разработка и настройка численного решения обратной тихоновской задачи по восстановлению размерного спектра из индикатрисы рассеяния, 2) оптимизация интерфейса работы с прибором, 3) конструкционная оптимизация для работы в полевых условиях, в частности, на судне. ИДЛ-1 был испытан в трех экспедициях на Азовском и Каспийском морях.

## II. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### II.1 ОБЪЕМ РАБОТ

Экспедиционные исследования в Азовском море включили в себя определение содержания тяжелых металлов, нефтяных углеводородов и взвешенного вещества в ПМС и морских аэрозолях. Проведены 2 экспедиции (июль и конец сентября 2006 года). Собрано 54 аэрозольных фильтра и 168 проб ПМС разной толщины и объемной воды. В работе рассматриваются распределения тяжелых металлов, алюминия и мышьяка (Al, Cr, Ni, Mn, Fe, As, Cd, Zn, Pb) в аэрозолях, поверхностном микрослое и подповерхностной воде.

В процессе работы проводились экспедиционные исследования в прибрежных районах российской части Черного моря, на стомильном разрезе Геленджик – открытое море, на микрополигонах, а также на серии прибрежных станций от Адлера до Керченского пролива в 2002-2007 годах. Произведен пробоотбор морских аэрозолей, ПМС 200 мкм и 1 мм толщины и объемной воды. В пробах морских аэрозолей (185 фильтров), в 240 пробах ПМС и подповерхностной воды, в 125 пробах донных отложений проведено определение содержания хрома, никеля, меди, мышьяка, кадмия, свинца.

За период 2002-2005 года нами были проведены экспедиционные работы от Каргалинского гидроузла до устьевого взморья Терека, охватывая Южный Аграхан. Проанализировано 87 проб донных отложений, 83 пробы воды, 45 аэрозольных фильтров. В пробах донных отложений было определено содержание Cr, Ni, Pb, Cd и As. Пробы для

анализа из дельты Волги и открытой части Каспийского моря (донных отложений - 240, проб аэрозольных фильтров – 120) получены из замороженных коллекций экспедиций ГУ «ГОИН» в 2001-2006 годах, в том числе по программам ООН.

## II.2 МЕЖФАЗНЫЙ ПЕРЕНОС ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (НА ПРИМЕРЕ РОССИЙСКАЯ ЧАСТЬ АЗОВСКОГО МОРЯ)

Объектами исследования были следующие компоненты морской среды российской части Азовского моря: вода (объемная и поверхностный микрослой (ПМС) 200 мкм и 1 мм толщины), морские аэрозоли. Эти объекты наиболее полно отражают состояние загрязнения акваторий при казуальных выборках и отображают наиболее опасные последствия загрязнения моря – загрязнение воздуха прибрежных районов. Параллельно со сбором морских аэрозолей было исследовано содержание ЗВ в ПМС, как источнике генерации морских аэрозолей. Ранее было показано (Лапшин В.Б. и др., 2005; Kolesnikov M.V. et al, 2005), что основным источником загрязнения приводного слоя морского воздуха является эмиссия аэрозоля с поверхности моря, в ходе которой обогащение ПМС, как источника формирования происходит за счет гетерогенной конвекции. Ключевым звеном гетерогенной конвекции является перенос ЗВ из объемной воды к границе вода-воздух (в ПМС) за счет челночного механизма сорбции/десорбции на частицах взвешенного вещества. Возможен также и прямой захват частиц дисперсной фазы в аэрозоль при спонтанной эмиссии, при лопании пузырьков или при прямом ветровом срыве.

### II.2.1 Пространственного распределения тяжелых металлов в воде, ПМС и аэрозолях Азовского моря

В ходе работы нами было определено содержание и распределение Al, Cr, Mn, Ni, As, Pb, Cd в аэрозолях Азовского моря.

Распределения свинца в аэрозолях на исследуемом участке Азовского моря более или менее равномерное, и колеблется от 10 до 30 нг/м<sup>3</sup> воздуха (рис. 2). Увеличение концентрации идет в сторону устья реки Дон, а также в открытую часть моря.

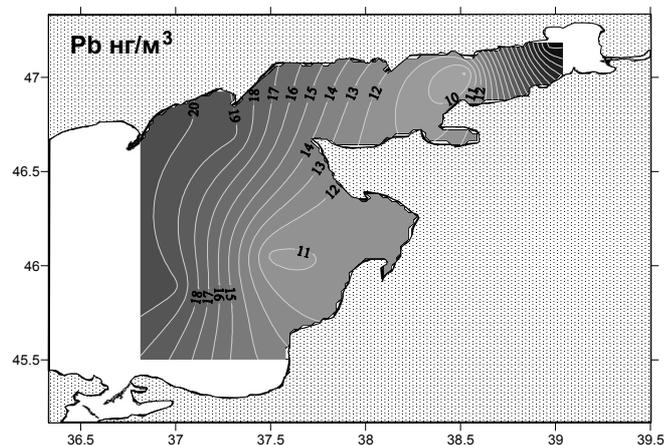


Рис. 2. Карта-схема пространственного распределения свинца в аэрозолях Азовского моря (нг/м<sup>3</sup>), 26-30 сентября 2006 года, (указаны аналитические концентрации элемента). Фон по данным ЕМЕП 1-5 нг/м<sup>3</sup> ([www.emep.int](http://www.emep.int)).

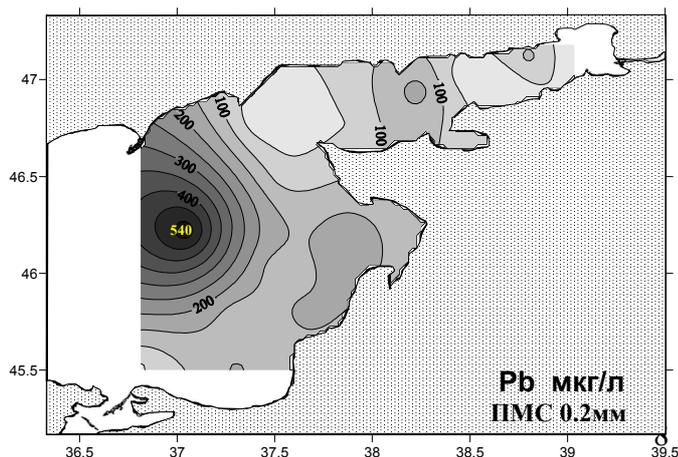


Рис. 3. Карта-схема пространственного распределения свинца в поверхностном микрослое толщиной 0,2 мм Азовского моря, (мкг/л), 26-30 сентября 2006 года, (указаны аналитические концентрации элемента).

ПДК для морских вод – 10 мкг/л.

Распределение свинца в ПМС толщиной 0,2 мм показано на рисунке 3, максимальные концентрации достигали 540 мкг/л, зафиксированы в точке с координатами 46°15' с.ш. и 37°01' в.д.

## II.2.2 Пространственное распределение взвешенного вещества в воде и ПМС Азовского моря

В ходе работ по определению пространственного распределение взвешенного вещества мы измеряли три показателя:

1. Объемная концентрация взвешенного вещества в процентах –  $W$ , [%].
2. Удельная площадь поверхности –  $S_{cm}$  [см-1].
3. Оптическая плотность -  $\ln(i_0/i)$ .

Между этими показателями найдена зависимость с коэффициентом корреляции равная 0,9. В следствии чего дальнейшее рассмотрение этого вопроса мы берем только один показатель – объемную концентрацию  $W$ .

Так например концентрация взвешенного вещества в зоне от 200 до 1000 мкм (рис. 5) выше, чем в зоне от 0 до 200 мкм (рис. 7) и подповерхностной воде. Средняя концентрация в 0,2 мм слое равна 0,0013 %, максимальная концентрация составляет 0,004 %, минимальная равна  $3 \cdot 10^{-5}$  %. Увеличение концентрации в этом слое зафиксировано в устьевых зонах рек Дон и Кубань. Объемные концентрации взвеси в ПМС толщиной 1 мм распределены сравнительно равномерно. Нет явных «эпицентров» высоких концентраций взвешенного вещества. Концентрации изменялись от 0,0001 % до 0,009 %. В подповерхностной воде объемные концентрации взвешенного вещества колебались от 0,0006 % до 0,0057 % .

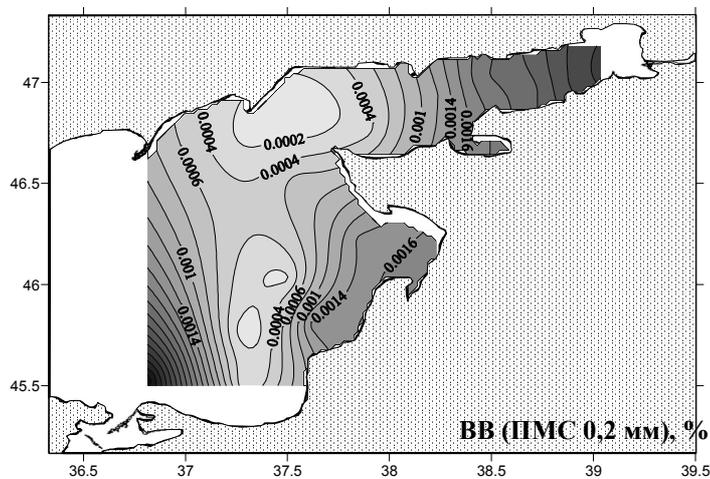


Рис. 4. Карта-схема пространственного распределения взвешенного вещества (объемная концентрация, %) в Азовском море. 26-30 сентября 2006 года. ПМС толщиной 0,2 мм

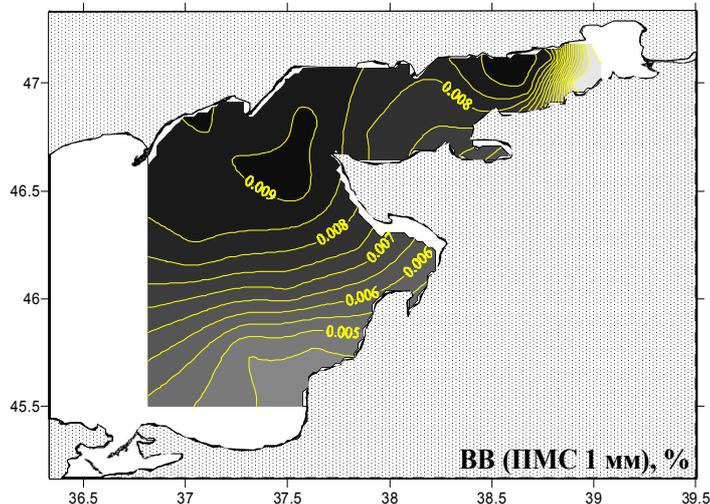


Рис. 5. Карта-схема пространственного распределения взвешенного вещества (объемная концентрация, %) в Азовском море. 26-30 сентября 2006 года. ПМС толщиной 1 мм

### II.2.3 Определение зависимости между концентрацией тяжелых металлов в аэрозолях и концентрацией взвешенного вещества в поверхностном микрослое

При обработке данных нам удалось выявить зависимость между концентрацией тяжелых металлов в аэрозолях и концентрацией взвешенного вещества в поверхностном микрослое толщиной 0,2 мм (рис. 6). Коэффициент линейной корреляции равен 0,95. Это подтверждает возможность переноса частиц взвешенного вещества из поверхностного микрослоя воды в воздух. Получены хорошие коэффициенты кросскорреляций между тяжелыми металлами в аэрозолях: между свинцом и кадмием, железом и алюминием, и алюминием с мышьяком. Что может говорить об одном источнике генерации тяжелых металлов. Достоверность результатов картирования полученных данных подтверждается хорошо видимым геохимическим барьером в Таганрогском заливе. Следует подчеркнуть, что геохимический барьер в Таганрогском заливе виден и по содержанию ЗВ в морском аэрозоле. (Эти и другие результаты картирования опубликованы на сайте Единой системы информации о Мировом океане <http://esimo.oceanography.ru/espl>).

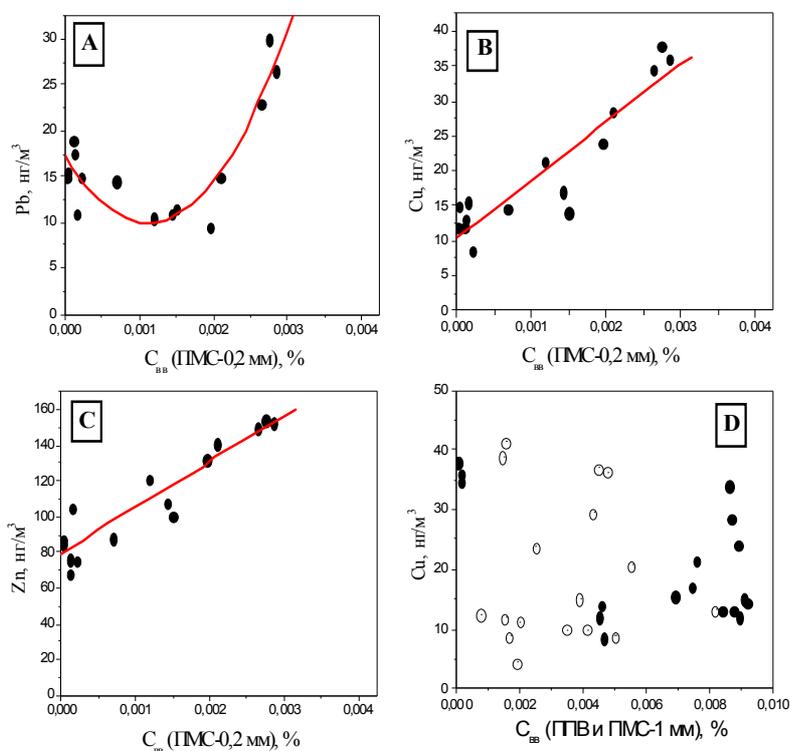


Рис. 6. Примеры корреляций между содержанием свинца в аэрозолях и концентрацией взвешенного вещества в поверхностном микрослое (ПМС). Концентрация взвешенного вещества дана в процентах, концентрация металлов в аэрозолях -  $\text{нг}/\text{м}^3$  воздуха. А - пример нелинейной корреляции между свинцом и концентрацией взвешенного вещества в ПМС толщиной 0,2 мм. В - пример линейной корреляции между содержанием меди в аэрозолях и концентрацией взвешенного вещества в ПМС толщиной 0,2 мм. С - пример линейной корреляции между цинком и концентрацией взвешенного вещества в ПМС толщиной 0,2 мм. D - пример отсутствия корреляции между содержанием меди в аэрозолях и концентрацией взвешенного вещества в ПМС толщиной 1 мм (черные точки) и подповерхностной воде (светлые точки).

### II.2.4. Межфазное перемещение взвешенного вещества на границе раздела вода - воздух

Хорошо известно, что в поверхностном микрослое морской воды (ПМС) происходит концентрирование загрязняющих веществ различной химической природы: гидрофобных соединений (например, нефтяные углеводороды), липофильных и амфифильных соединений (в частности, синтетических поверхностно активных веществ). Более того, в ПМС возможно концентрирование тяжелых металлов, как за счет фракционирования и флотационных процессов, так и за счет поверхностно-активных свойств комплексов металлов с органическими лигандами. Кроме известных путей адсорбции нашей группой показано, что формирование протяженных супранадмолекулярных комплексов воды приводит к возможности неброуновского кооперативного анизотропного движения гидрофильной дисперсной фазы - гетерогенной конвекции (Смирнов А.Н. и др. 2004). Как было обнаружено,

гидрофильные частицы в водном растворе совершают циклические движения поверхность-объемная фаза воды.

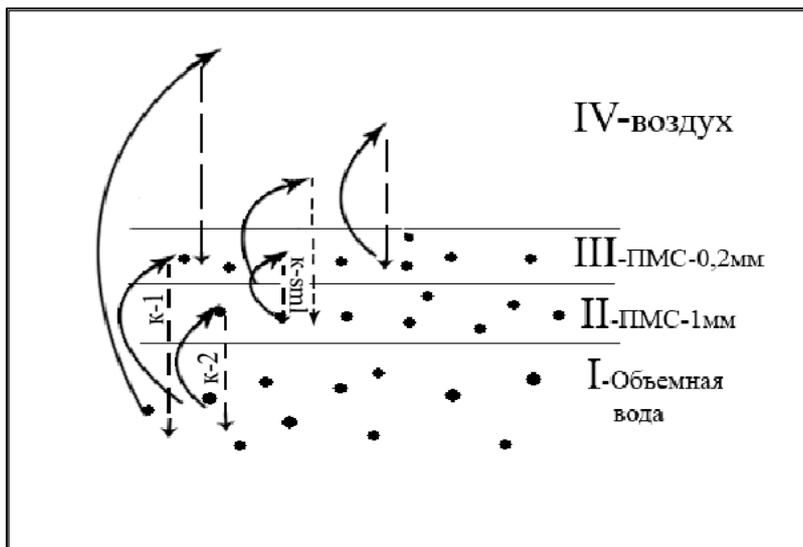


Рис. 7. Перемещение частиц взвешенного вещества в различных фазах.

I – Объемная вода.

II – Поверхностный микрослой (ПМС) толщиной 1мм.

III – Поверхностный микрослой толщиной 0,2 мм.

IV – Воздух.

$$K-1 = C_{ПМС\ 0,2мм} / C_{ППВ}$$

$$K-2 = C_{ПМС\ 1мм} / C_{ППВ}$$

$$K-sml = C_{ПМС\ 0,2мм} / C_{ПМС\ 1мм}$$

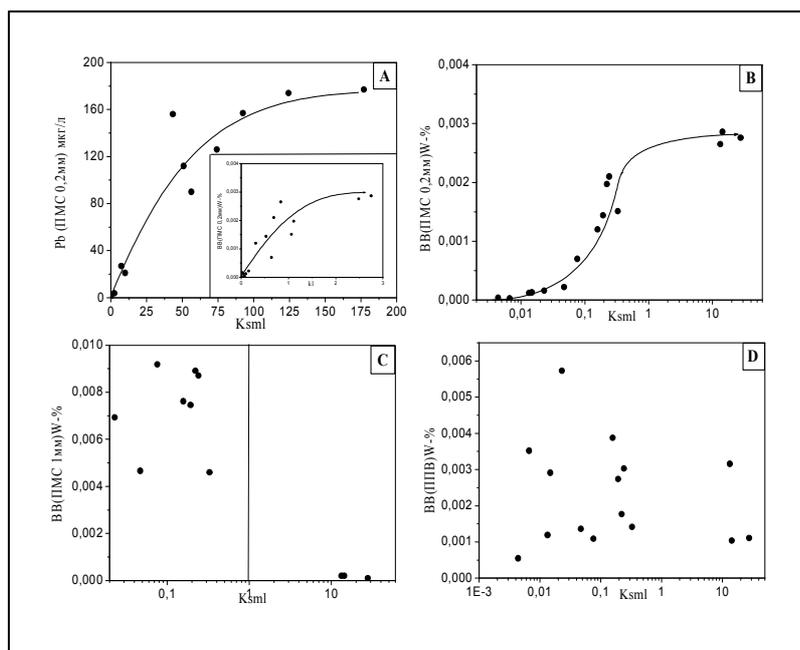


Рис. 8. Ленгмюровские кривые накопления вещества на межфазной границе.

A – Пример обогащения свинцом поверхностного микрослоя толщиной 0,2 мм. На вставке – пример концентрирования взвешенного вещества в ПМС<sub>0,2мм</sub>.

B – Пример переноса и накопления взвешенного вещества из 1мм слоя ПМС в 0,2 мм слой.

C – Пример отсутствия транспорта взвешенного вещества в 1 мм слой ПМС.

D – Пример отсутствия переноса взвешенного вещества в подповерхностном слое воды (ППВ).

В зависимости от различных гидрометеорологических условий реализуются определенные пути перемещения частиц между фазами (рис. 7). Так например при силе волнения достаточном для обрушения волн может реализоваться перенос из подповерхностной воды в воздух. В нашем случае гидрометеорологические условия были таковы что преобладающим путем переноса и концентрирования был путь “K-sml” и “K-1” (рис. 7). Но не стоит забывать и о пути K-2 который также присутствует при обогащении 1 мм слоя ПМС из подповерхностного слоя воды. Коэффициент K-sml рассчитан по формуле  $K-sml = C_{ПМС\ 0,2мм} / C_{ПМС\ 1мм}$ , где  $C_{ПМС\ 0,2мм}$  – концентрация взвешенного вещества в ПМС толщиной 0,2 мм, и  $C_{ПМС\ 1мм}$  - концентрация взвешенного вещества в ПМС толщиной 1 мм. На вставке рисунка 8-А показано концентрирование взвешенного вещества в ПМС толщиной 0,2 мм, т.е. реализация пути “K-1” (рис. 7) или перенос частиц взвешенного вещества из подповерхностной воды в ПМС толщиной 0,2 мм. На рисунке 8-В показано увеличение концентрации взвешенного вещества в ПМС толщиной 0,2 мм по отношению к

коэффициенту концентрирования “K-sm1”. На рисунке 8-А и 8-В видны кривые с накоплением, что указывает на существование процесса накопления свинца и взвешенного вещества на межфазной границе по пути “K-sm1”. На рисунках 8-С и 8-Д показано отсутствие зависимостей между концентрацией взвешенного вещества и коэффициентом концентрирования “K-sm1”. Обогащение ПМС тяжелыми металлами (например свинцом рис. 8-А), находящимися в составе частиц дисперсной фазы и вынос этих частиц в воздух (фаза IV на рис. 7) объясняет корреляции между содержанием элемента в морских аэрозолях и концентрацией взвешенного вещества в ПМС.

### **II.3 ТРАНСГРАНИЧНЫЙ ПЕРЕНОС ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЫШЬЯКА (НА ПРИМЕРЕ ДЕЛЬТЫ Р. ТЕРЕК И ПРИБРЕЖНЫХ УЧАСТКОВ АКВАТОРИИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ)**

#### ***II.3.1 Дельта реки Терек. Путь трансграничного переноса тяжелых металлов из реки в Каспийское море***

Условия нахождения загрязняющих веществ в Каспийском море существенно определяются характером распространения терского и сулакского стоков, с которыми в Средний Каспий вносится огромное количество взвесей. Средний многолетний расход наносов у с. Степного равен 540 кг/с. До сооружения прорези и обсыхания северной части Аграханского залива в море выносилось 3 млн. т. в год после открытия прорези почти все наносы Терека, поступающие к Аликазгану, выносятся в море (Байдин С.С. и др., 1986). Между тем, механизм влияния речных стоков на гидрологические и гидрохимические условия водоема, а также на условия загрязнения, формирование биологической продуктивности в различных районах, включая шельфовую зону Дагестана, где этот сток активно переносится, до сих пор изучен недостаточно. На сегодняшний день нами накоплен значительный опыт по исследованию загрязнения устьевых областей Терека и Сулака в период после катастрофического паводка 2002 года.

#### ***II.3.2 Гидрология реки Терек***

Дельта Терека является одной из наиболее динамичной дельт на морском побережье юга России. Проведенные гидрологические исследования показали, что к концу XX в. в дельте Терека созрели условия для начала нового цикла дельтообразования. Катастрофический паводок 2002 г. мог положить начало новому этапу развития дельты, но искусственное перекрытие образовавшихся проранов остановило естественное развитие этого природного процесса. Вмешательство человека привело к тому, что в настоящее время в дельте р. Терек впервые вместо естественного начала очередного цикла дельтообразования наблюдается продолжение цикла, начавшегося в 1914 г. с Каргалинского прорыва. В низовьях дельты р. Терек, благодаря сложившимся гидролого-морфологическим условиям, обычно завершающая цикл дельтообразования стадия развития малорукавной наложено-причлененной дельты не закончилась ее отмиранием. После паводка 2002 года началась новая стадия развития многорукавной наложенной дельты на территории бывшей дельты Аликазгана, существовавшей до сооружения прорези через Аграханский п-ов (Горелиц О.В. и др., 2006; Землянов И.В. и др., 2006). Экспедиционные работы позволили оценить пропускную способность и регулирующий потенциал существующих постоянных и временных водотоков, отводящих сток от русла магистрального рукава в Северный Аграхан и в Южный Аграхан. Анализ полученных нами результатов показал, что существующая в настоящее время русловая сеть может пропускать значительные объемы стока – до 750 м<sup>3</sup>/с.

При расходах воды до 500 м<sup>3</sup>/с по г/п Аликазган на исследуемом участке теряется в целом до 50% стока, причем потери распределяются равномерно по правому и левому берегу. На левом берегу основные потери стока – около 26% – происходят по системе Кубякинского банка, питающего Северный Аграхан, и постоянным и временным водотокам, которые образовались в последние 3-4 года. На правом берегу основные потери – около 23%

– происходят плоскостным стоком на всем протяжении Батмаклинского участка по направлению бывшего русла Батмаклинского банка, полностью отмершего в 1980-1990-х гг.

При расходах воды около 220 м<sup>3</sup>/с по г/п Аликазган потери стока на исследуемом участке снижаются до 26%, их пространственное распределение существенно изменяется. До 18% стока г/п Аликазган уходит по Кубякинскому банку в Северный Аграхан. Часть мелких временных водотоков при таком значительном уменьшении расходов и снижении уровней воды отшнуровывается от основного русла. Этим объясняется снижение доли плоскостного стока правобережья на Батмаклинском участке – при низких расходах воды здесь теряется менее 10% стока г/п Аликазган. Экспедиционные работы в период паводка 2005 г., позволили оценить объемы потерь стока при расходах воды до 750 м<sup>3</sup>/с по г/п Аликазган. В этих условиях из русла Терека в Северный Аграхан по Кубякинскому банку уходило до 250 м<sup>3</sup>/с, на Батмаклинском участке в Южный Аграхан плоскостным стоком может уходить 200-250 м<sup>3</sup>/с, расходы воды 250-260 м<sup>3</sup>/с зафиксированы на пике паводка в основном русле на г/п Дамба (таблица 1). Послепаводковое экспедиционное обследование дельты в 2002 году показало, что мощность слоя свежего ила на левобережных территориях дельты Терека достигала вблизи русла 50 – 70 см, в северных районах дельты, на побережье Кизлярского залива – 5 – 10 см. Таким образом с учетом скоростей, уровней и расходов (таблица 1) Южный Аграхан является естественным аккумулятором взвешенного вещества, которое в свою очередь осаждается на дно.

**Таблица 1. Измеренные расходы воды в октябре 2004 г.**

Дата	Уровень, Н, см	Расход Q м <sup>3</sup> /с	Площадь, м <sup>2</sup>	Скорость, м/с		Ширина, м	Глубина, м	
				V <sub>ср</sub>	V <sub>max</sub>		Н <sub>ср</sub>	Н <sub>max</sub>
<b>Аликазган</b>								
24.10	221	224	265	0,85	1,09	111	2,39	4,21
26.10	221	214	254	0,84	1,09	111	2,29	4,19
<b>Дамба</b>								
24.10	481	162	174-	0,93	1,27	75,0	2,32	3,52
27.10	-	0,97	2,99	0,32	0,36	6,5	0,46	0,63
<b>Устье Терека</b>								
25.10	Лв. протока	44,0	70,7	0,62		45,0	1,57	2,4
	Пр. протока	127	232	0,55		126	1,84	3,0
<b>Южный Аграхан I протока</b>								
24.10	-	6,27	25,2	0,25	0,34	22,5	1,12	1,98
<b>Южный Аграхан - шлюз</b>								
24.10	-	10,1	30,7	0,33		16,0	1,92	
<b>Южный Аграхан - мост</b>								
24.10	-	7,25	46,6	0,16	0,34	27,0	1,72	2,41

### **II.3.3 Анализ тяжелых металлов и мышьяка в воде и донных отложениях устья р. Терек**

**Хром** - средние аналитические концентрации хрома в воде с 2003 по 2004 год уменьшились с 8,4 мкг/л до 6,2 мкг/л. Максимальные концентрации осенью 2003 года достигли 32 мкг/л, минимальные 1,5 мкг/л. Осенью 2004 года максимальная концентрация заметно снизилась и составила всего 8 мкг/л, однако минимальная концентрация увеличилась почти в три раза и составила 4,6 мкг/л. Самые низкие концентрации за наблюдаемый период зафиксированы весной 2004 года где средние концентрации составили 1,3 мкг/л, максимум - 3,8 мкг/л., минимум около предела обнаружения, а именно 0,3 мкг/л. Такое понижение концентраций объясняется увеличением водности реки Терек обусловленное тянь-шаньским типом питания с половодьем в мае – июле.

Средние аналитические концентрации хрома в донных отложениях осенью 2002 и весной 2003 составляли соответственно 37 мкг элемента на 1 г сухих донных отложений

(далее «мкг/г»), осенью 2003 года средняя концентрация снизилась до 25 мкг/г (рис. 9). Весной 2004 года по сравнению с осенью 2003 года средние концентрации увеличились в 2 раза и составили 56 мкг/г. Максимальные концентрации уменьшились с 150 мкг/г в 2002 году до 67 мкг/г весной 2003 года. Осенью 2003 года и весной 2004 максимумы были примерно равны. Минимальные концентрации имеют тенденцию к увеличению: за 3 года минимальные концентрации повысились в 10 раз (с 3 мкг/г в 2002 году до 31 мкг/г в 2004 году).

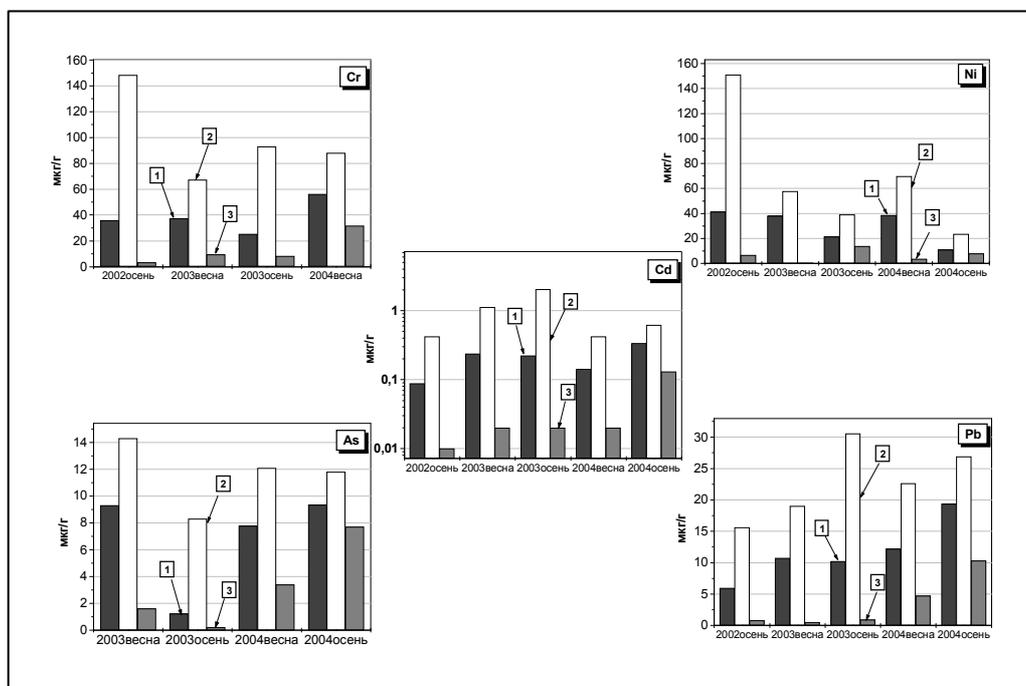


Рис. 9. Динамика концентраций тяжелых металлов, и мышьяка в донных отложениях [1]-средние, [2]- максимальные, [3]- минимальные (мкг/на 1г сухих донных отложений),  $n = 87, \rho \geq 0,9$ .

**Никель** - динамика концентраций никеля в воде несколько иная, в целом с 2003 по 2004 год средние концентрации изменялись от 16 мкг/л до 21 мкг/л. Минимальные концентрации в 2003 и 2004 году были одинаковыми 1 - 2 мкг/л. Максимальные концентрации весной 2004 года достигали 70 мкг/л, осенью 2003 и 2004 года максимальные концентрации составляли около 45 мкг/л.

Средние концентрации никеля в донных отложениях осенью 2002 года и весной 2003 года и 2004 года практически одинаковы и составляют 40 мкг/г (рис. 9). Осенью 2003 и 2004 годов наблюдалось понижение концентраций и соответственно составляло 21 мкг/г и 11 мкг/г. Максимумы с 2002 по 2004 заметно уменьшились со 150 мкг/г до 24 мкг/г. Минимальные концентрации варьировали от 1 мкг/г весной 2003 года до 14 мкг/г, достигая наибольшего значения осенью 2003 года. Осенью 2004 года и осенью 2002 года минимальные концентрации составляли около 7 мкг/г.

**Кадмий** - средние концентрации кадмия в воде изменялись от 0,60 мкг/л до 1,04 мкг/л. В 2003 году концентрации кадмия изменялись от 0,07 мкг/л до 4,54 мкг/л, в 2004 году концентрации кадмия не превышали 1,3 мкг/л, минимальные концентрации весной и осенью изменялись от 0,10 мкг/л до 0,31 мкг/л.

Средние концентрации кадмия в донных отложениях не превышали 0,4 мкг/г и изменялись от 0,08 мкг/г до 0,3 мкг/г. В целом концентрации за исследуемый период варьировали от 0,01 мкг/г до 2 мкг/г.

**Свинец** - средние концентрации свинца в воде увеличились с 6 мкг/л осенью 2003 года до 16 мкг/л весной 2004 года, осенью того же года концентрации немного понизились и составили 11 мкг/л.

Средние концентрации свинца в донных отложениях с осени 2002 года по осень 2004 года выросли в 3 раза (рис. 9): с 6 мкг/г до 19 мкг/г. С весны 2003 года по весну следующего года средние концентрации оставались постоянными 11 - 12 мкг/г. Минимальные значения с 2002 по 2003 год варьировали от 0,5 мкг/г до 1 мкг/г. Весной 2004 года содержание свинца в донных отложениях увеличилось почти в 5 раз, а уже осенью в 10 раз. Максимальные концентрации в осенний период 2003 года составили 31 мкг/г, в 2004 году максимумы изменялись от 23 мкг/г до 27 мкг/г. Осенью 2002 года максимальные концентрации составляли всего 16 мкг/г.

**Мышьяк** - средние концентрации мышьяка (рис. 9) с весны 2003 года по осень 2004 года практически не менялись и составляли 8 мкг/г - 9 мкг/г. Осенью 2003 года концентрации мышьяка заметно уменьшились. Так максимальные концентрации не превышали уровня средних концентраций зафиксированные в другие сезоны, а минимальные концентрации оказались самыми низкими (0,2 мкг/г) за эти два года. Максимальные значения весной и осенью 2004 году примерно равны и составляют около 12 мкг/г.

### II.3.4 Методология экспресс-определения фонового загрязнения

Нами предложен новый подход для определения наиболее вероятных фоновых концентраций, различных веществ в воде и донных отложениях. Этот подход основан на спектральном выявлении групп станций с определенной частотой встречаемости концентрации тяжелых металлов (рис. 10). Предполагается, что фоновые значения содержания тяжелых металлов - наиболее часто встречаемые концентрации, т.е. станции проботбора, где обнаружено фоновая концентрация – большинство (при условии, что выполняется требование по значимому географическому охвату территории).

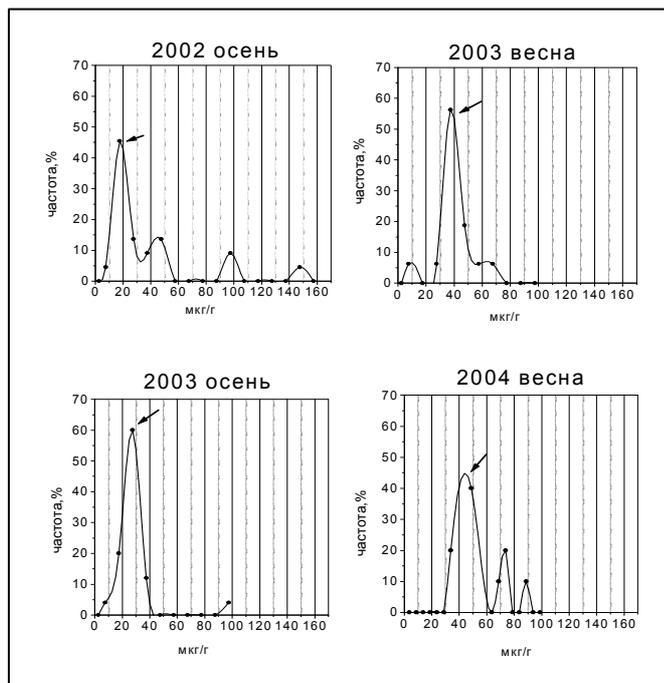


Рис. 10. Частотные спектры содержания хрома в донных отложениях Терека. Стрелкой показан предполагаемый фон, n=87.

Максимумы на частотном спектре отражают выборку загрязненных станций или станций с пониженным содержанием элемента. В диссертации представлена динамика и пространственное распределение фоновых концентраций тяжелых металлов, в том числе, в специальном приложении.

### II.3.5 Содержание тяжелых металлов, алюминия и мышьяка в морских аэрозолях дагестанского побережья Каспийского моря

Содержание загрязняющих веществ (ЗВ) в морских аэрозолях отражают интегральное загрязнение акватории, прилегающей к месту сбора в районе 10 кв. миль (Бугаев и др 2004). Путь ЗВ, попавших в морскую воду с речным стоком, коммунальными сбросами и т.п., проходит через стадию концентрирования в ПМС. Как видно из рисунка 11 содержание хрома, марганца и никеля превышает ПДК для воздуха рабочей зоны от нескольких раз до двух порядков, в зависимости от места сбора. Такие данные не обнаружены при судовом сборе морских аэрозолей в ноябре 2002 года на открытых участках акватории Северного и

Среднего Каспия. С нашей точки зрения повышению содержания ЗВ в морских аэрозолях способствует интенсивное штормовое волнение, приводящее к выходу в объемную воду ЗВ, попавших в прибрежные донные отложения после катастрофического паводка 2002 года. Это подтверждает высокое содержание мышьяка и кадмия, обычно отсутствующих в морских аэрозолях Каспийского и Черного морей. Хром, никель, марганец и цинк поступают в аэрозоли собственно из морской среды (рис. 11). Их поступление при выветривании прилегающих участков суши и дальнем атмосферном переносе на 2-3 порядка меньше.

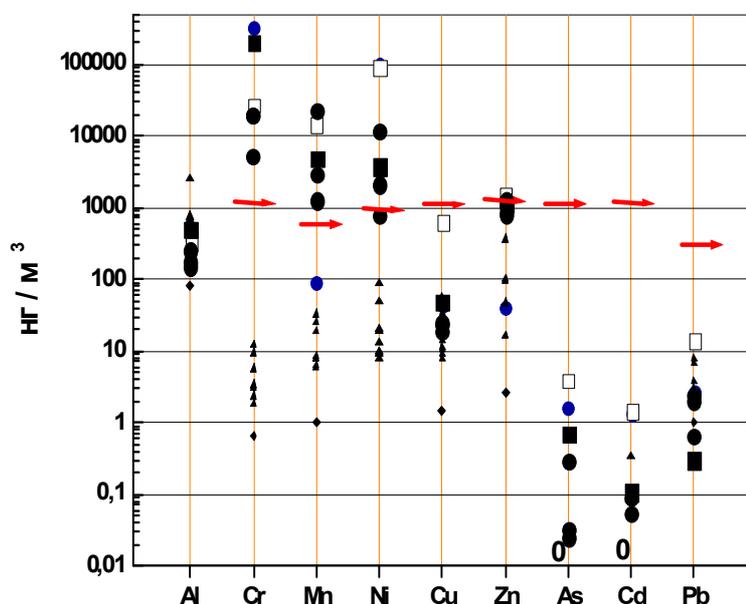


Рис.11. Содержание тяжелых металлов, алюминия и мышьяка в морских аэрозолях прибрежной зоны устья р. Терек. Стрелками указаны значения ПДК для воздуха рабочих зон промпредприятий. Для сравнения даны малые треугольники которые отражают интервал содержания элементов в морских аэрозолях Черного моря в 2003 году при отсутствии шторма. Малые ромбики обозначают содержание элементов в городских аэрозолях центра Москвы. Такое различие значков обусловлено различными независимыми циклами проботбора.

## II.4 ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ЧАСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ: ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ — ПОВЕРХНОСТНЫЙ МИКРОСЛОЙ – МОРСКОЙ АЭРОЗОЛЬ

### II.4.1 Определение динамики содержания тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях

Прибрежные зоны российской части Черного моря характеризуются крайней гидродинамической неустойчивостью. Поэтому динамика содержания загрязняющих веществ и тяжелых металлов в воде недостаточно характеризует их экологическое состояние. Концентрация загрязняющих веществ в донных отложениях, довольно четко отражает специфику источников загрязнения водных объектов. (Никаноров А.М. и др., 2007). Определение тяжелых металлов в верхнем (1 – см) слое донных отложений Черного моря служит (с учетом особенностей осадконакопления) характеристикой годового процесса накопления загрязняющих веществ.

Динамика содержания ряда тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях в 2003-2005 годах представлено на рис. 12. Следует отметить возрастание после 2003 года концентрации хрома и никеля, а также незначительный рост концентрации мышьяка с 2003 по 2005 год.

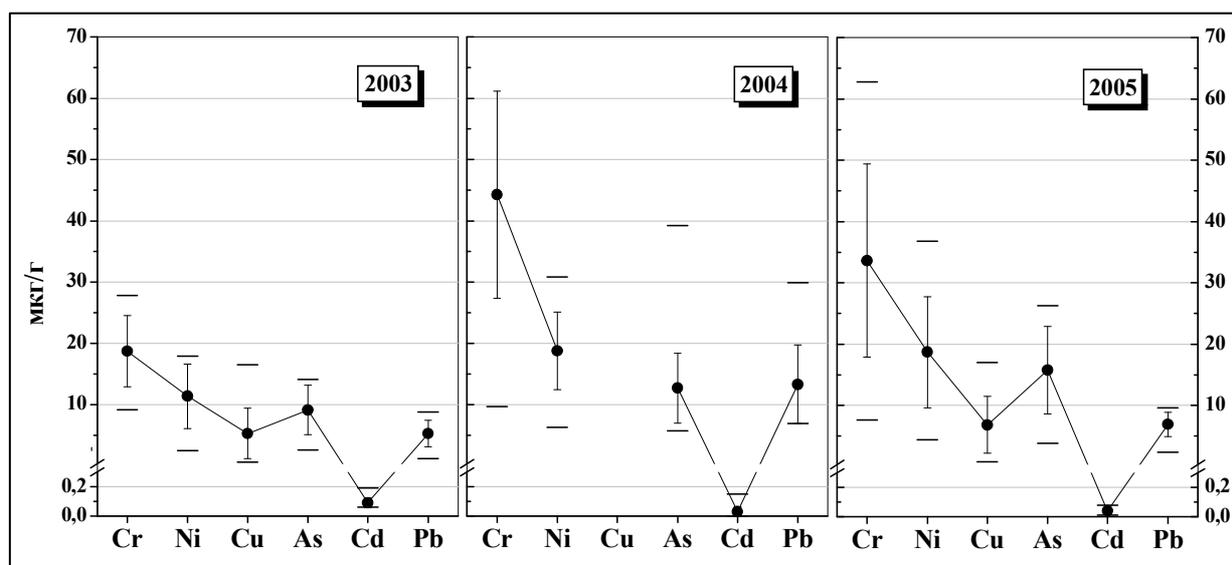


Рис. 12. Содержания ряда тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях в 2003-2005 годах. Концентрации элементов указаны для суммарной фракции сухих донных отложений с размерами частиц менее 1 мм. Линии около среднего значения показаны среднеквадратичные отклонения. Черточки показывают максимальные и минимальные значения. Количество проанализированных проб: в 2003 году – 19, в 2004 году – 33, в 2005 году – 15. Точки элементного профиля соединяет мнимая линия.

Спектрально определенные фоновые уровни загрязнения донных отложений российской части Черного моря тяжелыми металлами и мышьяком составляют в 2004 году: хром – 20 мкг/г, никель – 15 мкг/г, мышьяк – 6 мкг/г, свинец – 7 мкг/г, кадмий – 0,05 мкг/г. Донные отложения российской части Черного моря дефицитны по меди фоновый уровень – менее – 2 мкг/г.

#### II.4.2. Выявление попарных соотношений содержания ряда тяжелых металлов в донных отложениях

Следует отметить, что содержание никеля и хрома, никеля и меди, меди и кадмия демонстрируют попарные линейные корреляции ( $\rho > 0,9$ ), что указывает на их преимущественно естественное (неантропогенное) происхождение в донных отложениях (рис. 13).

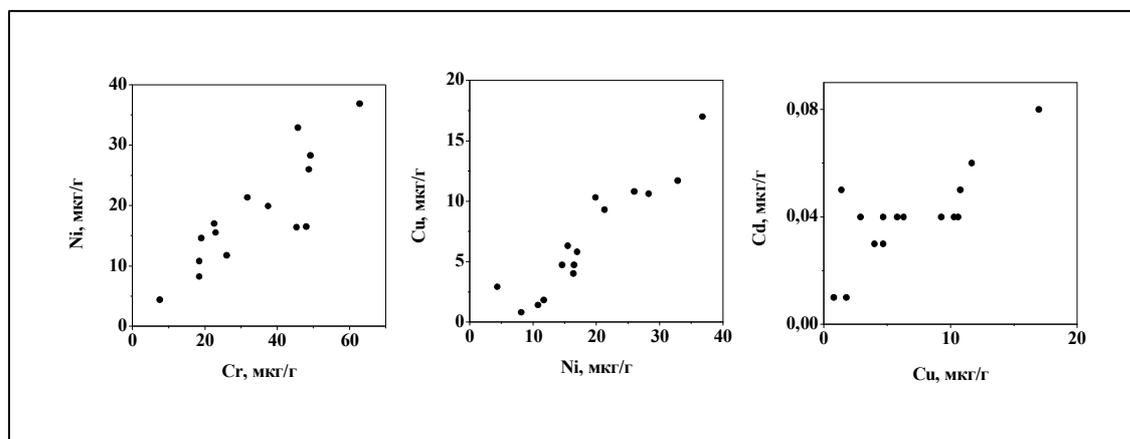


Рис. 13. Попарные корреляции содержания ряда тяжелых металлов в донных отложениях в 2005 году. Концентрации элементов указаны для суммарной фракции сухих донных отложений с размерами частиц менее 1 мм.

### **II.5.3 Тяжелые металлы, алюминий, мышьяк и нефтяные углеводороды в морских аэрозолях Черного моря.**

Поверхность Черного моря может являться дополнительным источником загрязнения атмосферы тяжелыми металлами и мышьяком вплоть до следующих максимальных значений: Cr – 20 мкг/м<sup>3</sup>, Ni – 10 мкг/м<sup>3</sup>, Mn – 4 мкг/м<sup>3</sup>, Fe – 20 мкг/м<sup>3</sup>, Zn – 5000 нг/м<sup>3</sup>, As – 1 нг/м<sup>3</sup>, Cd – 10 нг/м<sup>3</sup>, Pb – 50 нг/м<sup>3</sup>. Временные вариации концентраций тяжелых металлов при «точечном» прибрежном пробоотборе могут достигать нескольких порядков. Содержание тяжелых металлов и алюминия в аэрозолях причерноморских районов зависит от высоты в интервале от 0,2 м до 2100 м с различным положением максимумов в интервале от 7 м до 50 м. (Kolesnikov M.V. et al., 2005). В 2004 году концентрация Al и тяжелых металлов в морских аэрозолях уменьшается в направлении Геленджик-Адлер, за исключением кадмия и цинка, содержание которых не претерпевает значительных изменений. При наличии антициклонического вихря на 100 мильном разрезе в 2004 году пространственное распределение элементов в морских аэрозолях представлено двумя группами. В первой группе (Ni, Cr, Mn, Fe, Cr, Cd) в зоне 40-60 миль наблюдается резкое увеличение концентрации, наиболее выраженное для хрома и никеля (до двух порядков). Во второй группе (Al, Zn, Pb) концентрации при удалении от берега не меняются в двухкратных пределах. Характер изменения содержания мышьяка – особый, с минимумом около 65 миль. При отсутствии вихрей, локализованных в области материкового склона Черного моря, зависимость концентрации элементов первой группы от удаления от берега демонстрирует незначительное увеличение в прибрежной зоне (до 4 миль).

## **II.5. СРАВНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И МОРСКИХ АЭРОЗОЛЯХ РАЗЛИЧНЫХ АКВАТОРИЙ**

Донные отложения – накопительные индикаторы загрязнения вод и вторичный источник загрязнения. По загрязненности донных отложений можно проследить историю, т.е. качество и количество загрязняющих веществ акватории за определенный период времени (Немировская И.А. и др. 2006).

Другой вид своеобразного «депо» - морские аэрозоли – образуются за счет разрушения пузырьков возникшие в толще морской воды и при обрушении волн. Морские аэрозоли, обогащенные тяжелыми металлами – основная угроза для человека, в особенности в рекреационных зонах, в следствии их химического и дисперсионного состава происходит их прямое попадание в кровеносную систему через органы дыхания (Лапшин В.Б. и др., 2005).

Так как ПДК для донных отложений не имеет смысла, мы предлагаем сводную таблицу (табл. 2) для того, чтобы понять насколько сильно загрязнены донные отложения. Как видно из таблицы донные отложения Терека наиболее загрязненная по кадмию и свинцу: средние концентрации Pb - 19 мкг/г, а Cd - 0,34 мкг/г. По содержанию хрома в донных отложениях Терек занимает «второе место» из пяти представленных регионов: 56 мкг/г, что уступает только донным отложениям устья Волги, где среднее содержание хрома составляет 100 мкг/г. Средние концентрации никеля в донных отложениях Терека 11 мкг/г, и по никелю устье Терека является самым чистым регионом среди представленных в таблице по этому элементу. Средние концентрации меди в донных отложениях Терека 14 мкг/г, это больше чем в донных отложениях Черного моря и Штокмановского месторождения, и меньше чем в донных отложениях в устье Сулака и Волги.

**Таблица 2. Средние концентрации тяжелых металлов в донных отложениях различных акваторий**

В устье Волги работы проводились летом 2005 года, в устье Сулака осенью 2002 года, в устье Терека – осень 2003 года. На Черном и Баренцевом морях (Штокманновском месторождении) работы проводились осенью 2005 года. Результаты для донных отложений представлены в мкг/г сухого мелкодисперсного вещества,  $\rho \geq 0,9$ .

район	значение	Cr	Ni	Cu	Cd	Pb
Устье р.Волга n=21	mean	100	72	18	0,24	8,5
	Sd	64	48	8	0,1	2,6
Устье р. Сулак n=15	mean	35	32	20	0,95	6
	Sd	22	22	15	0,02	2,5
Устье р. Терек n=87	mean	25	21	11	0,22	10
	Sd	15	7	8	0,41	7
Штокман n=105	mean	42	21	10	0,03	14,4
	Sd	17	8	5	0,02	3,5
Черное море n=15	mean	34	19	7	0,04	7
	Sd	15	9	4	0,02	2

По содержанию в морских аэрозолях тяжелых металлов самой загрязненной акваторией является акватория Средиземного моря в районе близ испанского города Кастельон-Де-Ла-Плана (табл. 3), где концентрации алюминия (средняя = 908 нг/м<sup>3</sup>) почти в 10 раз превышает средние концентрации из перечисленных акваторий. Эта акватория самая загрязненная среди перечисленных. Самой чистой акваторией является открытая часть Северного Каспия. Концентрации тяжелых металлов в морских аэрозолях Азовского моря выше чем в акватории Финского залива Балтийского моря. Черное море по концентрации тяжелых металлов в аэрозолях уступает акваториям Средиземного и Азовского морей, лишь концентрация никеля выше в аэрозолях Черного моря чем в аэрозолях Азовского моря. Ряд уменьшения загрязнения аэрозолей от более загрязненного моря к менее загрязненному морю: Средиземное > Белое > Черное > Северный Каспий, отражает уровень развития промышленности и городской инфраструктуры в прибрежных районах указанных морей.

**Таблица 3. Тяжелые металлы и алюминий в морских аэрозолях различных акваторий**

Приведены данные по результатам усреднения 10-27 независимых циклов пробоотбора за период от 3-х недель до 4-х месяцев. Исследования проходили в следующих районах: Балтийское море - Финский залив в 2002-2003 гг; Средиземное море на траверзе Болеарских островов в 2003 году; Черное море – Российская часть, в 2004-2005 гг; Азовское море – Таганрогский залив и восточная часть моря в 2006 году; Каспийское море – открытые участки акватории Северного Каспия, 2002 г.

Район	Значение (нг/м <sup>3</sup> )	Al	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Балтийское море	среднее	87	8,7	5,4	3	9	4	0,7	5,8
	макс	150	12	10	7	13	8	3,7	10
	мин	50	6	2,5	1,5	6	2	0,2	3,5
Средиземное море	среднее	908	160	38	56	34	547	0,9	74
	макс	1360	390	84	206	42	3380	1,2	132
	мин	620	70	16	18	28	106	0,8	44
Черное море	среднее	132	5	14	22	2,5	68	1,5	9
	макс	1120	44	25	61	9	816	3,5	80
	мин	16	0,5	8	7	0,6	7	0,6	1
Азовское море	среднее	183	15	22	3	18	190	1,1	17
	макс	530	72	45	17	45	971	3	44
	мин	22	2	10	0,04	8	67	0,2	5
Северный Каспий	среднее	4	1,2	2,5	1,5	4	4	-	1,4
	макс	28	2,2	8	2,4	9	17	-	4
	мин	0,5	0,6	0,6	0,8	2	1	-	0,5

## ВЫВОДЫ

1. Испытан в полевых условиях новый лазерный малоугловой измеритель дисперсности ИДЛ-1 («Кластер»), позволяющий непосредственно после пробоотбора на судне измерять концентрацию и размерный спектр частиц дисперсной фазы в интервале от 1 до 120 мкм.
2. Определено содержание Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Zn, As, Cd, Pb, частиц дисперсной фазы в 220 пробах аэрозолей, ПМС толщиной 0,2 мм, ПМС толщиной 1 мм, и объемной воды в Азовском море (пробоотбор воды, ПМС и аэрозолей был синхронизирован). Максимальные концентрации кадмия ( $3 \text{ нг/м}^3$ ) и свинца ( $40 \text{ нг/м}^3$ ) в аэрозолях превышает фон (по данным ЕМЕП) в 30 и 10 раз, соответственно.
3. Концентрация цинка и меди в аэрозолях Азовского моря линейно коррелируют с концентрацией взвешенного вещества в ПМС толщиной 0,2 мм.
4. Трансграничный перенос в устье Терека характеризуется большим выносом взвешенного вещества (более  $1500 \text{ кг/м}^3$ ) и приводит к накоплению тяжелых металлов, оклюдированных или адсорбированных во взвешенном веществе, что приводит в среднем к накоплению никеля в донных отложениях до  $40 \text{ мкг/г}$ , свинца наоборот имеют тенденцию к увеличению до  $20 \text{ мкг/г}$  (с тенденцией к ежегодному увеличению), и накоплению тяжелых металлов в морских аэрозолях прибрежной зоны устья реки Терек до  $3000 \text{ нг/м}^3$ ,  $1000 \text{ нг/м}^3$  и  $1800 \text{ нг/м}^3$  (Cr, Mn, Ni, соответственно), что превосходит ПДК для воздуха рабочих зон.
5. Загрязнения донных отложений российской части Черного моря характеризуется возрастанием концентрации хрома и никеля в донных отложениях в 2 раза за период 2003-2005 годов. Максимальные концентрации аэрозолях Черного моря достигают : Cr –  $20000 \text{ нг/м}^3$ , Ni –  $10000 \text{ нг/м}^3$ , Mn –  $4000 \text{ нг/м}^3$ , Fe –  $20000 \text{ нг/м}^3$ , Zn –  $5000 \text{ нг/м}^3$ , As –  $1 \text{ нг/м}^3$ , Cd –  $10 \text{ нг/м}^3$ , Pb –  $50 \text{ нг/м}^3$ .
6. Сравнительный анализ тяжелых металлов в аэрозолях и донных отложениях Каспийского, Черного и Азовского морей в 2002-2006 годах, показал что максимальные концентрации Cd и Pb наблюдаются в донных отложениях Терека:  $0,3 \text{ мкг/г}$  и  $20 \text{ мкг/г}$ , соответственно. Аэрозоли открытых участков указанных морей наименее загрязнены в Северном Каспии.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. *Патеев М.Р.* Характеристика загрязненности устьевого взморья рек Терек и Сулак в первом полугодии 2003 г. // Конференция молодых ученых «Проблемы гелиогеофизики и охраны окружающей среды. Тезисы докладов. – М.: 2003. – С. 28.
2. *Патеев М.Р., Землянов И.В., Сыроешкин А.В.* Динамика загрязнения вод и донных отложений устья реки Терек с 2002 по 2004 г. г.// 7-й Международный конгресс «Вода: экология и технология». ЭКВАТЭК – 2006. Тезисы докладов. – М.: 2006.- С. 310.
3. *Патеев М.Р., Сапожникова А.А.* Гидролого-гидрохимическая характеристика реки Терек с 2002 по 2004 г.г.// Вторая конференция молодых ученых национальных гидрометслужб государств – участников СНГ «Новые методы и технологии в гидрометеорологии». Тезисы докладов. - М.: 2006. – С. 100.

4. *Патеев М.Р., Матвеева И.С., Землянов И.В., Сыроешкин А.В.* Динамика загрязнения донных отложений устья реки Терек. // Труды ГОИН. Вып. 210.- М.: 2007 – С. 235 – 252.
5. *Патеев М.Р., Матвеева И.С., Колесников М.В., Землянов И.В., Сыроешкин А.В.* Новый подход в методологии определения фонового загрязнения // VI Всероссийский съезд участников летних экологических лагерей: сборник работ// - М.: ООО «ИЦ Филин», 2007. – С. 189 – 201.
6. *Патеев М.Р., Матвеева И.С., Затров В.А., Щербаков П.Г., Чичаева М.А., Лапшин В. Б., Сыроешкин А.В.* Мониторинг загрязнения тяжелыми металлами Азовского моря// «Естественные и технические науки. – 2008. №4. – С. 51-53.

«Межфазный и трансграничный перенос тяжелых металлов в прибрежных и устьевых зонах южных морей России».

Патеев Муса Рашидович

Географическими объектами настоящего исследования стали Каспийское море - дельта реки Терек, Российская часть Азовского моря и российская часть Черного моря. Предметами исследования стали поверхностный микрослой, подповерхностная вода, донные отложения и аэрозоли этих акваторий. Проведено пространственно-временное распределение взвешенного вещества в воде, а также пространственно-временное распределение тяжелых металлов (Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Zn, As, Cd, Pb), алюминия и мышьяка в аэрозолях, в поверхностном микрослое, и подповерхностной воде Азовского моря. В работе рассматривается особенность перераспределения стока в низовьях реки Терек. Дана динамическая характеристика содержания тяжелых металлов в аэрозолях, воде и донных отложениях устья реки Терек и российской части Черного моря. Предложен новый подход в методологии определения фоновых концентраций. Проведен сравнительный анализ тяжелых металлов в аэрозолях и донных отложениях Каспийского, Черного и Азовского морей в 2002-2006 годах.

“Phase-boundary and transboundary transport of heavy metals in coastal and estuarine areas of south seas of Russia”

Pateev Musa Rashidovich

Geographical objects of the present research became Caspian sea - delta of the river Terek, the Russian part of Azov sea and the Russian part of Black sea. Objects of research became a surface microlayer, water, bottom sediments and aerosols of these water areas. Existential distribution and the weighed substance in water, and also existential distribution of heavy metals (Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Zn, As, Cd, Pb), aluminium and arsenic in aerosols, in a surface microlayer, and to water of sea of Azov is lead. In work feature of redistribution of a drain in a lower reaches of the river Terek is considered. The dynamic characteristic of the maintenance of heavy metals in aerosols, water and bottom sediments of a mouth of the river Terek and the Russian part of Black sea is given. The new approach in methodology of definition of background concentration is offered. The comparative analysis of heavy metals in aerosols and bottom sediments of the Caspian, Black and Azov seas in 2002-2006 is lead.