

Структура и функционирование региональных геосистем Structure and Functioning of Regional Geosystems

УДК 504.423:504.4.054

DOI 10.52575/2712-7443-2025-49-3-405-419

EDN AMVBQP

Моделирование распределения тяжелых металлов между водной фазой и донными отложениями Азовского моря

¹Буфетова М.В., ²Болдырев К.А. ²Соболев Д.А.

¹Российский государственный геологоразведочный университет
имени Серго Орджоникидзе (МГРИ),
Россия, 117485, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 23

²Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской академии наук,
Россия, 115191, г. Москва, Большая Тульская ул., 52
mbufetova@mail.ru, kaboldyrev@ibrae.ac.ru, sobolev@ibrae.ac.ru

Аннотация. В условиях антропогенного влияния донные осадки играют важную роль в процессах, происходящих в водоеме, и служат местом накопления тяжелых металлов. При изменении физико-химических параметров водоема они могут стать источником вторичного поступления этих металлов сначала в поровые, а затем и в поверхностные воды. Для оценки данных процессов необходимо изучать, как микроэлементы перераспределяются между различными формами в твердой фазе донных отложений и водной среде. В силу того, что данное явление для экосистемы Азовского моря мало исследовано, проблема в такой постановке рассматривается впервые. Цель данной работы – оценить возможность вторичного загрязнения тяжелыми металлами вод Азовского моря при контакте водной толщи и донных отложений при использовании современных расчетных методов в программном коде PhreeqC 2.18. Результаты исследования показывают, что индексы насыщения практически всегда остаются отрицательными, это означает, что образование минеральных фаз не прогнозируется (кроме свинца). Таким образом, основным механизмом, регулирующим концентрацию металлов в водной фазе при ее контакте со взмученными донными отложениями, является сорбция и, вероятно, биосорбция. Рассмотренные тяжелые металлы находятся в сорбированном состоянии, а не в форме минеральных фаз, следовательно, при взмучивании металлы повторно осадут, что не должно увеличить экологические риски в этой области. Результаты исследования химического поведения тяжелых металлов в условиях водоемов при реализации соответствующих административных мер по управлению сбросами важны для контроля загрязнения водных экосистем.

Ключевые слова: Азовское море, тяжелые металлы, загрязнение, донные отложения, вторичное загрязнение, моделирование

Для цитирования: Буфетова М.В., Болдырев К.А., Соболев Д.А. 2025. Моделирование распределения тяжелых металлов между водной фазой и донными отложениями Азовского моря. Региональные геосистемы, 49(3): 405–419. DOI: 10.52575/2712-7443-2025-49-3-405-419 EDN: AMVBQP

Modeling Heavy Metal Distribution in the Water Phase and Bottom Sediments of the Azov Sea

¹Marina V. Bufetova, ²Kirill A. Boldyrev, ²Denis A. Sobolev

¹Sergo Ordzhonikidze Russian State Geological Exploration University (MGRI),
23 Miklukho-Maklay St, Moscow 117485, Russia

²Institute for Problems of Safe Development of Nuclear Power Engineering, Russian Academy of Sciences,
52 Bolshaya Tulsкая St, Moscow 115191, Russia
mbufetova@mail.ru, kaboldyrev@ibrae.ac.ru, sobolev@ibrae.ac.ru

Abstract. The Sea of Azov has the status of a fishery water body of the highest category and holds a high economic and recreational potential, so the study of its pollution seems to be an urgent task. Bottom



sediment resulting from anthropogenic activity plays a significant role in the processes that take place in water bodies, and tends to accumulate heavy metals. A change in the physical and chemical properties of the water may trigger secondary pollution, that is, the reverse flow of heavy metals from bottom sediments into pore and surface water. An assessment of these processes requires a study into the redistribution of these elements among various forms in the solid phase of the bottom sediment and in water. As there is little research on the specificity of this phenomenon in the Sea of Azov, this study is the first attempt to address the problem from this perspective. The research aims to assess the risk of secondary pollution of the Azov Sea with heavy metals at the contact of water column and bottom sediments using modern calculation methods in the PhreeqC 2.18 software code. The calculations show that indices of solid mineral phase saturation with heavy metals tend to almost always remain negative, with the exception of lead, which means that the formation of mineral phases is not predicted. The study allows concluding that sorption, and possibly, biosorption, is the main mechanism determining the concentration of heavy metal ions in the aqueous phase, with all the heavy metals considered being in the sorbed state rather than in the form of mineral phases. As the salinity of the Azov Sea water does not undergo significant changes, the sorption behavior will not practically change, hence, all heavy metals lifted from the bottom with suspended sediments will also be re-deposited. The results of the study into the chemical behavior of heavy metals in the water body are important for control over water ecosystem pollution, provided respective administrative dumping control measures are taken.

Keywords: the Azov Sea, heavy metals, pollution, bottom sediments, secondary pollution, modeling

For citation: Bufetova M.V., Boldyrev K.A., Sobolev D.A. 2025. Modeling Heavy Metal Distribution in the Water Phase and Bottom Sediments of the Azov Sea. Regional geosystems, 49(3): 405–419 (in Russian). DOI: 10.52575/2712-7443-2025-49-3-405-419 EDN: AMVBQP

Введение

Ввиду значительной рыбохозяйственной ценности и существенного экономического и рекреационного потенциала Азовского моря, изучение вопросов его загрязнения является важной и своевременной задачей. Среди загрязняющих веществ, представляющих наибольшую опасность для экосистемы Азовского моря, выделяются тяжелые металлы, такие как свинец, кадмий, медь и цинк. Эти микроэлементы характеризуются повышенной способностью к накоплению в живых организмах и высокой степенью токсичности [Экосистемные исследования, 2002].

Источниками поступления тяжелых металлов в акваторию Азовского моря являются атмосферные осадки, речной сток, терригенный материал, образующийся в результате абразии берегов, судоходство, строительство новых и реконструкция существующих портов, дампинг загрязненных донных отложений портовых зон и подходных каналов, сбросы буровых растворов и шламов при бурении нефтегазовых скважин, сточные воды населенных пунктов, расположенных на побережье.

Как было показано в нашем предыдущем исследовании, из воды тяжелые металлы поглощаются взвешенным веществом и оседают в донные отложения, которые при этом являются своеобразным геологическим депо для загрязнителей водных объектов, фиксируя длительный (исторический) эффект антропогенного влияния на экосистему [Буфетова, 2018]. С другой стороны, необходимо учитывать риск вторичного загрязнения, то есть обратный выход тяжелых металлов из донных отложений в воду. Этот процесс зависит от многих факторов: химических свойств самих металлов, гидродинамического режима, ионного состава воды и свойств взвешенного вещества, донных отложений, величины pH, окислительно-восстановительного потенциала, скорости осадконакопления, мощности осадочного слоя и т. д. [Буфетова, 2018]. Например, усиление потока воды и турбулентность, вызванная ветром, приводит к поднятию отложений со дна. Это переводит частицы в суспензию и обеспечивает их более интенсивное взаимодействие с водной средой, что способствует повышению концентрации валовой и взвешенной формы тяжелых металлов в воде водоема [Федоров и др., 2015, Михайленко и др., 2018]. Однако для увеличения

концентрации растворенной формы металлов недостаточно только взмучивания. Изменение баланса кислотности и щелочности в комплексе «вода – осадок на дне» играет ключевую роль в процессе высвобождения тяжелых металлов с поверхности твердых компонентов и их попадания в водную среду. Активность обменных реакций между донными отложениями и водой достигает пика при значении pH, равном 3 [Михеева и др., 2012].

Изменение количества растворенных и подвижных (мобильных) форм металлов в воде определяется двумя противоположными процессами. Во-первых, металлы могут переходить в воду из донных отложений. Во-вторых, металлы могут поглощаться частицами, взвешенными в воде, и компонентами донных отложений, которые действуют как своего рода фильтры. Первый процесс (ремобилизация) зависит от двух факторов: насколько много подвижных форм металлов и сколько растворенного органического вещества находится в воде (органическое вещество может влиять на растворимость металлов). Второй процесс (поглощение металлов) определяется главным образом количеством взвешенных частиц в воде – чем больше взвешенных частиц, тем больше металлов они могут связать. Также значение имеет состав донных отложений (например, количество пелитовой фракции) [Папина, 2001; Решетняк, Закруткин, 2016]. В итоге баланс между выходом металлов из донных отложений и их связыванием взвешенными частицами и донными отложениями определяет общую концентрацию растворенных металлов в воде.

В процессе решения задачи описания сорбции металлов наибольший опыт накоплен по вопросам моделирования накопления тяжелых металлов донными отложениями. Так, в исследовании [Mueller, Duffek, 2001] для описания сорбции ионов кадмия, меди, свинца, цинка донными отложениями применялась модель не электростатического взаимодействия [Болдырев и др., 2017]. В работе С.А. Пивоварова [2003] для расчета параметров распределения кадмия, меди и цинка между водой и донными отложениями используются модели сорбции на поверхности глинистых минералов, органического вещества и оксигидроксидов железа. Подобная модель была использована в работе О.А. Липатниковой [2011]. В работах О.В. Соколова с соавторами [2006; 2008] рассматривается модель гетерогенного взаимодействия меди, свинца, цинка в сложной системе «вода – твердая фаза», включающая в себя фазы – сорбенты переменного состава. Прогнозный расчет изменения концентраций тяжелых металлов в поровом растворе при изменении гидрохимических условий водного объекта (р. Дунай) был выполнен в работе К.А. Болдырева с соавторами [2016; 2017] при использовании современных расчетных методов в программном коде *PhreeqC 2.18* [Parkhurst, Appelo, 2013]. Для описания фиксирования донных отложений тяжелых металлов авторами [Болдырев и др., 2016] применялась модель ионного обмена и модель комплексообразования на поверхностных сорбционных центрах, а также оценивалась возможность образования индивидуальных твердых минеральных фаз. Моделирование выявило, что увеличение минерализации водного раствора способствовало высвобождению тяжелых металлов из донных отложений, что повлекло за собой повышение их концентрации. Аналогично повышенное содержание карбонатов в растворе стимулировало выход меди из слоя донных отложений [Болдырев и др., 2016].

Цель данной работы – с помощью современных расчетных методов в программном коде *PhreeqC 2.18* оценить возможность вторичного загрязнения тяжелыми металлами вод Азовского моря при контакте водной толщи и донных отложений.

Данное исследование продолжает работы, начатые в статье М.В. Буфетовой [2015].

Объекты и методы исследования

В работе были использованы данные о концентрации свинца, кадмия, меди и цинка в воде (растворенная форма) и донных отложениях Азовского моря в 2021–2023 гг., предоставленные авторам филиалом «Азовморинформцентр» ФГБВУ «Центррегионводхоз» в рамках сотрудничества с кафедрой экологии и природопользования Российского государственного

геологоразведочного университета имени Серго Орджоникидзе (МГРИ). Отбор образцов воды для последующего анализа осуществлялся посредством пробоотборника ПЭ-1220, в соответствии с требованиями ГОСТ 31861-2012 и РД 52.24.309-2016. Пробы отбирались с поверхностного слоя воды (рис. 1). Все работы по отбору проб проводились с использованием общепринятых методов. Определение концентраций свинца, кадмия и меди в отобранных образцах воды проводилось химическим анализом, основанным на методике ПНД Ф 14.1:2:4.140-98. Для определения содержания цинка использовалась методика М-МВИ-539-03. Измерение концентраций всех указанных тяжелых металлов выполнялось с помощью атомно-абсорбционного спектрометра *КВАНТ-Z-ЭТА*. Также для расчетов использовались данные филиала «Азовморинформцентр» ФГБВУ «Центррегионводхоз» о содержании кислорода в поверхностном слое воды Азовского моря в 2010–2018 гг.

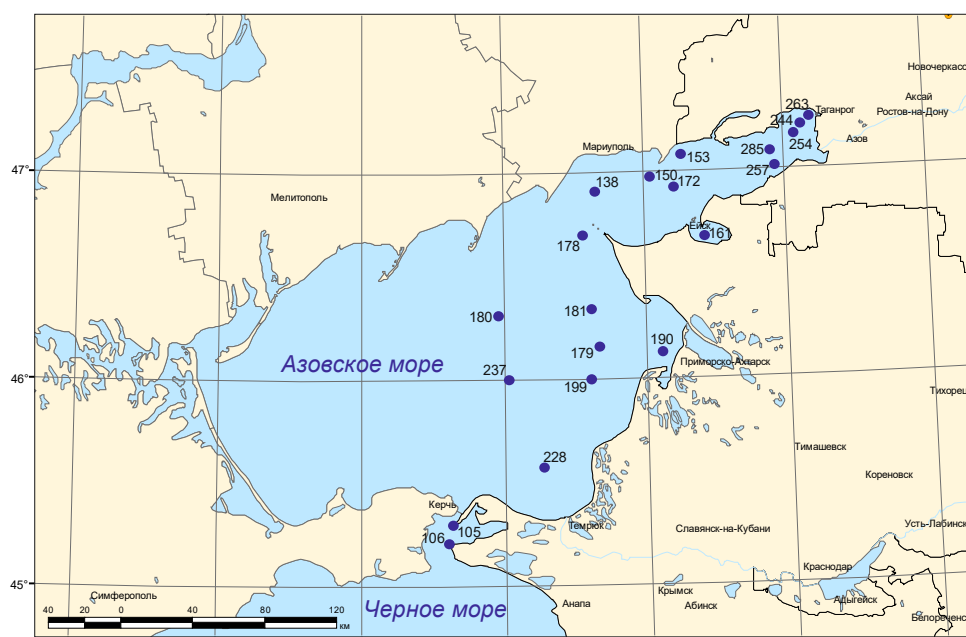


Рис. 1. Схема отбора проб воды и донных отложений в 2021–2023 гг.

(нумерация станций филиала «Азовморинформцентр» ФГБВУ «Центррегионводхоз»)

Fig. 1. Scheme of water and bottom sediment sampling in 2021–2023

(numbering of stations of “Azovmorinformcenter” branch of “Tsentrregionvodkhoz” federal state budgetary water management institution)

Коэффициенты накопления (K_n) тяжелых металлов донными отложениями рассчитывали по формуле (1):

$$K_n = 1000 \times C_{до} / C_v \quad (1),$$

где $C_{до}$ – концентрация металла в донных отложениях, мкг/г, C_v – концентрация металла в воде мкг/л.

Значения индексов насыщения вычислялись в расчетном коде по следующей формуле (2) [Porova, et al., 2023]:

$$ИН = \log PAI - \log K_p \quad (2),$$

где PAI – произведение активности ионов в растворе, K_p – константа растворимости минеральной фазы. Если значение $ИН > 0$, возможно выпадение минеральной фазы, если же $ИН < 0$ – образование минеральной фазы маловероятно, фаза должна растворяться.

Для моделирования геохимических процессов был использован расчетный код *PhreeqC* – средство геохимического моделирования, основанное на расчете термодинамических характеристик с учетом базы данных по значениям констант равновесия полуреакций и реакций. *PhreeqC* может быть использован для прогнозных и эпигнозных расчетов геохимической обстановки на локальном масштабе.

Результаты и их обсуждение

В водных объектах тяжелые металлы могут находиться в подвижной и неподвижной, фиксированной формах, схематически отображенных на рис. 2.

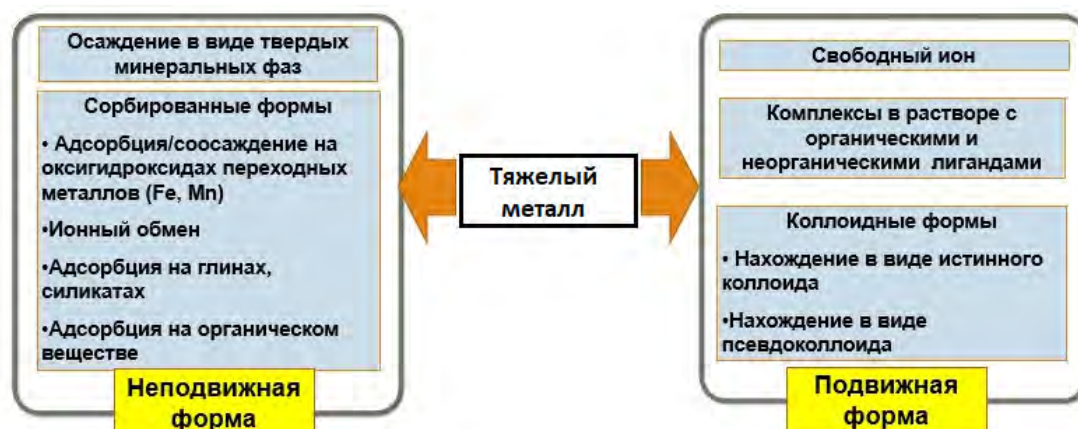


Рис. 2. Схема нахождения в водной системе тяжелых металлов

Fig. 2. Scheme of heavy metals in the water system

Ключевую роль в поведении микроэлементов в водной среде и донных отложениях, в процессах их осаждения и накопления, оказывают окислительно-восстановительный потенциал (Eh) и показатель кислотности (pH). Влияние этих параметров на миграцию тяжелых металлов в водной среде проявляется в контроле осаждения металлов, коагуляции коллоидных частиц и общей подвижности микроэлементов. В течение года, при повышении значений pH с 7,3 (весной) до 8,1 (осенью), растворенные катионные формы металлов могут переходить в нерастворимые, сорбироваться взвешенным веществом и отлагаться в донных отложениях [Папина, 2001; Давыдова и др., 2016].

Наиболее значимым, активно взаимодействующим с поровыми и придонными водами, является верхний слой донных отложений (до 10 см). В зависимости от гидрологических процессов в нем могут доминировать либо окислительные ($Eh > 0$), либо восстановительные ($Eh < 0$) условия, что определяет, в каких формах находятся тяжелые металлы [Давыдова и др., 2016].

В Азовском море в летний период значение водородного показателя в поверхностном слое воды изменяется от 6,2 до 8,5 (в среднем составило 8,1). Наибольшие показатели pH наблюдались в Таганрогском заливе, где выделялись участки с высокими значениями (9,0–9,2). Области с более низкой кислотностью приурочены к центральной, глубоководной части моря, где водородный показатель достигал значения 6,4. Распределение pH в придонном слое воды в целом повторяло картину, наблюдаемую в поверхностном слое [Михайленко и др., 2018].

Окислительно-восстановительный потенциал в летний сезон в поверхностном слое воды Азовского моря варьировался от +0,074 до +0,200 В, а среднее значение составило +0,121 В. В Таганрогском заливе высокие значения Eh были характерны для устья р. Дон и района г. Ейска. В центральной части моря зафиксирована зона с максимальным Eh (+0,200 В), а в восточной части – область с более низкими значениями (+0,074 – +0,084 В). В придонном слое Eh изменялся в пределах от +0,092 до +0,200 В. Осенью в поверхностном и придонном слоях показатель Eh колебался от +0,060 до +0,251 В [Михайленко и др., 2018].

В зимний период в воде Азовского моря содержание кислорода высоко (8–12 мг/л), а ветровое и конвективное перемешивание определяют в это время года полную кислородную гомогенность всей водной толщи. В Азовском море, где штиль быстро может



смениться штормовой погодой, зоны гипоксии возникают и исчезают столь же стремительно [Боровская и др., 2009]. Из-за этой динамики эпизоды дефицита кислорода в придонных водах часто не регистрируются во время экспедиций. Однако, согласно многолетним данным [Михайленко и др., 2018], почти каждый год наблюдается падение концентрации кислорода в придонном слое до 2–3 мг/л. В частности, в глубоководных районах зафиксировано уменьшение содержания кислорода до 6,9 мл/л. Концентрация в придонном слое колебалась от 4,2 до 7,6 мл/л, в среднем составляя 6,3 мл/л.

Среднее содержание кислорода в поверхностном слое воды Азовского моря за период 2010–2018 гг. приведено в табл.1.

Таблица 1
Table 1

Среднее содержание кислорода в воде Азовского моря в 2010–2018 гг.
Average oxygen content in the Azov Sea water in 2010-2018

О ₂ , мг/л, поверхностный слой воды							
Т. набл.	Собственно море			Т. набл.	Таганрогский залив		
	апрель	июнь	сентябрь		апрель	июнь	сентябрь
105	9,1	9,8	9,0	138	9,5	8,4	9,0
106	9,1	10,1	9,3	150	9,8	8,5	8,8
178	11,8	8,0	8,7	153	11,3	11,6	11,5
179	10,2	8,9	8,8	161	11,4	9,4	10,7
180	8,7	8,9	8,7	172	11,3	9,5	8,9
181	8,6	8,4	11,4	244	12,7	11,2	10,8
190	11,4	9,4	10,3	254	8,3	9,0	10,0
199	9,1	9,6	9,1	257	11,9	11,0	10,2
228	7,2	10,5	10,6	263	12,3	11,5	11,0
237	8,8	9,0	8,7	285	10,8	12,0	10,1

Одной из ключевых детерминант, определяющих способность донных отложений накапливать и удерживать микроэлементы, является их гранулометрический состав. Гранулометрический состав донных отложений Азовского моря показан на рис. 3. Данные о концентрации тяжелых металлов в воде Таганрогского залива и собственно моря приведены в табл. 2.

Таблица 2
Table 2

Среднее содержание тяжелых металлов в воде Азовского моря в 2021–2023 гг.
Content of heavy metals in the Azov Sea water in 2021–2023

Т. набл. л.	Тяжелые металлы							
	в донных отложениях, мкг/г				в воде, мкг/л			
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd
Собственно море								
105	19,0	22,0	4,0	0,6	12,0	42,0	20,0	1,2
106	30,0	26,0	4,0	1,1	11,0	30,0	21,0	1,0
178	1,0	42,0	0,3	0,2	4,0	47,0	21,0	1,5
179	2,0	12,0	0,3	0,1	7,0	23,0	25,0	1,0
180	2,0	13,0	1,1	0,1	3,3	5,5	1,6	0,1
181	5,0	54,0	4,1	0,2	13,0	40,0	32,0	1,4
190	9,0	19,0	3,0	0,4	11,0	39,0	6,0	1,1
199	11,0	21,0	3,0	0,2	9,0	31,0	12,0	0,9
228	8,9	20,0	7,7	0,1	11,0	8,2,0	4,2	0,1
237	36,0	20,0	1,6	0,3	4,0	18,0	2,0	0,3

Окончание таблицы 2
End of the table 2

Таганрогский залив								
138	15,0	19,0	2,4	0,1	3,2	30,0	0,2	0,15
150	3,9	5,8	4,9	0,1	1,0	47,0	2,0	0,11
153	2,1	3,8	2,8	0,1	3,6	27,0	1,2	0,14
161	19,0	93,0	27,0	0,2	4,1	5,1	1,6	0,21
172	40,0	30,0	88,0	0,2	3,6	14,0	2,5	0,11
244	30,0	23,0	15,0	0,2	7,1	15,0	1,4	0,13
254	20,0	40,0	12,0	0,3	3,8	26,0	0,2	0,11
257	3,9	80,0	9,4	0,1	4,9	28,0	0,2	0,13
263	5,0	54,0	4,1	0,2	9,0	38,0	4,1	0,15
285	17,0	32,0	12,0	0,1	6,7	21,0	3,2	0,16
ПДК	36,0 ^{a)}	140,0	85,0	0,8	5,0 ^{b)}	50,0	10,0	10,0

^{a)} [Warmer, van Dokkum, 2002]

^{b)} Приказ Министерства сельского хозяйства России от 13 декабря 2016 г. № 552 [Об утверждении..., 2016].

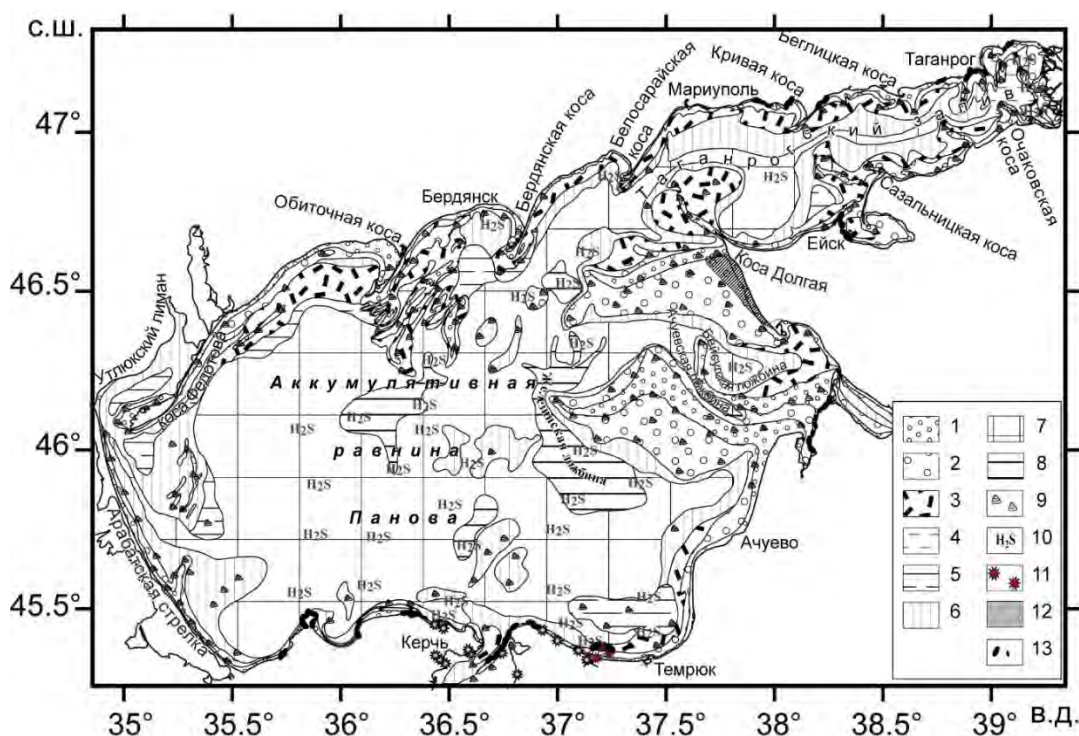


Рис. 3. Карта донных осадков Азовского моря [Экологический атлас ..., 2011]:
1 – Песок средне-мелкозернистый с ракушей (фракция 1–0,1 мм > 70 %); 2 – Песок алевритово-илистый (фракция 1–0,1 мм – 50–70 %); 3 – Смешанный тип осадка (алевритово-илисто-песчаный); 4 – Алеврит (фракция 0,1–0,01 мм > 70 %); 5 – Илистый алеврит (фракция 0,1–0,01 мм – 50–70 %); 6 – Илы с примесью < 0,01 > 50–70 %; 7 – Глинистый ил (фракция < 0,01 > 70 %); 8 – Глинистый ил (фракция < 0,01 > 85 %); 9 – Ракуша и ракушечный детрит; 10 – Сероводородное заражение; 11 – Грязевые вулканы; 12 – Бенч; 13 – Галька, гравий

Fig. 3. The map of bottom sediments in the Azov sea [Ecological Atlas ..., 2011]:
1 – Medium-to-fine-grained sand with shells (fraction 1–0.1 mm > 70 %); 2 – Silty aleurite sand (fraction 1–0.1 mm – 50–70 %); 3 – Mixed type of sediment (aleurite, silt and sand); 4 – Aleurite (fraction 0.1–0.01 mm > 70 %); 5 – Silty aleurite (fraction of 0.1–0.01 mm – 50–70 %); 6 – Silts with an admixture of < 0.01 > 50–70 %; 7 – Clayey silt (fraction less than 0.01 > 70 %); 8 – Clayey silt (fraction less than 0.01 > 85 %); 9 – Shells and shelly detritus; 10 – Hydrogen sulfide contamination; 11 – Mud volcanoes; 12 – Bench; 13 – Pebbles, gravel



Превышения нормативных значений наблюдаются по загрязнению свинцом донных отложений (т.н. 172) и меди и свинцу в воде собственно моря и Таганрогского залива.

В неподвижном, фиксированном состоянии металлы могут находиться в сорбированной форме и в форме твердой минеральной фазы как индивидуальной, так и в виде соосаждения. Таким образом, в данном случае «сорбированная форма» будет суммой истинно-сорбированных и осажденных минеральных форм. Оценить это возможно при помощи геохимического моделирования. Значения K_n для тяжелых металлов в Азовском море приведены в табл. 3.

Таблица 3
Table 3

Значения коэффициента накопления для тяжелых металлов в Азовском море
Accumulation factor values for heavy metals in the Sea of Azov

K_n				
Элемент Т. набл.	Cu	Zn	Pb	Cd
Собственно море				
105	1583,33	523,81	200,00	500,00
106	2727,27	866,67	190,48	1100,00
178	250,00	893,62	14,29	133,33
179	285,71	521,74	12,00	100,00
180	606,06	2363,64	687,50	1000,00
181	384,62	1350,00	128,13	142,86
190	818,18	487,18	500,00	363,64
199	1222,22	677,42	250,00	222,22
228	809,09	2439,02	1833,33	1000,00
237	9000,00	1111,11	800,00	1000,00
Таганрогский залив				
138	4687,50	633,33	12000,00	666,67
150	3900,00	123,40	2450,00	909,09
153	583,33	140,74	2333,33	714,29
161	4634,15	18235,29	16875,00	952,38
172	11111,11	2142,86	35200,00	1818,18
244	4225,35	1533,33	10714,29	1538,46
254	5263,16	1538,46	60000,00	2727,27
257	795,92	2857,14	47000,00	769,23
263	555,56	1421,05	1000,00	1333,33
285	2537,31	1523,81	3750,00	625,00

Полученные коэффициенты накопления свидетельствуют о высокой способности донных отложений концентрировать тяжелые металлы. На рис. 4 показаны распределения значений K_n меди, цинка, свинца и кадмия для собственно моря и Таганрогского пролива.

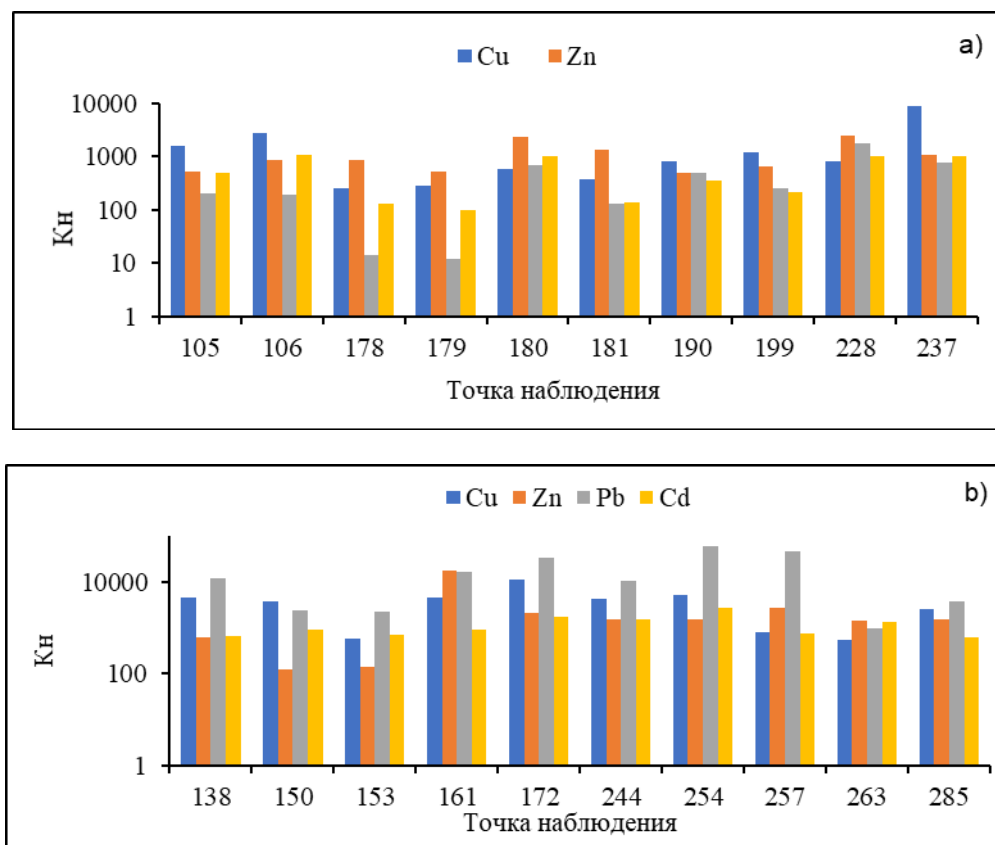


Рис. 4. Распределения значений коэффициента накопления тяжелых металлов для открытой части Азовского моря (а) и Таганрогского залива (б)
Fig. 4. Distributions of heavy metal accumulation factor values for the open part of the Sea of Azov (a) and Taganrog Bay (b)

В расчетах ниже использовались данные по составу морской воды, приведенному в табл. 4.

Таблица 4
Table 4

Состав моделируемой системы
Composition of the modeled system

Компонент	Моль/л
SO_4^{2-}	$9,67 \times 10^{-3}$
Br^-	$2,6 \times 10^{-4}$
Cl^-	$1,84 \times 10^{-1}$
Ca^{2+}	$4,29 \times 10^{-3}$
Mg^{2+}	$1,76 \times 10^{-2}$
K^+	$3,38 \times 10^{-3}$
Na^+	$1,52 \times 10^{-1}$
Cd^{2+}	$1,07 \times 10^{-8}$
Pb^{2+}	$9,65 \times 10^{-8}$
Zn^{2+}	$6,4 \times 10^{-7}$
Cu^{2+}	$1,9 \times 10^{-7}$
HCO_3^-	$2,77 \times 10^{-3}$
Температура	25 °C

Индексы насыщения твердых минеральных фаз тяжелых металлов, рассчитанные по (2), приведены в табл. 5. Были выбраны основные твердые минеральные фазы рассматриваемых металлов, чьи индексы насыщения максимальные.



Таблица 5
Table 5

Индексы насыщения твердых минеральных фаз тяжелых металлов
Saturation indices of solid mineral phases of heavy metals

Т _{набл}	месяц	pH	Eh, мВ	Индексы насыщения				
				Малахит	Смитсонит	Церуссит	Отавит	Cd(OH) ₂
				Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	ZnCO ₃	PbCO ₃	CdCO ₃	Cd(OH) ₂
собственно море – вода								
105	апрель	7,8	225	–3,92	–2,38	–0,19	–3,29	–8,63
106	апрель	7,8	225	–3,99	–2,52	–0,17	–3,37	–8,71
178	апрель	7,8	225	–4,87	–2,33	–0,17	–3,20	–8,54
179	апрель	7,8	225	–4,39	–2,64	–0,09	–3,37	–8,71
180	апрель	7,8	225	–5,04	–3,26	–1,28	–4,37	–9,71
181	апрель	7,8	225	–3,85	–2,40	0,02*	–3,23	–8,57
190	апрель	7,8	225	–3,99	–2,41	–0,71	–3,33	–8,67
199	апрель	7,8	225	–4,17	–2,51	–0,41	–3,42	–8,76
228	апрель	7,8	225	–3,99	–3,08	–0,86	–4,37	–9,71
237	апрель	7,8	225	–4,87	–2,74	–1,19	–3,90	–9,24
Таганрогский пролив – вода								
138	апрель	7,8	225	–5,07	–2,52	–2,19	–4,20	–9,54
150	апрель	7,8	225	–6,08	–2,33	–1,19	–4,33	–9,67
153	апрель	7,8	225	–4,96	–2,57	–1,41	–4,23	–9,57
161	апрель	7,8	225	–4,85	–3,29	–1,28	–4,05	–9,39
172	апрель	7,8	225	–4,96	–2,85	–1,09	–4,33	–9,67
244	апрель	7,8	225	–4,37	–2,82	–1,34	–4,26	–9,60
254	апрель	7,8	225	–4,92	–2,58	–2,19	–4,33	–9,67
257	апрель	7,8	225	–4,70	–2,55	–2,19	–4,26	–9,60
263	апрель	7,8	225	–4,17	–2,42	–0,88	–4,20	–9,54
285	апрель	7,8	225	–4,42	–2,68	–0,98	–4,17	–9,51
собственно море – донные отложения								
105	апрель	7,8	112	–3,52	–2,66	–0,89	–3,60	–8,93
106	апрель	7,8	112	–3,12	–2,58	–0,89	–3,33	–8,67
178	апрель	7,8	112	–6,08	–2,38	–2,01	–4,07	–9,41
179	апрель	7,8	112	–5,47	–2,92	–2,01	–4,37	–9,71
180	апрель	7,8	112	–5,47	–2,88	–1,45	–4,37	–9,71
181	апрель	7,8	112	–4,68	–2,27	–0,88	–4,07	–9,41
190	апрель	7,8	112	–4,17	–2,72	–1,01	–3,77	–9,11
199	апрель	7,8	112	–3,99	–2,68	–1,01	–4,07	–9,41
228	апрель	7,8	112	–4,18	–2,70	–0,60	–4,37	–9,71
237	апрель	7,8	112	–2,96	–2,70	–1,28	–3,90	–9,24
Таганрогский пролив – донные отложения								
138	апрель	7,8	112	–3,72	–2,72	–1,11	–4,37	–9,71
150	апрель	7,8	112	–4,89	–3,24	–0,80	–4,37	–9,71
153	апрель	7,8	112	–5,43	–3,42	–1,04	–4,37	–9,71
161	апрель	7,8	112	–3,52	–2,03	–0,06	–4,07	–9,41
172	апрель	7,8	112	–2,87	–2,52	0,46*	–4,07	–9,41
244	апрель	7,8	112	–3,12	–2,64	–0,31	–4,07	–9,41
254	апрель	7,8	112	–3,47	–2,40	–0,41	–3,90	–9,24
257	апрель	7,8	112	–4,89	–2,10	–0,52	–4,37	–9,71
263	апрель	7,8	112	–4,68	–2,27	–0,88	–4,07	–9,41
285	апрель	7,8	112	–3,62	–2,49	–0,41	–4,37	–9,71

*Примечание – ячейки, где вероятно образование соответствующей твердой минеральной фазы.

Диаграммы Пурбэ характеризуют фазовый состав или поля устойчивости минералов и концентрации растворенных соединений в определенных окислительно-восстановительных условиях [Гаррелс, Крайст, 1968]. Для рассматриваемых металлов диаграммы Пурбэ были построены с помощью расчетного кода *Spana* [Chemical Equilibrium Diagrams] (рис. 5). Желтая зона на диаграммах соответствует значениям уровней Eh и pH для Азовского моря.

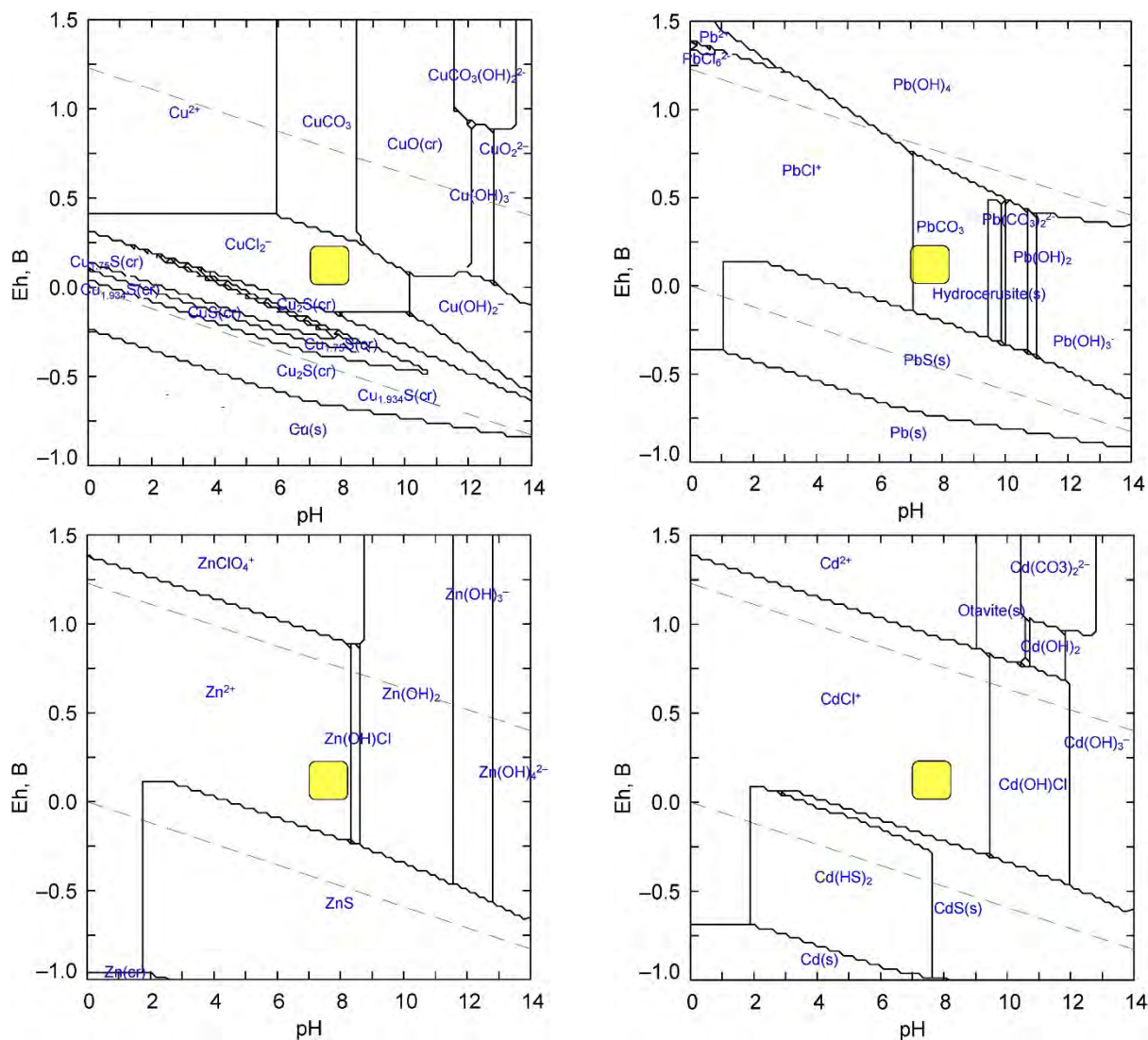


Рис. 5. Диаграммы Пурбе для рассмотренных тяжелых металлов в Азовском море
Fig. 5. Pourbaix diagrams for the considered heavy metals in the Sea of Azov

В табл. 6 приведено распределение основных форм тяжелых металлов для разных условий. В расчетах ниже использовались данные о составе морской воды (см. табл. 4), концентрации металлов (см. табл. 2), также учитывалось содержание кислорода.

Из табл. 6 видно, что основные формы для кадмия и меди – хлоридные комплексы, для свинца – карбонатный и хлоридный комплексы, для цинка – свободный ион. Доминирующая степень окисления меди +2.

Результаты исследования показывают, что индексы насыщения практически всегда остаются отрицательными, это означает, что образование минеральных фаз не прогнозируется (кроме свинца). Таким образом, основным механизмом, регулирующим концентрацию металлов в водной фазе при ее контакте со взмученными донными



отложениями, является сорбция и, вероятно, биосорбция. Рассмотренные тяжелые металлы находятся в сорбированном состоянии, а не в форме минеральных фаз, следовательно, при взмучивании металлы повторно осадут, что не должно увеличить экологические риски в этой области.

Таблица 6
Table 6

Распределение основных форм тяжелых металлов в Азовском море для разных условий
Distribution of the main forms of heavy metals in the Sea of Azov for different conditions

июнь соленость 12 ‰	Т. н. 263		Cd				Cu		
		форма	CdCl^+	CdCl_2	Cd^{+2}	CdCl_3^-	CuCl_3^{-2}	CuCl_2^-	CuCO_3
		концентрация, моль/л	9,20E-10	3,60E-10	3,57E-11	1,40E-11	7,75E-08	3,44E-08	2,42E-08
		%	68,97	27,00	2,68	1,05	54,74	24,32	17,08
июнь соленость 17,5 ‰	Т. н. 237		Cd				Cu		
		форма	CdCl^+	CdCl_2	Cd^{+2}	CdCl_3^-	CuCl_2	CuCl_4^{-2}	CuCl_3^{-2}
		концентрация, моль/л	1,84E-09	7,21E-10	7,14E-11	2,81E-11	5,88E-12	6,76E-18	3,45E-08
		%	68,94	27,00	2,68	1,05	0,01	0,00	54,73
июнь соленость 12 ‰	Т. н. 263		Pb				Zn		
		форма	PbCO_3	PbCl^+	Pb^{+2}	PbOH^+	Zn^{+2}	ZnSO_4	Zn(OH)Cl
		концентрация, моль/л	1,18E-08	3,14E-09	2,33E-09	1,14E-09	4,51E-07	4,14E-08	3,40E-08
		%	59,78	15,89	11,79	5,77	77,63	7,12	5,85
июнь соленость 17,5 ‰	Т. н. 237		Pb				Zn		
		форма	PbCO_3	PbCl^+	Pb^{+2}	PbOH^+	Zn^{+2}	ZnSO_4	Zn(OH)Cl
		концентрация, моль/л	5,77E-09	1,53E-09	1,14E-09	5,56E-10	2,14E-07	1,96E-08	1,61E-08
		%	59,76	15,88	11,79	5,76	77,62	7,12	5,84

Заключение

В ходе работы проведен анализ химического поведения ряда тяжелых металлов – свинца, кадмия, меди и цинка – в условиях контакта вод открытой части Азовского моря и Таганрогского залива со взвешенным веществом и донными отложениями.

Результаты оценки загрязнения тяжелыми металлами Азовского моря указывают на определенную степень потенциального экологического риска. При этом необходимо отметить относительно невысокую эффективность осаждения свинца и меди, так как водная фаза, вследствие перемешивания и малой глубины, постоянно находится в аэробных условиях, что способствует биodeградации органического вещества – коллектора тяжелых металлов.

Проведенное моделирование показало, что образования твердых минеральных фаз рассмотренных тяжелых металлов не прогнозируется, а, следовательно, основным механизмом фиксирования донными отложениями металлов следует считать сорбцию. Полученные коэффициенты накопления свидетельствуют о высокой способности донных отложений концентрировать тяжелые металлы в Азовском море. Данный показатель можно использовать для оценки поведения микроэлементов в водных объектах.

Результаты исследования химического поведения тяжелых металлов в условиях водоемов при реализации соответствующих административных мер по управлению сбросами важны для контроля загрязнения водных экосистем.

Авторы благодарны филиалу «Азовморинформцентр» ФГБВУ «Центррегионводхоз» за предоставленные данные.

Список источников

Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: приказ Министерства сельского хозяйства России № 552 от 13.12.2016 г.. URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201701160006> (дата обращения: 28.12.2024).

Экологический атлас Азовского моря. 2011. Под ред. Г.Г. Матишова. Ростов-на-Дону, ЮНЦ РАН, 328 с.
Chemical Equilibrium Diagrams. Electronic resource. URL: <https://sites.google.com/site/chemdiagr/> (date of access: 20.12.2024)

Список литературы

- Болдырев К.А., Кузьмин В.В., Куранов Н.П. 2016. Методика расчета выхода тяжелых металлов из слоя донных отложений водоемов. Водоснабжение и санитарная техника, 6: 43–48.
- Болдырев К.А., Уткин С.С., Казаков С.В. 2017. Особенности прогнозирования распределения металлов между водной фазой и донными отложениями (на примере радионуклидов стронция и цезия). Водоснабжение и санитарная техника, 3: 27–32.
- Боровская Р.В., Ломакин П.Д., Панов Б.Н., Спиридонова Е.О. 2009. Выявление признаков придонной гипоксии в Азовском море и Керченском проливе на базе контактных и спутниковых данных. Геология и полезные ископаемые Мирового океана, 4: 71–78.
- Буфетова М.В. 2015. Загрязнение вод Азовского моря тяжелыми металлами. Юг России: экология, развитие, 10(3): 112–120.
- Буфетова М.В. 2018. Оценка потоков тяжелых металлов (Pb, Cd) в абиотических компонентах экосистемы Азовского моря. Проблемы региональной экологии, 4: 70–73. <https://doi.org/10.24411/1728-323X-2018-14070>
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. 1968. Растворы, минералы, равновесия. М., МИР, 368 с.
- Давыдова О.А., Коровина Е.В., Ваганова Е.С., Гусева И.Т., Красун Б.А., Исаева М.А., Марцева Т.Ю., Мулюкова В.В., Климов Е.С., Бузаева М.В. 2016. Физико-химические аспекты миграционных процессов тяжелых металлов в природных водных системах. Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия, 8(2): 40–50. <https://doi.org/10.14529/chem160205>
- Липатникова О.А. 2011. Экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование форм нахождения микроэлементов в донных отложениях Иваньковского водохранилища. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Москва, 25 с.
- Михайленко А.В., Федоров Ю.А., Доценко И.В. 2018. Тяжелые металлы в компонентах ландшафта Азовского моря. Таганрог, Южный федеральный университет, 214 с.
- Михеева Т.Н., Шайдулина Г.Ф., Кутлиахметов А.Н., Сафарова В.И., Кудашева Ф.Х., Курбангалиев В.С. 2012. Количественная и качественная оценка роли донных отложений в процессах формирования состава контактирующих с ними водных масс. Георесурсы, 8(50): 51–56.
- Папина Т.С. 2001. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряд: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем. Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы, 62: 1–58.
- Пивоваров С.А. 2003. Физико-химическое моделирование поведения тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd) в природных водах: комплексы в растворе, адсорбция, ионный обмен, транспортные явления. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва, 22 с.
- Решетняк О.С., Закруткин В.Е. 2016. Донные отложения как источник вторичного загрязнения речных вод металлами (по данным лабораторного эксперимента). Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки, 4(192): 102–109.
- Соколова О.В. 2008. Экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование миграции тяжелых металлов в системе «вода – донные отложения» в зоне антропогенного воздействия. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Москва, 23 с.
- Соколова О.В., Шестакова Т.В., Гринчук Д.В., Шваров Ю.В. 2006. Термодинамическое моделирование форм нахождения тяжелых металлов в системе «вода – донные отложения» при автотранспортном загрязнении. Вестник Московского университета. Серия 4. Геология, 3: 36–45.



- Федоров Ю.А., Доценко И.В., Михайленко А.В. 2015. Поведение тяжелых металлов в воде Азовского моря во время ветровой активности. Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки, 3(187): 108–112.
- Экосистемные исследования Азовского моря и побережья. 2002. Отв. ред. Матишов Г.Г. Апатиты, КНЦ РАН, 447 с.
- Mueller B., Duffek A. 2001. Similar Adsorption Parameters for Trace Metals with Different Aquatic Particles. Aquatic Geochemistry, 7: 107–126. <https://doi.org/10.1023/A:1017598400001>.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. 2013. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3-a Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. US geological survey techniques and methods, 6 (A43): 497.
- Popova N., Artemiev G., Zinivovskaia I., Yushin N., Demina L., Boldyrev K., Sobolev D., Safonov A. 2023. Biogeochemical Permeable Barrier Based on Zeolite and Expanded Clay for Immobilization of Metals in Groundwater. Hydrology, 10(1): 1–10. <https://doi.org/10.3390/hydrology10010004>.
- Warmer H., van Dokkum R. 2002. Water Pollution Control in the Netherlands. Policy and Practice 2001, RIZA Report 2002.009, Lelystad: 77 p.

References

- Boldyrev K.A., Kuz'min V.V., Kuranov N.P. 2016. The Method of Calculating Heavy Metal Release from the Layer of Water Body Bottom Deposits. Water supply and sanitary technique, 6: 43–48 (in Russian).
- Boldyrev K.A., Utkin S.S., Kazakov S.V. 2017. Specificities of Predicting Metal Distribution Between Aqueous Phase and Bottom Sediments (by the Example of Strontium and Cesium Radionuclides). Water supply and sanitary technique, 3: 27–32 (in Russian).
- Borovskaya R.V., Lomakin P.D., Panov B.N., Spiridonova E.O. 2009. Vyyavlenie priznakov pridonnoy gipoksii v Azovskom more i Kerchenskom prolive na baze kontaktnykh i sputnikovyykh dannykh [Detection of Benthic Hypoxia in the Sea of Azov and Kerch Strait Based on Contact and Satellite Data]. Geologiya i poleznye iskopaemye Mirovogo okeana, 4: 71–78.
- Bufetova M.V. 2015. Pollution of Sea of Azov with Heavy Metals. South of Russia: ecology, development, 10(3): 112–120 (in Russian).
- Bufetova M.V. 2018. Estimation of Heavy Metal Fluxes (Pb, Cd) in the Abiotic Components of the Azov Sea Ecosystem. Regional Environmental Issues, 4: 70–73 (in Russian). <https://doi.org/10.24411/1728-323X-2018-14070>
- Garrels R.M., Krajbort Ch.L. 1968. Rastvory, mineraly, ravновесiya [Solutions, minerals, equilibria]. Moscow, Publ. MIR, 368 p.
- Davydova O.A., Korovina E.V., Vaganova E.S., Guseva I.T., Krasun B.A., Isaeva M.A., Marceva T.Yu., Mulyukova V.V., Klimov E.S., Buzaeva M.V. 2016. Physical-Chemistry Aspects of Migratory Processes of Heavy Metals in Natural Aqueous Systems. Bulletin of the South Ural State University. Series «Chemistry», 8(2): 40–50 (in Russian). <https://doi.org/10.14529/chem160205>
- Lipatnikova O.A. 2011. Eksperimental'noe issledovanie i termodinamicheskoe modelirovanie form nahozhdeniya mikroelementov v donnykh otlozheniyakh Ivan'kovskogo vodohranilishcha [Experimental Study and Thermodynamic Modeling of Trace Elements Forms in Bottom Sediments of Ivankovskoye Reservoir]. Abstract dis. ... cand. geol.-min. sciences. Moscow, 25 p.
- Mihailenko A.V., Fedorov Yu.A., Docenko I.V. 2018. Tyazhelye metally v komponentakh landshafta Azovskogo moraya [Heavy Metals in Landscape Components of the Azov Sea]. Taganrog, Publ. Yuzhnyy federalnyy universitet, 214 p.
- Miheeveva T.N., Shaydulina G.F., Kutliahmetov A.N., Safarova V.I., Kudasheva F.H., Kurbangaliev V.S. 2012. Qualitative and Quantitative Evaluation of the Bottom Sediments Role in the Formation of Water Masses Composition Contacting with Them. Georesources, 8(50): 51–56 (in Russian).
- Papina T.S. 2001. Transport and Peculiarities of Heavy Metals Distribution in the Row: Water – Suspended Substance – River Ecosystems Sludge. Ekologiya. Seriya analiticheskikh obzorov mirovoy literatury, 62: 1–58 (in Russian).
- Pivovarov S.A. 2003. Fiziko-himicheskoe modelirovanie povedeniya tyazhelykh metallov (Cu, Zn, Cd) v prirodnykh vodakh: komplekсы v rastvore, adsorbtsiya, ionnyy obmen, transportnye yavleniya [Physicochemical Modeling of the Behavior of Heavy Metals (Cu, Zn, Cd) in Natural Waters: Complexes in Solution, Adsorption, Ion Exchange, Transport Phenomena]. Abstract. dis. ... cand. chem. sciences. Moscow, 22 p.

- Reshetnyak O.S., Zakrutkin V.E. 2016. Bottom Sediments as a Source of Secondary Water Pollution by Metals (According to the Laboratory Experiment). Bulletin of Higher Education Institutes. North Caucasus Region. Natural Sciences, 4: 102–110.
- Sokolova O.V. 2008. Eksperimental'noe issledovanie i termodinamicheskoe modelirovanie migratsii tyazhelykh metallov v sisteme «voda – donnye otlozheniya» v zone antropogennogo vozdeystviya [Experimental Study and Thermodynamic Modeling of Heavy Metals Migration in the System “Water – Bottom Sediments” in the Zone of Anthropogenic Impact]. Abstract dis. ... cand. techn. sciences. Moscow, 23 p.
- Sokolova O.V., Shestakova T.V., Grinchuk D.V., Shvarov Yu.V. 2006. Termodinamicheskoe modelirovanie form nahozhdeniya tyazhelykh metallov v sisteme «voda – donnye otlozheniya» pri avtotransportnom zagryaznenii [Thermodynamic Modeling of Heavy Metals Forms in the System “Water - Bottom Sediments” at Motor Transport Pollution]. Vestnik Moskovskogo universiteta. Seria 4. Geologiya, 3: 36–45.
- Fedorov Yu.A., Dotsenko I.V., Mihailenko A.V. 2015. The Behaviour of Heavy Metals in Water of the Sea of Azov During a Wind-Driven Activity. Bulletin of Higher Education Institutes. North Caucasus Region. Natural Sciences, 3(187): 108–112 (in Russian).
- Ecosystem Investigations of the Sea of Azov and Its Coastal Zone. 2002. Ed. by Matishov G.G. Apatity, Publ. KNC RAN, 447 p. (in Russian).
- Mueller B., Duffek A. 2001. Similar Adsorption Parameters for Trace Metals with Different Aquatic Particles. Aquatic Geochemistry, 7: 107–126. <https://doi.org/10.1023/A:1017598400001>.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. 2013. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3-a Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. US geological survey techniques and methods, 6 (A43): 497.
- Popova N., Artemiev G., Ziniovskaya I., Yushin N., Demina L., Boldyrev K., Sobolev D., Safonov A. 2023. Biogeochemical Permeable Barrier Based on Zeolite and Expanded Clay for Immobilization of Metals in Groundwater. Hydrology, 10(1): 1–10. <https://doi.org/10.3390/hydrology10010004>.
- Warmer H., van Dokkum R. 2002. Water Pollution Control in the Netherlands. Policy and Practice 2001, RIZA Report 2002.009, Lelystad: 77 p.

*Поступила в редакцию 21.03.2025;
поступила после рецензирования 29.04.2025;
принята к публикации 23.05.2025*

*Received March 21, 2025;
Revised April 29, 2025;
Accepted May 23, 2025*

Конфликт интересов: о потенциальном конфликте интересов не сообщалось.

Conflict of interest: no potential conflict of interest related to this article was reported.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Буфетова Марина Васильевна, кандидат географических наук, доцент, доцент кафедры экологии и природопользования, Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе (МГРИ), г. Москва, Россия

Болдырев Кирилл Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, г. Москва, Россия

Соболев Денис Андреевич, техник, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, г. Москва, Россия

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Marina V. Bufetova, Candidate of Sciences in Geography, Associate Professor, Associate Professor at the Department of Ecology and Nature Management, Sergo Ordzhonikidze Russian State Geological Exploration University (MGRI), Moscow, Russia

Kirill A. Boldyrev, Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher, Institute for Problems of Safe Development of Nuclear Power Engineering, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Denis A. Sobolev, Technician, Institute for Problems of Safe Development of Nuclear Power Engineering, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia