

УДК 551.799:502.6(261.24)

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ КАЛИНИНГРАДСКОГО ЗАЛИВА

Чечко В.А., Топчая В.Ю.

ФГБУН Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, e-mail: che-chko@mail.ru

Представлены результаты исследований пространственного распределения тяжелых металлов (Pb, Cu, Ni, Co) в поверхностном слое донных отложений Калининградского залива. Он занимает северо-восточную половину Вислинского залива – крупнейшего бассейна лагунного типа Балтийского моря, расположенного в его юго-восточной части. Исследования выполнялись в трех седиментационных районах, выделенных по морфологическим, гидродинамическим и литологическим особенностям – эстуарии р. Преголя, прибалтийским и юго-западным. Содержания тяжелых металлов были изучены в 29 образцах донных отложений, отобранных во всех седиментационных районах. Пространственное распределение изучаемых тяжелых металлов весьма неоднородно по площади всего залива. Пределы изменений концентраций Co составляют от 0,81 до 15,3 мг/кг, Cu – от 1,6 до 28,4, Ni – от 2,0 до 25,7 и Pb – от 1,2 до 16,4 мг/кг. В заливе выделены зоны повышенного содержания микроэлементов в донных осадках залива. Одна из таких зон находится в серединном участке эстuarного района, где распространены иллистые отложения. В ней выявлены наибольшие для залива содержания Co (15,3 мг/кг) и Ni (25,7 мг/кг). Другой участок с высокими содержаниями тяжелых металлов расположен в юго-западной седиментационной зоне в местах развития самых тонких из донных отложений – глинистых илов. Здесь выявлены максимальные для залива содержания Cu (28,4 мг/кг) и Pb (16,4 мг/кг). Наименьшие содержания тяжелых металлов выявлены в песчаных отложениях прибалтийского района. Средние значения концентраций исследуемых металлов в донных осадках Калининградского залива не превышают геохимического фона, а также klarка в земной коре, т.е. в целом в осадках залива не прослеживается техногенной составляющей тяжелых металлов.

Ключевые слова: Калининградский залив, донные отложения, зоны седиментации, тяжелые металлы

SPATIAL DISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN BOTTOM SEDIMENTS OF THE KALININGRAD BAY

Chechko V.A., Topchaya V.Yu.

Shirshov Institute of Oceanology Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: che-chko@mail.ru

The results of studies of the spatial distribution of heavy metals (Pb, Cu, Ni, Co) in the surface layer of bottom sediments of the Kaliningrad Bay are presented. It occupies the north-eastern half of the Vistula Lagoon, the largest lagoon-type basin of the Baltic Sea, located in its south-eastern part. The studies were carried out in three sedimentation areas identified by morphological, hydrodynamic and lithological features – the estuaries of the Pregolya River, the Baltic and the south-western. The contents of heavy metals were studied in 29 samples of bottom sediments collected in all sedimentation areas. The spatial distribution of the studied heavy metals in the Bay is very heterogeneous. The limits of changes in the concentrations of Co are from 0.81 to 15.3 mg/kg, Cu from 1.6 to 28.4, Ni from 2.0 to 25.7, and Pb from 1.2 to 16.4 mg/kg. In the Bay, zones of increased content of trace elements in the bottom sediments of the Bay were identified. One of these zones is located in the middle of the estuary area, where silty deposits are prevalent. It contained the highest concentrations of Co (15.3 mg/kg) and Ni (25.7 mg/kg) for the Bay. Another area with high concentrations of heavy metals is located in the south-western sedimentation zone in the places where the thinnest of bottom sediments, clayey silts, develop. Here the maximum concentrations of Cu (28.4 mg/kg) and Pb (16.4 mg/kg) were found for the Bay. The lowest concentrations of heavy metals were found in the sandy deposits of the Baltic area. The average values of the concentrations of the studied metals in the bottom sediments of the Kaliningrad Bay do not exceed the geochemical background, as well as the clarke in the earth's crust, that is, in general, the technogenic component of heavy metals is not traced in the sediments of the Bay.

Keywords: Kaliningrad Bay, bottom sediments, sedimentation zones, heavy metals

Калининградским заливом называется северо-восточная половина мелководного (максимальная глубина 5,2, средняя 2,7 м) Вислинского залива – крупнейшего бассейна лагунного типа Балтийского моря, расположенного в его юго-восточной части. Это трансграничный водоем с площадью водного зеркала 838 км², из которых 472,5 км² – акватория России (Калининградский залив). От моря залив отделяется песчаной косой, а водообмен с ним осуществляется через узкий судоходный Балтийский пролив (рисунок).

Акватория Вислинского залива по своим морфологическим, гидродинамическим и ли-

тологическим особенностям характеризуется отчетливо выраженной пространственной неоднородностью, позволившей выделить в нем несколько седиментационных районов [1]. Калининградский залив включает в себя эстуарий р. Преголя, Приморскую бухту, прибалтийский и юго-западный районы (рисунок). Основными источниками поступления осадочного материала и сопутствующих загрязняющих веществ в акваторию залива являются речной сток, атмосферный перенос, диффузное поступление с прибрежных территорий, а также регулярное ветроволновое взмучивание донных отложений [2].

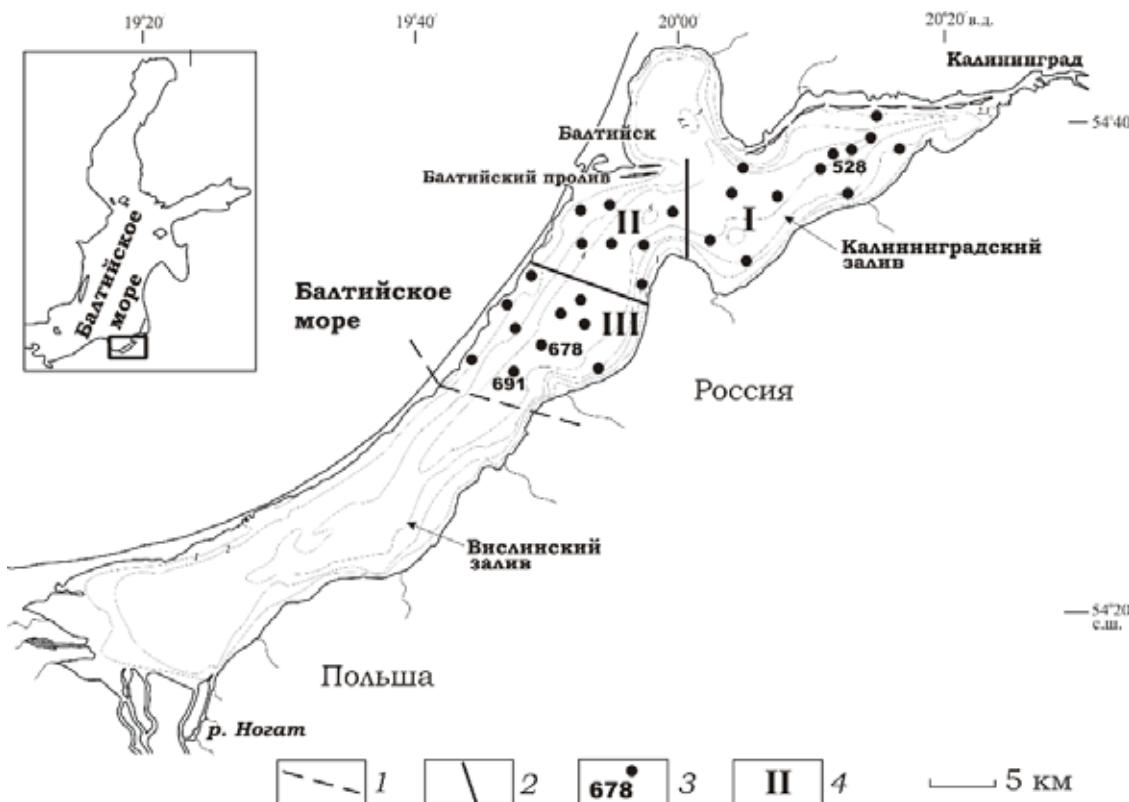


Схема расположения станций в акватории Калининградского залива:

- 1 – государственная граница;
 - 2 – границы седиментационных районов;
 - 3 – точки отбора образцов донных осадков и их индекс;
 - 4 – районы седиментации:
- I – эстуарий р. Преголя; II – прибалтийский; III – юго-западный

Донные отложения (далее – ДО), как важнейший компонент водной экосистемы, представляют интерес для многих специалистов. Они являются депонирующей средой, где происходит обмен веществом и энергией, и уникальным естественным источником информации о климатических, геохимических, экологических условиях, существовавших в историческом прошлом на водосборе и в самом водоеме. ДО способны накапливать загрязняющие вещества, включая тяжелые металлы и, в свою очередь, могут послужить источником «вторичного» загрязнения. Этим обуславливается необходимость всестороннего изучения ДО и включения их в перечень важнейших объектов экологических и эколого-геохимических исследований. Особенно это актуально для водных бассейнов, находящихся под сильной антропогенной нагрузкой, так как ДО можно использовать в качестве индикатора степени воздействия процессов техногенеза на экологическое состояние водоема [3–5]. Цель данной работы заключалась в оценке содержания тяжелых

металлов (Pb, Cu, Ni, Co) и в выяснении особенностей их пространственного распределения в поверхностном слое донных осадков Калининградского залива Балтийского моря.

Материалы и методы исследования

Работа выполнена по данным экспедиционных исследований, проведенных в летний сезон 2021 г. Образцы ДО были отобраны во время литологической съемки Калининградского залива на 29 станциях, охватывающих все районы залива и все типы донных отложений (рисунок). Образцы из верхнего (0–7 см) слоя осадков отбирались с помощью пробоотборника Петерсена (площадь захвата 0,025 м²). Для последующего анализа использовалась часть осадка, не имеющая прямого контакта со стенками пробоотборника. Первичная обработка полученных образцов донных осадков осуществлялась по методике, используемой в Институте океанологии РАН в морских геологических экспедициях. Гранулометрический анализ донных отложений определялся по массо-

вому содержанию частиц различной крупности в процентах от массы исследуемого образца. Он выполнялся ситовым (фракции $> 0,04$ мм) и водно-механическим (фракции $< 0,04$ мм) методами [6]. На основании результатов анализа и в соответствии с классификацией Ч. Вентворта выделялись пески ($2,0-0,063$ мм), алевриты ($0,063-0,004$ мм) и глинистые илы ($< 0,004$ мм). Учитывая содержание преобладающей фракции в гранулометрическом составе, были выделены следующие гранулометрические типы ДО: пески (содержание песчаной фракции $\geq 65\%$) и алевритово-глинистые илы (содержание мелкоалевритовой и глинистой фракций $\geq 65\%$).

Определение содержания тяжелых металлов (Pb, Cu, Ni, Co) в донных отложениях проводилось методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (АЭС-ИСП), с использованием спектрометра OPTIMA 2100DV. Всего, таким образом, содержания тяжелых металлов были определены в 29 образцах ДО, отобранных во всех седиментационных районах (рисунок).

Результаты исследования и их обсуждение

Как было отмечено выше, в акватории Калининградского залива по морфологическим, гидродинамическим и литологическим особенностям выделено несколько седиментационных районов.

Эстуарий реки Преголя (восточная часть залива) находится под воздействием речного стока, судоходного канала и регулярных сгонно-нагонных явлений. Это преимущественно аккумулятивная зона с наличием в ее осевой

части локальных пятен с максимальными (30–60 см) для залива мощностями современных отложений. В этом районе залива значительные площади дна заняты песками и ракушняками, в то же время здесь отсутствуют алевритово-пелитовые илы, характерные для других районов. В эстуарии р. Преголя на предмет определения содержания тяжелых металлов были изучены 14 образцов ДО.

Среднее содержание Со в поверхностном слое ДО эстуария р. Преголя составило 4,3 мг/кг, максимальное содержание было зарегистрировано на уровне 15,3 мг/кг, а минимальное – 1,1 мг/кг. Концентрации Cu и Pb оказались достаточно близкими к этим значениям (табл. 1), а содержание Ni в ДО эстuarной зоны было значительно выше – в среднем 15,4 мг/кг при диапазоне значений 3,5–25,7 мг/кг.

Специфика прибалтийского седиментационного района определяется наиболее сложным рельефом со значительным перепадом глубин, повышенной гидродинамической активностью и доминированием песчаных отложений на поверхности дна. Он, в отличие от других районов залива, находится под непосредственным воздействием морских вод, поступающих через Балтийский пролив. Содержания тяжелых металлов были определены в 9 образцах ДО, полученных в этом районе.

По сравнению с эстуарием р. Преголя, содержания тяжелых металлов в ДО прибалтийского района были значительно ниже. Например, средние значения концентраций Со и Ni оказались меньше почти в два раза, средние концентрации Cu и Pb в ДО прибалтийского района также были несколько меньше, чем в ДО эстuarной зоны (табл. 1).

Таблица 1

Концентрация тяжелых металлов в донных отложениях Калининградского залива
в изучаемых седиментационных районах

| Седиментационный район | Концентрация | Тяжелые металлы, мг/кг | | | |
|------------------------|--------------|------------------------|------|------|------|
| | | Co | Cu | Ni | Pb |
| Эстуарий р. Преголя | Средняя | 4,3 | 5,6 | 15,4 | 6,4 |
| | Максимальная | 15,3 | 16,4 | 25,7 | 12,6 |
| | Минимальная | 1,1 | 1,9 | 3,5 | 1,8 |
| Прибалтийский | Средняя | 2,8 | 5,2 | 8,0 | 5,4 |
| | Максимальная | 7,4 | 12,5 | 13,2 | 9,4 |
| | Минимальная | 1,1 | 1,6 | 2,0 | 1,2 |
| Юго-Западный | Средняя | 3,8 | 10,5 | 9,8 | 8,8 |
| | Максимальная | 12,8 | 28,4 | 25,2 | 16,4 |
| | Минимальная | 0,81 | 2 | 2,1 | 1,9 |

При этом минимальные значения содержаний тяжелых металлов в ДО прибалтийского и эстуарного районов отличались несущественно, а максимальные – довольно значительно. Так, максимальные содержания Со и Ni в ДО прибалтийского района были в два раза ниже, чем в ДО эстуарной зоны, а минимальные концентрации этих элементов были практически идентичны (табл. 1).

Юго-западный седиментационный район по своим гидродинамическим условиям преимущественно аккумулятивный, с широким развитием мелкоалевритовых илов (62% от площади дна). Характерная его особенность – наличие глинистых илов (самых тонких из осадков, распространенных в заливе), пятно которых находится в осевой области, примыкающей к российско-польской границе. В этом районе для определения содержания тяжелых металлов были изучены 14 образцов ДО.

Средние содержания всех изучаемых тяжелых металлов в ДО этого района превышали средние содержания, выявленные в ДО прибалтийского района (табл. 1). В то же время средние концентрации Со и Ni были ниже, чем в эстуарном районе, а Cu и Pb – выше. В юго-западном районе зафиксировано наибольшее для ДО залива содержание Cu (28,4 мг/кг), а также Pb (16,4 мг/кг).

Пространственное распределение изучаемых тяжелых металлов весьма неоднородно по площади всего залива. Об этом свидетельствуют средние, максимальные и минимальные концентрации элементов в ДО, представленные в табл. 2. Пределы изменений концентраций Со составляют от 0,81 до 15,3, Cu – от 1,6 до 28,4, Ni – от 2,0 до 25,7 и Pb – от 1,2 до 16,4 мг/кг. Известно [7], что интенсивность аккумуляции донными осадками загрязняющих

веществ зависит от их вещественно-генетического типа. Максимальное накопление свойственно илистым отложениям, минимальное – песчаным, поэтому в данной таблице приведены средние концентрации тяжелых металлов, рассчитанные отдельно для различных типов донных отложений.

Анализ пространственного распределения тяжелых металлов позволил выделить зоны повышенного содержания микроэлементов в ДО залива. Одна из таких зон находится в углубленном, серединном участке эстуарного района на трассе старого фарватера, где распространены илистые отложения. В образцах ДО, отобранных на расположенной в этой зоне станции № 528, были выявлены наибольшие для залива содержания Со (15,3 мг/кг) и Ni (25,7 мг/кг), а также повышенные значения Cu (16,4 мг/кг) и Pb (12,4 мг/кг). Это обусловлено тем, что углубление старого фарватера является одним из немногочисленных устойчивых аккумулятивных участков с высокими скоростями осадконакопления, выполняющего роль естественной ловушки для загрязняющих веществ, поступающих, в частности, с выносами рек, дренирующих территории прибрежных городов и поселков [2, 8].

Другой участок с высокими содержаниями тяжелых металлов расположен недалеко от польской половины залива, в юго-западной седиментационной зоне в местах развития самых тонких из ДО – глинистых илов. На станции № 678, расположенной в этой зоне, были выявлены максимальные для залива содержания Cu (28,4 мг/кг), а на станции № 691 – максимальные содержания Pb (16,4 мг/кг). В образцах ДО, отобранных на этих станциях, определены также повышенные концентрации и других элементов.

Таблица 2

Средние и фоновые значения концентраций тяжелых металлов (мг/кг)
в различных типах донных отложений Калининградского залива

| Элемент □ | Все типы осадков | | Пески | | Илы | | Фоновое значение | |
|--------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|------|
| | Среднее значение | Пределы колебаний | Среднее значение | Пределы колебаний | Среднее значение | Пределы колебаний | Пески | Илы |
| Co | 3,6 | 0,81–15,3 | 1,6 | 0,8–2,9 | 5,8 | 1,7–15,3 | 2,0 | 7,0 |
| Cu | 7,1 | 1,1–28,4 | 3,1 | 1,1–5,5 | 11,1 | 1,9–28,4 | 2,0 | 18,0 |
| Ni | 11,2 | 2,0–25,7 | 8,2 | 2,0–20,0 | 14,1 | 6,6–25,7 | 6,0 | 37,0 |
| Pb | 6,9 | 1,2–16,4 | 4,3 | 1,2–11,0 | 8,3 | 1,8–16,4 | 5,0 | 9,0 |

Ареал глинистых илов, обозначенный в юго-западной седиментационной зоне, продолжается и значительно расширяется в польской половине залива. Значения концентраций тяжелых металлов, определенные нами и польскими специалистами [9] в пределах ареала глинистых илов, оказались вполне сопоставимы. Это дает основания полагать, что выявленные здесь высокие содержания тяжелых металлов связаны, прежде всего, с гранулометрическим составом ДО. В то же время нельзя исключать влияние сложившихся гидродинамических особенностей на накопление в глинистых илах тяжелых металлов. Их распространение является областью обособленных циркуляций, где, согласно [8], нередко формируются динамически застойные условия, характеризующиеся высокими уровнями концентрации загрязняющих веществ в ДО.

Что касается содержаний тяжелых металлов в песчаных отложениях залива, то они были значительно ниже, чем в илах. Так, концентрация Со в песках в среднем составляла 1,6 мг/кг, в илах – 5,8 мг/кг, Си – 3,1 мг/кг в песках и 11,1 мг/кг в илах, Ni – 8,2 мг/кг в песках и 14,1 мг/кг в илах и Pb – 4,3 и 8,3 мг/кг соответственно.

Так как в настоящее время не существует действующих нормативных документов, устанавливающих уровни ПДК для тяжелых металлов в ДО, то для оценки степени загрязнения ДО был применен метод сравнения данных по фоновым концентрациям тяжелых металлов с их содержаниями в поверхностных слоях ДО. В качестве природного фона мы использовали результаты анализов образцов осадков из нижних слоев литологической колонки, в которых антропогенный след отсутствует, а содержания ТМ можно заведомо считать «доиндустриальными». Колонка ZW6 длиной 600 см была отобрана в польской части залива, фоновые концентрации тяжелых металлов для илистых отложений были взяты с горизонта 550 см, а для песчаных – с горизонта 590 см [9].

Средние значения концентраций тяжелых металлов в поверхностных слоях ДО и фоновые значения приведены в табл. 2. Как следует из полученных данных, средние значения концентраций исследуемых металлов в илистых отложениях Калининградского залива не превышают геохимического фона. При этом среднее значение Ni более чем в два раза ниже фонового, а концентрации остальных элементов в илистых ДО не так заметно отличаются от фоновых

значений. В песчаных отложениях залива содержания тяжелых металлов практически идентичны их фоновым значениям. Различия состоят лишь в том, что концентрация Ni и Cu незначительно выше, а Со и Pb – несколько ниже их фоновых концентраций.

Средние значения концентраций тяжелых металлов в ДО каждого из седиментационных районов залива были также сопоставлены с кларком содержания рассматриваемых элементов в земной коре [10]. В результате выявлено, что содержание в донных осадках Со, Си, Ni и Pb во всех районах значительно ниже их содержаний в земной коре. Например, наибольшее (среди других районов залива) среднее значение Ni (15,4 мг/кг), рассчитанное для илистых отложений эстуария р. Преголя, было почти в три раза ниже его кларка (47 мг/кг) [10]. Наименьшие содержания (относительно кларков) всех рассматриваемых тяжелых металлов выявлены в песчаных отложениях прибалтийского района, что, вероятно, связано с высокой «промываемостью» района морскими водами через Балтийский пролив и доминированием песчаных отложений. В ДО юго-западной части залива наиболее приближенными к кларковым значениям оказались содержания Си (10,5 мг/кг, при среднем содержании в земной коре 28 мг/кг) и Pb (8,8 мг/кг, при среднем содержании в земной коре 17 мг/кг), а концентрации Со и Ni были намного меньше их кларков.

Скудное обогащение ДО залива Со, Си, и Pb относительно их фоновых значений и кларка в земной коре указывает на то, что, несмотря на антропогенную нагрузку на экосистему залива, в его осадочной толще не происходит аккумуляции тяжелых металлов. Это можно объяснить особенностями современной седиментации, для которой характерны активные процессы ресурсспензии, являющиеся мощным механизмом самоочищения донных осадков [11]. При взмучивании сорбированные подвижные формы тяжелых металлов и иные поллютанты частично опять переходят из осадков в воду, частично с илистыми частицами выносятся в море [12, 13].

Заключение

Резюмируя вышеизложенное, можно констатировать, что тяжелые металлы в ДО Калининградского залива распределены неравномерно. Лидирующую позицию по содержанию занимает Ni, а в минимальных количествах обнаружен Со.

Локальные пятна повышенного содержания металлов находятся в юго-западной седиментационной зоне и в эстуарии р. Преголя, в местах развития илистых отложений. Наименьшие содержания рассматриваемых тяжелых металлов зафиксированы в хорошо промываемых морскими водами песчаных отложениях прибалтийской седиментационной зоны. Выявленные закономерности распределения тяжелых металлов в ДО залива согласуются с известной зависимостью, что интенсивность аккумуляции донными осадками загрязняющих веществ зависит от их вещественно-генетического типа.

Средние значения концентраций исследуемых металлов в ДО Калининградского залива не превышают геохимического фона, а также klarка в земной коре, т.е. в целом в осадках залива не прослеживается техногенной составляющей тяжелых металлов. Скудное обогащение ДО залива Co, Cu, и Pb обусловлено активными процессами ресуспензии, не позволяющими аккумулироваться в ДО загрязняющим веществам. Современное состояние ДО способствует нормальному функционированию экосистемы залива.

Экспедиционные исследования и анализ полученных данных выполнялись при поддержке гранта РФФИ р_а № 19-45-390013, интерпретация данных выполнена в рамках госзадания ИО РАН (тема № FMWE-2021-0012).

Список литературы

1. Chechko V.A. Evolution of sedimentation in the Vistula Lagoon of the Baltic Sea due to anthropogenic impact. Revista de la Universidad del Zulia. 2021. No. 33. P. 131–148.
2. Чечко В.А. Особенности современных процессов осадкообразования в Вислинском и Куршском заливах // Система Балтийского моря / Ред. А.П. Лисицын. М.: Научный мир, 2017. С. 373–380.
3. Forstner U. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Berlin: Springer-Verlag, 1979. 210 p.
4. Даувальтер В.А. Геэкология донных озер. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2012. 242 с.
5. Лисицын А.П. Современные представления об осадкообразовании в океанах и морях. Океаны как природный самописец взаимодействия геосфер Земли // Мировой океан. Т. 2. М.: Научный мир, 2014. С. 331–357.
6. Будanova T.E., Озмидов О.Р., Озмидов И.О. Современные методы изучения гранулометрического состава грунтов // Инженерные изыскания. 2013. № 8. С. 66–73.
7. Шимкус К.М., Емельянов Е.М., Тримонис Э.С. Донные отложения и черты позднечетвертичной истории Черного моря // Земная кора и история развития Черноморской впадины. М.: Наука, 1975. С. 84–97.
8. Богданов Н.А., Воронцов А.А., Морозова Л.Н. Тенденции химического загрязнения и динамика Калининградского залива // Водные ресурсы. 2004. Т. 31. № 5. С. 576–590.
9. Ustinovich S., Zakhovich J., Uschinowicz S., Zachowicz J. Geochemical Atlas of the Vistula Lagoon. Warsaw. 1996. 84 p.
10. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust. Treatise on Geochemistry. Amsterdam: Elsevier. 2003. Vol. 3. P. 1–64.
11. Gic-Grusza G., Dudkowska A. Vistula Lagoon / ed. J. Bolałek. PWN Warsaw. 2018. P. 86–89.
12. Chubarenko B., Chechko V., Kileso A., Krek E., Topchaya V. Hydrological and sedimentation conditions in a non-tidal lagoon during ice coverage. The example of Vistula Lagoon in the Baltic Sea. Estuarine, Coastal and Shelf Sciences. 2019. Vol. 216. P. 38–53.
13. Szymczak E. Characteristics of Sediments in a Changing Environmental Conditions in Vistula Lagoon (Poland). IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2019. 362 012048. P. 1–10.