

На правах рукописи

ФОКИН ДЕНИС ПЕТРОВИЧ

**ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ
ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ФИНСКОГО ЗАЛИВА БАЛТИЙСКОГО МОРЯ**

Специальность 25.00.36 – геоэкология (Науки о Земле)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата географических наук

Санкт-Петербург

2011

Работа выполнена на кафедре экологии Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский государственный гидрометеорологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Фрумин Григорий Тевелевич

Научный консультант: доктор геолого-минералогических наук
Рыбалко Александр Евменьевич

Официальные оппоненты: доктор географических наук
Субетто Дмитрий Александрович

кандидат географических наук
Степанова Елена Владимировна

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится 6 октября 2011 года в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.197.03 в Российском государственном гидрометеорологическом университете по адресу: 195196, Санкт-Петербург, пр. Металлистов, д.3, аудитория 102

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Российского государственного гидрометеорологического университета.

Автореферат разослан 1 сентября 2011г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук, профессор

Бескид П.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность диссертационного исследования. К основным проблемам загрязнения Балтийского моря, в частности восточной части Финского залива, относятся поступление загрязняющих веществ со стоками впадающих рек, развитие судоходства и строительство новых, в том числе, нефтяных терминалов на берегах залива, строительство намывных территорий. Это ведет к увеличению рисков возникновения аварийных ситуаций, связанных с разливами нефтепродуктов, поступлению в акваторию больших масс взвешенных веществ. Кроме того, загрязняющие компоненты могут поступать в залив через атмосферу с осадками (аэрогенное загрязнение), из донных осадков – путем «вторичного» загрязнения придонных вод. Негативные последствия загрязнения воды и донных отложений могут заключаться в нарушении экологического равновесия, приводящего к поражению внутренних органов и гибели живых организмов.

К приоритетным загрязняющим веществам относятся тяжелые металлы и нефтепродукты. Тяжелые металлы в природной среде, особенно в донных отложениях, находятся в непрерывном процессе миграции, которая может осуществляться как в механической форме (вместе со слагающими частями осадка), так и в растворенной и коллоидальной формах, причем при этом происходит непрерывный обмен между гидросферой и литосферой через одну из основных геохимических барьерных зон «дно-вода». Наибольший интерес представляют металлы, обладающие высокой биологической активностью и токсическими свойствами.

Донные отложения являются депонирующей средой и их химический состав отражает долгопериодные закономерности. В связи с этим исследование особенностей распределения тяжелых металлов и нефтепродуктов в донных осадках и придонных водах Финского залива является актуальной задачей, тем более в условиях увеличения антропогенной нагрузки на исследуемый объект.

Объект исследования – тяжелые металлы и нефтепродукты в донных отложениях восточной части Финского залива.

Предметом исследования является оценка загрязненности тяжелыми металлами и нефтепродуктами донных осадков, как депонирующей среды.

Цель диссертационного исследования - выявление особенностей распределения содержаний валовых форм тяжелых металлов, нефтепродуктов в донных отложениях и придонных водах восточной части Финского залива.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

- собрать, обобщить и проанализировать литературные данные о геоэкологической ситуации в восточной части Финского залива;
- провести полевые работы на акватории залива для получения рядов данных;
- выявить общие закономерности распределения металлов и нефтепродуктов в донных отложениях, а также в придонных и иловых водах;

- определить степень загрязненности исследуемых оболочек природной среды, в том числе и с помощью статистических методов обработки;
- определить факторы, влияющие на направленность геохимических процессов, происходящих на границе «дно - вода».

Защищаемые положения:

- Особенности распределения металлов и нефтепродуктов в донных отложениях восточной части Финского залива под влиянием различных абиотических факторов.
- Алгоритм статистической оценки содержания металлов в донных отложениях.
- Оценка степени изменения геоэкологической ситуации с помощью выявленных зависимостей и использования разработанных алгоритмов.

Научная новизна работы:

- разработан алгоритм статистической оценки содержания тяжелых металлов в донных отложениях восточной части Финского залива, который позволяет выявлять статистически значимые зависимости между содержанием металлов в донных осадках и кларками металлов в почве;
- установлено, что содержание четных химических элементов в донных отложениях исследованной территории выше, чем содержание нечетных химических элементов;
- создана база данных в виде комплекта цифровых карт для периода 2001-2009гг., что позволило выявить закономерности в распределении тяжелых металлов и нефтепродуктов в донных отложениях седиментационных бассейнов Финского залива при усилении влияния антропогенных факторов.

Теоретическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке алгоритма статистической оценки содержания металлов в донных осадках. Выявленные аналитические зависимости между содержанием тяжелых металлов в почвах и их кларками могут быть использованы для прогнозирования содержания в донных осадках тех металлов, для которых определения не проводились.

Практическая значимость. Выявленные особенности распределения и содержания тяжелых металлов в донных отложениях восточной части Финского залива важны для оценки степени изменения геоэкологической ситуации рассматриваемого региона. Данные исследования позволяют судить о состоянии донных отложений восточной части Финского залива. Материалы исследования могут быть использованы для последующего мониторинга донных отложений. Полученные данные важны для более точной интерпретации результатов мониторинга, а также для составления балансовых уравнений обмена веществ между гидросферой и литосферой.

Достоверность научных положений и выводов обусловлена критическим анализом большого количества литературных источников, аналитическими материалами, полученными на современном сертифицированном оборудовании и применением современных методов математико-статистической обработки данных.

Апробация работы. Результаты исследования докладывались и обсуждались: на итоговой сессии Ученого совета РГГМУ (г. Санкт-Петербург, 27 января 2009 г.), на VII и X Международных экологических форумах «День Балтийского моря» (г. Санкт-Петербург, 20-22 марта 2007 г., 17-19 марта 2009 г.), на XVIII Международной Научной Конференции по морской геологии «Геология морей и океанов» (г. Санкт-Петербург, 16–20 ноября 2009 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 работ, из них 2 – в журналах из перечня ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и списка литературы. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, включает 26 таблиц, 63 рисунка, 11 приложений. Список цитируемой литературы содержит 82 публикации, в том числе 3 иностранных.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, определены цель и задачи исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая значимость проведенного исследования.

В первой главе «**Физико-географическое описание Финского залива**» приводится физико-географическое описание и экологические особенности региона исследования.

Финский залив располагается в северо-восточной части Балтийского моря. На берегах залива находятся такие страны, как Россия, Финляндия и Эстония. Рельеф дна осложнен многочисленными островами и банками, а также глиновым уступом вендского возраста высотой до 60м, разделяющим зоны развития кристаллических пород и плитного чехла. Особенно неровный рельеф дна отмечается вблизи северного берега залива в районе Финских шхер. В южной части Финского залива дно залива осложнено формами ледникового рельефа. Здесь встречаются моренные гряды и холмы высотой до 20м. Минеральный состав коренных пород и четвертичных отложений оказывает существенное влияние на содержание различных тяжелых металлов в донных отложениях исследуемой территории.

Климат данного района относится к типу умеренного с избыточным увлажнением и является промежуточным между морским и континентальным. Общий характер циркуляционных процессов в атмосфере над северо-восточными районами Балтийского моря определяется влиянием переноса воздушных масс с Атлантического океана. Режим течений обусловлен водообменом Финского залива с Балтийским морем. Значительное влияние на течения оказывает сток воды с суши.

Освоение и развитие прилегающих территорий предполагает усиление нагрузки на окружающую среду, в частности на Финский залив. Наиболее развитыми отраслями экономики для Ленинградской области являются: промышленность, транспорт, сельское хозяйство, строительство. Влияние города Санкт-Петербурга на акваторию Финского залива заключается в

изменении очертания берегов залива и губ в него входящих, нарушении естественного водного режима водотоков, увеличении объема сточных вод.

Площадь залива составляет 29600 км², объем воды около 1100 км³. Наибольшие глубины отмечаются в западной и южной части залива (рисунок 1).

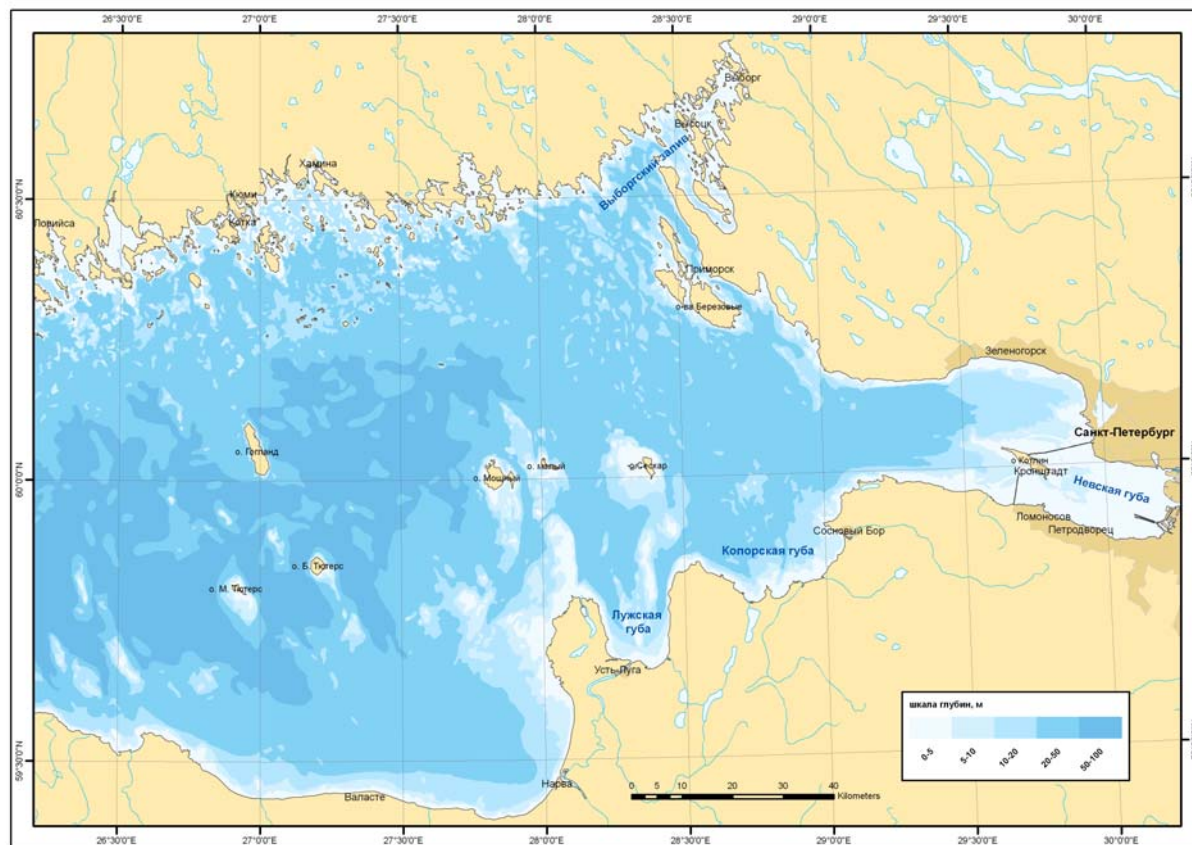


Рисунок 1. Физико-географическая карта восточной части Финского залива

Во второй главе «**Материалы и методы исследования**» рассмотрен комплекс методов полевых и аналитических исследований, использованных в работе для определения содержания и распределения тяжелых металлов в донных отложениях и придонных водах. Основу исследования составили данные государственного мониторинга ФГУНПП «Севморгео», полученные в результате отбора проб донных отложений, придонных вод и химико-аналитического определения содержаний в них химических элементов (ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, мышьяк, барий, свинец) и нефтепродуктов. Пробы отбирались в различных участках Финского залива, приуроченных к «седиментационным бассейнам», как особым зонам накопления голоценовых, в том числе и современных пелитовых осадков. На основе имеющейся информации расположения станций мониторинга на акватории залива были выделены три седиментационных бассейна: Шепелевский аккумулятивный район, Сескарский аккумулятивный район и Глубоководный аккумулятивный район, различающихся своими специфическими чертами гидролого-гидрохимического и гидробиологического

режимов. Всего было отобрано и проанализировано около 800 проб донных осадков и придонной воды. Содержание тяжелых металлов в пробах донных отложений было определено рентгеноспектральным методом с применением рентгеновского спектрометра СПАРК-1М, в придонной воде - с помощью полярографа АВС-1.1. Для измерения массовой концентрации нефтепродуктов в пробах придонной воды, а также нефтепродуктов в донных отложениях использовался анализатор жидкости «Флюорат-02-3М».

Для математико-статистической обработки данных были использованы пакет статистических программ Statistica 8, табличный процессор Microsoft Excel. Применение программного пакета ArcGIS 9.3 позволило решить задачи по графической визуализации пространственных данных, дальнейшего анализа и решения расчетных задач с использованием цифровой картографической информации.

В третьей главе **«Содержание тяжелых металлов в донных осадках восточной части Финского залива»** рассматривается вопрос распределения содержания тяжелых металлов в донных отложениях, приуроченных к зонам осадконакопления, в которых происходит аккумуляция взвешенных веществ, химических элементов, биогенного материала.

На выделенных станциях мониторинга за период 2001-2009 гг. в донных отложениях при определении гранулометрических типов осадка выявлено преобладание алеврито-пелитовой составляющей. Для этих станций, располагающихся, в основном, в открытой части залива, характерен одинаковый ход изменения тонкодисперсной фракции ($<0,005\text{мм}$) по годам. С 2001 года наблюдается постепенное увеличение данного показателя. В 2005-2006 гг. для большинства станций отмечены максимальные содержания. Далее происходит незначительное уменьшение пелитовой составляющей в пробах донных осадков.

Для выделенных трех аккумулятивных районов (Шепелевский, Сескарский, Глубоководный) были построены схемы и графики распределения тяжелых металлов (Pb, Zn, Cu) в донных отложениях. Распределение содержания меди в донных осадках сходно с распределением свинца. Повышенные значения относительно других станций наблюдений зафиксированы в донных отложениях Шепелевского плеса. Распределение цинка в донных отложениях по площади равномерное без выделения зон с отличающимися содержаниями металла. Это связано с геохимической подвижностью данного микроэлемента.

На основе вышеприведенных данных были определены количественные соотношения между среднемировыми кларками в почвах и содержанием металлов в донных отложениях восточной части Финского залива.

Математико-статистическая обработка результатов анализов включала вычисление статистических параметров содержания металлов в донных отложениях (среднее арифметическое, среднее квадратичное отклонение, доверительный интервал, коэффициент вариации CV, стандартная ошибка, критерий Фишера) [Фокин и др., 2010]. Кларки концентрации (КК) рассчитывались как отношение среднего содержания металла в донных

отложениях к условному мировому кларку почв [Фокин и др., 2010] (таблица 1). Кларки концентрации характеризуют местные геохимические особенности донных отложений. Аналогичный анализ был проведен для каждого из вышеуказанных аккумулятивных районов.

Таблица 1. Среднее содержание химических элементов в донных отложениях восточной части Финского залива и кларки металлов в почве (для всей обследованной территории)

Металл	Z _n	N	[Me], мг/кг	[кларк], мг/кг	CV	КК
Ванадий	23	229	90(86÷94)	100	0,38	0,90
Хром	24	229	99(95÷103)	150	0,36	0,66
Марганец	25	171	741(659÷823)	850	0,73	0,87
Железо	26	210	35034(32514÷37554)	38000	0,52	0,92
Кобальт	27	221	25(23÷27)	8	0,72	3,13
Никель	28	217	39(37÷41)	40	0,41	0,98
Медь	29	222	114(106÷122)	20	0,53	5,70
Цинк	30	227	162(152÷172)	50	0,50	3,24
Мышьяк	33	220	43(41÷45)	5,5	0,28	7,82
Стронций	38	183	180(168÷192)	300	0,44	0,60
Барий	56	120	769(703÷835)	500	0,46	1,54
Свинец	82	187	43(39÷47)	10	0,60	4,30

Примечание: Z_n – порядковый номер химического элемента в периодической системе элементов Д.И. Менделеева; N – количество анализов; [Me] – содержание химического элемента.

Результаты проведенных анализов позволили выявить статистически значимые зависимости между содержанием металлов в донных отложениях восточной части Финского залива и кларками металлов в почве (таблица 2 и рисунок 2).

Таблица 2. Количественные соотношения между содержанием металлов в донных отложениях восточной части Финского залива и кларками металлов в почве

Район	Модель	r	F _p /F _T
Шепелевский аккумулятивный район (модель I)	$\lg[\text{Me}] = 0,770 + 0,756 \cdot \lg[\text{кларк}]$	0,940	15,6
Сескарский аккумулятивный район (модель II)	$\lg[\text{Me}] = 0,727 + 0,790 \cdot \lg[\text{кларк}]$	0,944	16,8
Глубоководный аккумулятивный район (модель III)	$\lg[\text{Me}] = 0,686 + 0,831 \cdot \lg[\text{кларк}]$	0,916	10,8
Все районы (модель IV)	$\lg[\text{Me}] = 0,739 + 0,753 \cdot \lg[\text{кларк}]$	0,943	16,5

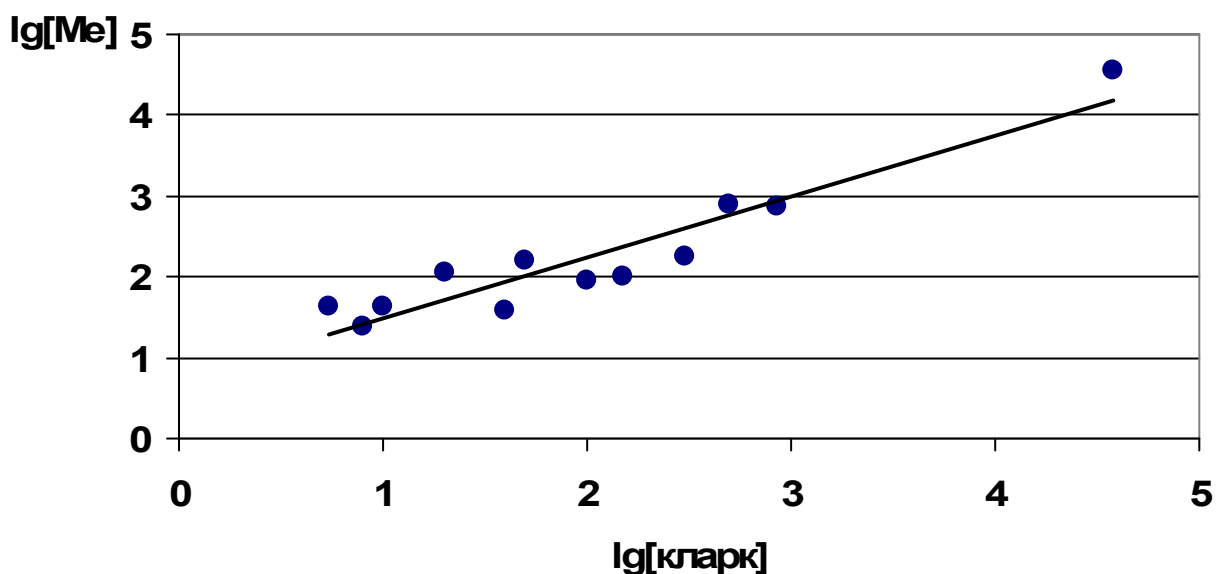


Рисунок 2. Зависимость содержания химических элементов в донных отложениях восточной части Финского залива от их кларков в почвах

Согласно шкале Чеддока, теснота связи между переменными [Me] и [кларк] весьма высокая, так как во всех рассмотренных случаях коэффициент корреляции $r > 0,9$. Более того, все модели адекватны ($F_p > F_T$) и могут быть использованы для предсказания содержания в донных отложениях тех металлов, данные для которых не были использованы при построении моделей, так как $F_p > 4F_T$. Так, в работах [Дрейпер, Смит, 1973; Ландау, 1981] отмечено, что статистически значимое уравнение может быть использовано для прогнозирования лишь в том случае, если величина его F-критерия будет

не менее чем в 4 раза превосходить табличное значение для уровня значимости 95%.

Для оценки точности прогнозирования была использована модель IV. В эту модель были подставлены кларки в почвах магния [Свидетельство..., 1975], кальция [Свидетельство..., 1975], рубидия [Свидетельство..., 1975], титана [Bowen, 1966], лития [Свидетельство..., 1975], ртути [Виноградов, 1957; Bowen, 1966], кадмия [Виноградов, 1957; Bowen, 1966], а также фосфора [Свидетельство..., 1975]. В результате были рассчитаны прогнозируемые величины содержания перечисленных химических элементов в донных отложениях восточной части Финского залива (таблица 3).

Таблица 3. Прогнозируемое и фактическое содержание валовых форм химических элементов в донных отложениях восточной части Финского залива

Химический элемент	Кларк, мг/кг	Содержание, мг/кг	
		Фактическое максимальное [Емельянов, 1997]	Прогнозируемое
Магний	11700	13800	6344
Кальций	20400	10800	9642
Титан	5000	4800	3344
Рубидий	85	308	156
Литий	20	54	52
Кадмий*	0,5	1,65	3,25
	0,06	1,65	0,66
Ртуть*	0,01	0,290	0,171
	0,03	0,290	0,391
Фосфор	746	800	798

Примечание: * среднее содержание в Невской губе [Опекунов и др., 1999].

Как следует из приведенных расчетов, прогнозируемые содержания магния, кальция, титана, рубидия, лития и фосфора не превышают максимальные величины, приводимые в работе [Емельянов, 1997].

Кроме того, в модель IV были подставлены величины кларков ртути в почве (0,01 мг/кг и 0,03 мг/кг) и были рассчитаны прогнозируемые содержания, оказавшиеся равными 0,171 мг/кг и 0,391 мг/кг. Среднее из этих величин 0,281 мг/кг не выходит за рамки доверительного интервала, рассчитанного нами по данным, приведенным в работе [Спиридонов, Рыбалко, 1999] - 0,368 (0,225÷0,527) мг/кг.

По данным работ [Виноградов, 1957; Кист, 1987] кларк кадмия в почвах 0,5 мг/кг. Подставляя эту величину в модель IV, прогнозируемое значение содержания кадмия в восточной части Финского залива, будет равно 3,25 мг/кг. По данным вышеприведенной работы [Спиридонов, Рыбалко, 1999] – 1,8(1,2÷2,4) мг/кг. По данным другой работы [Bowen, 1966] кларк кадмия в почвах 0,06 мг/кг. Подставляя эту величину в модель IV, прогнозируемое

значение содержания кадмия в восточной части Финского залива, будет равно 0,66 мг/кг. Среднее значение из двух прогнозируемых величин (3,3 мг/кг и 0,7 мг/кг) равно 1,66 мг/кг. Эта величина также не выходит за границы доверительного интервала, рассчитанного нами по данным работы [Спиридонов, Рыбалко, 1999] - 1,8(1,2÷2,4) мг/кг.

Таким образом, можно считать корректным использование математических моделей, связывающих содержание металлов в донных отложениях с кларками металлов в почве.

Для оценки уровня загрязненности донных отложений использовали суммарный показатель загрязненности Z_C , рассчитываемый по следующей формуле

$$Z_C = \sum([Me]/ОДК_0 - 1), \quad (1)$$

где $[Me]$ – средняя концентрация химического элемента, мг/кг; $ОДК_0$ – ориентировочно допустимая концентрация, ниже которой донные отложения рассматриваются как чистые, мг/кг [Нормы и критерии..., 1996].

Результаты расчетов по вышеприведенной формуле представлены в таблице 4.

Таблица 4. Среднее содержание металлов и сравнительная оценка уровней загрязненности донных отложений восточной части Финского залива

Металл	ОДК ₀ . мг/кг	Шепелевский аккумулятивный район, мг/кг	Сескарский аккумулятивный район, мг/кг	Глубоководный аккумулятивный район, мг/кг
Медь	35	125	101	109
Никель	35	46	42	42
Свинец	85	55	48	40
Цинк	140	184	196	180
Мышьяк	29	43	44	44
Хром	140	131	107	94
Кадмий	1,2	3,5*	3,1*	2,7*
Z_C		5,2	3,9	3,5

Примечание. * Данные прогноза.

Как следует из данных, приведенных в таблице 4, по уровням содержания тяжелых металлов донные отложения восточной части Финского залива ранжируются следующим образом:

Шепелевский аккумулятивный район ($Z_C = 5,2$) > Сескарский аккумулятивный район ($Z_C = 3,9$) > Глубоководный аккумулятивный район ($Z_C = 3,5$).

Таким образом, по мере удаления от Невской губы концентрации тяжелых металлов в донных отложениях уменьшаются.

Для выявления приоритетных металлов, в наибольшей степени загрязняющих донные отложения восточной части Финского залива, были рассчитаны отношения содержания металлов $[Me]$ к соответствующим

величинам их ОДК₀. К приоритетным были отнесены металлы, для которых $[Me]/ОДК_0 > 1$. Результаты проведенных расчетов иллюстрируются рисунками 3-5.

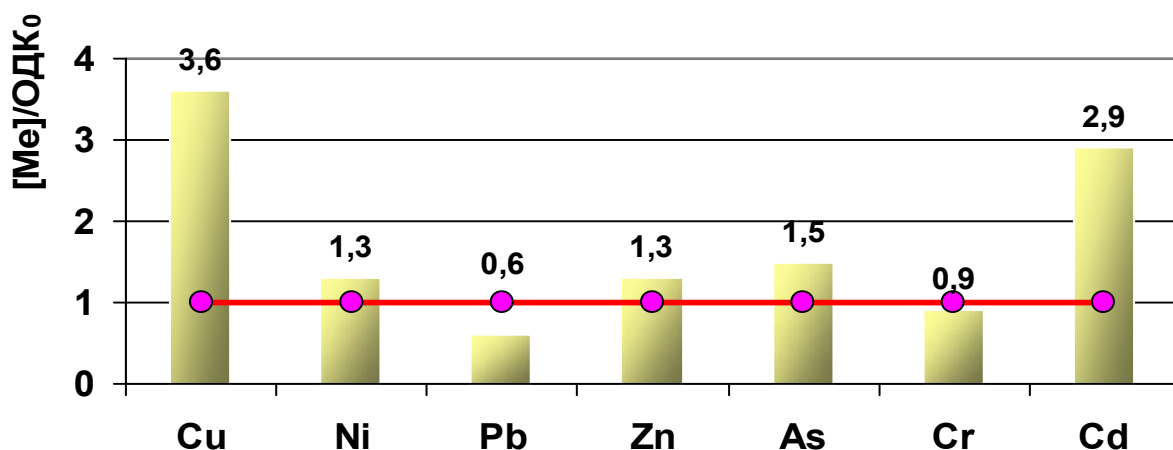


Рисунок 3. Относительное содержание металлов (в долях ОДК₀) в донных отложениях Шепелевского аккумулятивного района

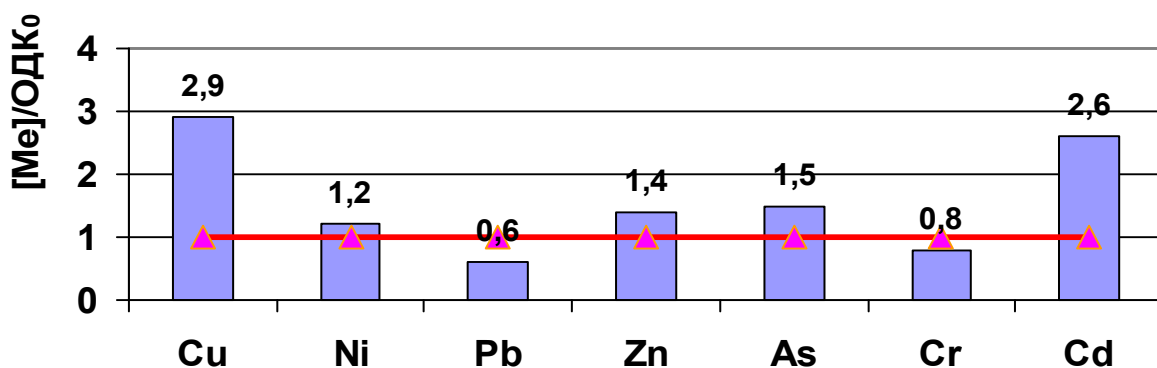


Рисунок 4. Относительное содержание металлов (в долях ОДК₀) в донных отложениях Сескарского аккумулятивного района

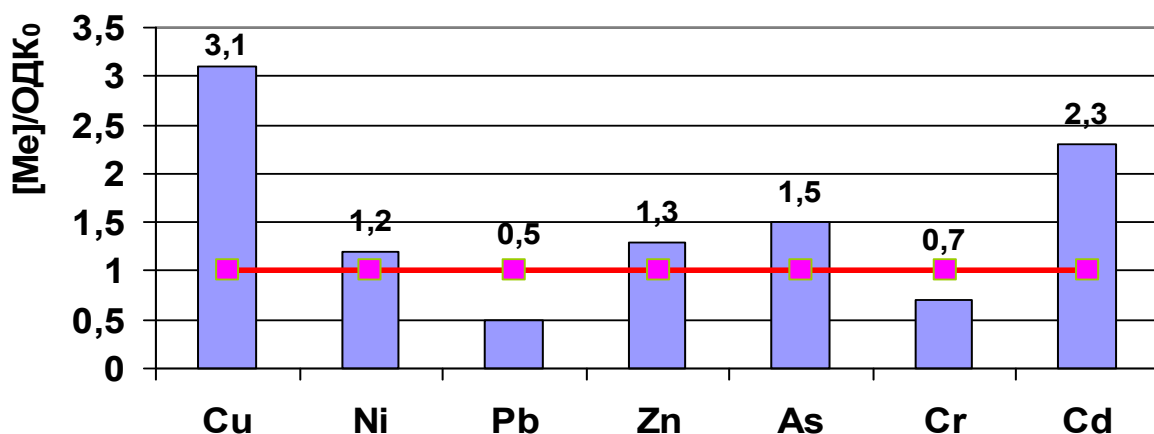


Рисунок 5. Относительное содержание металлов (в долях ОДК₀) в донных отложениях Глубоководного аккумулятивного района

Как следует из приведенных диаграмм, по уровням загрязненности донных отложений рассмотренные металлы ранжируются следующим образом.

Шепелевский аккумулятивный район:

медь > кадмий > мышьяк > цинк, никель > хром > свинец

Сескарский аккумулятивный район:

медь > кадмий > мышьяк > цинк > никель > хром > свинец

Глубоководный аккумулятивный район:

медь > кадмий > мышьяк > цинк, никель > хром > свинец

Таким образом, можно считать установленным, что в наибольшей степени донные отложения всех исследованных районов загрязнены медью, кадмием, мышьяком, цинком и никелем.

Дополнительный анализ первичных данных мониторинга показал отсутствие трендов повышения или понижения содержания вышерассмотренных металлов в донных отложениях за период 2001-2009 гг. для всех трех аккумулятивных районов. Только для меди зафиксирована незначительная динамика повышения содержания в донных отложениях Шепелевского, Сескарского и Глубоководного аккумулятивных районов.

Чтобы составить мнение о реальном распределении тяжелых металлов в донных отложениях Финского залива была предпринята попытка собрать воедино результаты анализов содержания тяжелых металлов в осадках исследованных районов. Результаты анализа представлены в таблице 5 и на рисунке 6.

Таблица 5. Содержание металлов в донных отложениях различных аккумулятивных районов восточной части Финского залива

Металл	Z _n	Аккумулятивный район		
		Шепелевский	Сескарский	Глубоководный
Ванадий	23	95(89,4÷100,6)	100,3(90,9÷109,7)	99,8(91,5÷108,1)
Хром	24	131,3(119,6÷143,0)	107,0(98,4÷115,6)	94,1(85,9÷102,3)
Марганец	25	765,6(618÷913,2)	2057(1222÷2892)	7741,5(1543÷13940)
Железо	26	43807 (38599÷49015)	39376 (31260÷47493)	41886 (34220÷49552)
Кобальт	27	25,6(21,9÷29,3)	27,1(21,7÷32,5)	33,3(25,8÷40,8)
Никель	28	46,2(42,6÷49,8)	41,8(38,6÷45,0)	41,7(37,5÷45,9)
Медь	29	125,3(105,2÷145,4)	100,8(75,4÷126,2)	108,9(85,1÷132,7)
Цинк	30	183,6(177÷190,2)	195,6(173,2÷218,0)	180,4(168,0÷192,8)

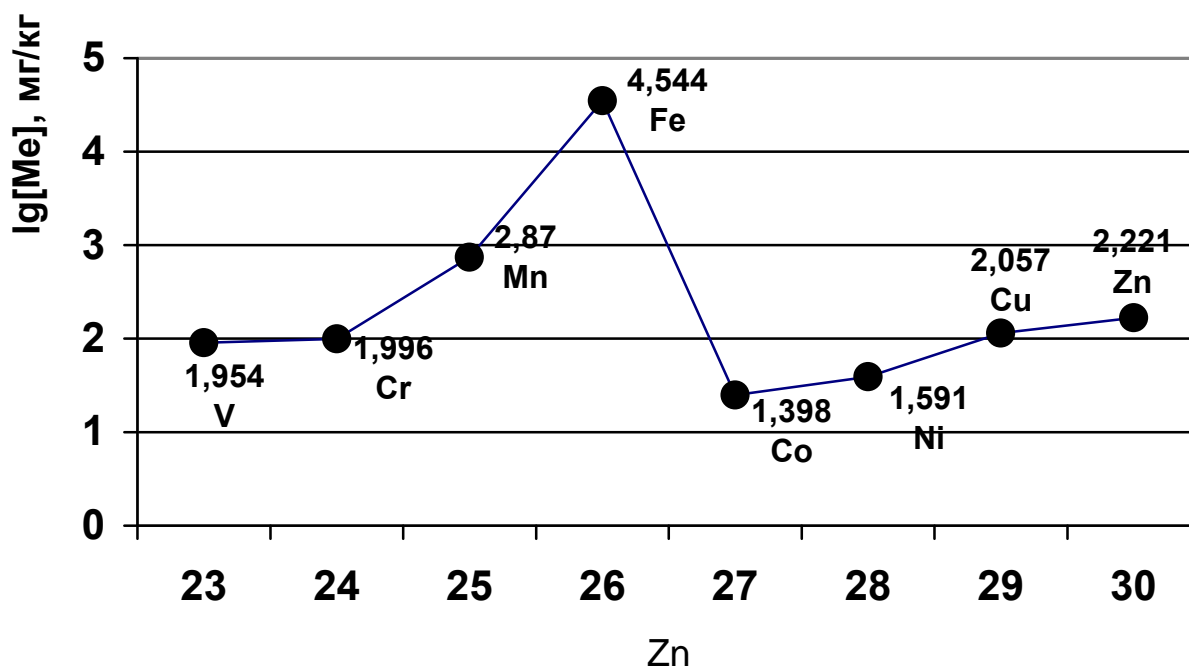


Рисунок 6. Распределение среднего валового содержания тяжелых металлов в донных отложениях восточной части Финского залива (для всей исследованной территории) в зависимости от порядкового номера в периодической системе Д.И. Менделеева

Как следует из приведенных данных (таблица 5 и рисунок 6), среднее по обследованной территории содержание валовых форм тяжелых металлов, имеющих четное значение порядкового номера, больше, чем содержание валовых форм тяжелых металлов у рядом стоящих в периодической системе элементов Д.И. Менделеева нечетных химических элементов. Аналогичный результат зафиксирован и для отдельных районов вне зависимости от уровней их загрязненности тяжелыми металлами. Таким образом, впервые установлено, что распределение тяжелых металлов в осадках различных районов Финского залива соответствует правилу Оддо-Гаркинса.

Также в этой главе проведена оценка влияния геоэкологической обстановки в восточной части Финского залива на состояние нерестилищ промысловых видов рыб. Это подробно рассмотрено на примере Лужской губы, которая является естественным местом обитания промысловых видов рыб и где активно ведется строительство морского порта. Анализ данных по содержанию загрязняющих веществ в донных отложениях показывает, что на станциях наблюдений, расположенных ближе к открытой части залива, выделяется четкая тенденция к увеличению содержания тяжелых металлов и нефтепродуктов. В частности, содержание цинка, свинца и никеля в донных осадках неуклонно растет из года в год и превышает ориентировочно-допустимые концентрации по региональному нормативу (рисунок 7). Вероятно, что в ближайшие годы загрязнение донных осадков в более открытой части продолжится вследствие характера течений, за счет которых загрязняющие вещества выносятся в более глубоководные зоны.

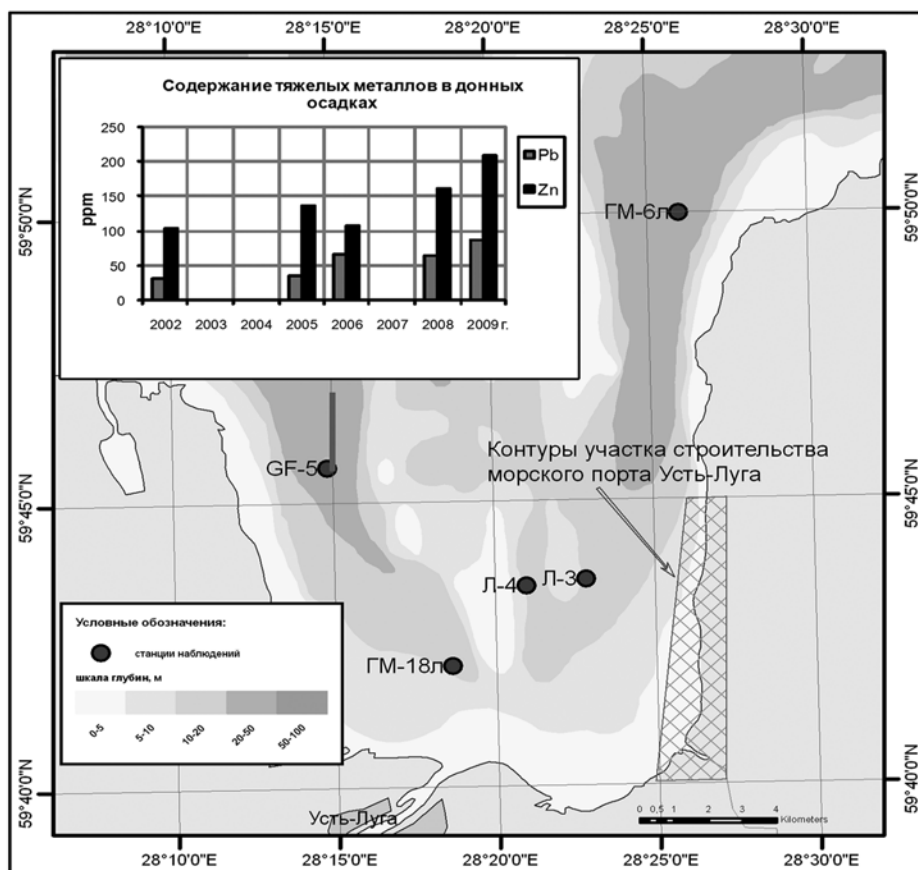


Рисунок 7. Размещение станций наблюдений в Лужской губе и распределение содержаний свинца и цинка в донных осадках на станции GF-5

В четвертой главе «Содержание тяжелых металлов в придонной и иловой воде восточной части Финского залива» рассматриваются особенности распределения таких тяжелых металлов, как кадмий, свинец, цинк, медь в придонных и иловых водах исследуемого объекта.

Для оценки уровней загрязненности придонных вод были рассчитаны отношения средних величин содержания металлов в различных аккумулятивных районах восточной части Финского залива к величинам предельно допустимых концентраций металлов (ПДК) в морских водах [Владимиров и др., 1991; Опекунов, 2001; Дмитриев, Фрумин, 2004]. Исходные данные для расчетов приведены в таблице 6.

Таблица 6. Среднее содержание металлов в придонной воде различных аккумулятивных районов Финского залива за период с 2001- 2009гг.

Металл	Кадмий	Свинец	Цинк	Медь
ПДК, мкг/л для рыбохоз. вод.	1,0	10	50	5
Шепелевский аккумулятивный район				
	0,21(0,13÷0,35)	4,5(4,3÷6,8)	16,6(9,7÷26,9)	5,5(2,4÷6,4)
Сескарский аккумулятивный район				
	0,20(0,07÷0,35)	7,0(5,3÷10,2)	17,6(9,2÷27,7)	3,1(2,2÷4,9)
Глубоководный аккумулятивный район				
	0,17(0,07÷0,33)	8,7(6,4÷12,7)	19,4(9,2÷25,6)	3,6(2,7÷6,3)

Анализ приведенных данных показывает, что содержания рассматриваемых тяжелых металлов в придонной воде практически не меняются по площади, а содержания свинца и цинка возрастают при движении в мористую часть, где возрастает общая минерализованность. Это свидетельствует о несущественном влиянии геохимической барьерной зоны «река-море»; с другой стороны требуются более детальные исследования по всей толще воды, включая поверхностные и срединные горизонты, и исследования содержаний металлов в воде, находящихся как во взвешенной, так и растворенной формах.

Выявлено, что в более глубоководных районах Финского залива на микроэлементный состав придонных вод решающее влияние оказывает изменение окислительно-восстановительных условий в барьерной зоне «дно-вода». Ухудшение условий, которое частично может быть связано с затоком минерализованных вод из открытой Балтики, приводит к увеличению содержаний тяжелых металлов путем «вторичного» загрязнения, миграции металлов из донных осадков в придонные воды. Для мелководных районов выявленная связь ослабевает, что свидетельствует об усилении влияния других факторов, влияющих на обменные процессы вблизи дна.

Содержание тяжелых металлов в иловых водах для Шепелевского и Сескарского аккумулятивных районов ранжируется следующим образом:

цинк > медь > свинец > кадмий

Для Глубоководного аккумулятивного района содержание тяжелых металлов ранжируется следующим образом:

цинк > свинец > медь > кадмий

Пятая глава «Нефтеуглеводородное загрязнение восточной части Финского залива» посвящена рассмотрению особенностей распределения содержания нефтепродуктов в донных отложениях. При статистической обработке результатов наблюдений были рассчитаны параметры описательной статистики для содержания нефтепродуктов в донных отложениях по трем выделенным районам (таблица 7).

Таблица 7. Содержание нефтепродуктов в донных отложениях восточной части Финского залива

Район	Среднее содержание, мг/г	Стандартное отклонение, σ	Коэффициент вариации, %, CV
Шепелевский аккумулятивный	0,576(0,480÷0,672)	0,279(0,226÷0,366)	48,5
Сескарский аккумулятивный	0,229(0,186÷0,272)	0,105(0,082÷0,146)	45,9
Глубоководный аккумулятивный	0,145(0,094÷0,196)	0,136(0,108÷0,183)	94,0

Как следует из данных, приведенных в таблице 7, по уровням загрязненности нефтяными углеводородами донные отложения восточной части Финского залива ранжируются следующим образом:

Шепелевский аккумулятивный район > Сескарский аккумулятивный район > Глубоководный аккумулятивный район

Средние значения, рассчитанные для каждого из районов, уменьшаются по направлению к западной более мористой части. Это говорит об антропогенном влиянии на восточную часть Финского залива, в особенности на акваторию Шепелевского плеса. Среднее значение нефтепродуктов в донных осадках Шепелевского плеса в 3 раза превышает ОДК=0,18 мг/г (ориентировочно-допустимая концентрация, согласно Региональному нормативу по Санкт-Петербургу и Ленинградской области), ниже которого отложения относятся к чистым [Нормы и критерии..., 1996].

В заключении сформулированы основные выводы, полученные в результате исследования.

1. По величине суммарного показателя загрязненности металлами донных отложений восточной части Финского залива исследованные аккумулятивные бассейны ранжируются следующим образом: Шепелевский аккумулятивный район ($Z_c=5,2$) > Сескарский аккумулятивный район ($Z_c=3,9$) > Глубоководный аккумулятивный район ($Z_c=3,5$). Высокий уровень содержаний говорит о том, что большая часть донных отложений находится под влиянием антропогенных факторов. При этом наиболее подверженными оказываются донные отложения Шепелевского района, непосредственно граничащего с Невской губой и в пределах которого находятся по крайней мере два геохимических барьера сложно построенной барьерной зоны «устье р. Нева – открытая часть Финского залива».

2. Для донных отложений всех исследованных аккумулятивных районов приоритетные загрязняющие металлы ранжируются следующим образом. Шепелевский аккумулятивный район: медь > кадмий > мышьяк > цинк, никель > хром > свинец, Сескарский аккумулятивный район: медь > кадмий > мышьяк > цинк > никель > хром > свинец, Глубоководный аккумулятивный район: медь > кадмий > мышьяк > цинк > никель > хром > свинец. При этом уровни концентраций меди, кадмия и мышьяка превышают нижний предел ориентировочно-допустимых концентраций, что позволяет отнести грунты, содержащие подобные металлы, к слабо загрязненным. Остальные микроэлементы в среднем находятся ниже уровня слабого загрязнения и поэтому не оказывают отрицательного воздействия как на геологическую среду, так и на экологическое состояние морского бассейна, в целом.

3. Содержание тяжелых металлов в донных отложениях обследованных аккумулятивных районов связано тесной корреляционной зависимостью с кларками металлов в почвах (объяснимая доля разброса r^2 варьирует от 0,95 до 0,97). Выявленные аналитические зависимости могут быть использованы для прогнозирования содержания в донных отложениях восточной части Финского залива тех металлов, для которых такие определения не проводились.

4. Распределение металлов в донных отложениях восточной части Финского залива подчиняется правилу Отто-Гаркинса, то есть содержание четных химических элементов выше, чем содержание нечетных элементов.
5. Среднее содержание кадмия, свинца и цинка в придонной воде всех аккумулятивных районов за период с 2001г. по 2009г. не превышает ПДК. В тоже время средняя концентрация меди несколько (в 1,1 раза) превысило ПДК в придонной воде Шепелевского аккумулятивного района. Среднее содержание свинца и цинка в придонной воде за период с 2001г. по 2009г. увеличивается от Шепелевского аккумулятивного района к Глубоководному аккумулятивному району. С одной стороны они связаны прямой корреляцией с уровнем минерализации природных вод, с другой находятся в связи с окислительно-восстановительным потенциалом на границе «дно-вода» и его изменением год от года, а также конкретным наличием или отсутствием слоя окисленных осадков на поверхности дна. Отсутствие слоя окисленных осадков может способствовать вторичному загрязнению придонных вод.
6. Для Шепелевского и Сескарского аккумулятивных районов содержание тяжелых металлов в иловых водах ранжируется следующим образом: цинк > медь > свинец > кадмий, для Глубоководного аккумулятивного района содержание тяжелых металлов ранжируется следующим образом: цинк > свинец > медь > кадмий.
7. Для всех аккумулятивных районов восточной части Финского залива и для всех четырех рассматриваемых металлов (кадмия, свинца, цинка и меди) характерен следующий ряд по убыванию концентраций металлов: донные отложения > иловые воды > придонные воды.
8. Коэффициенты концентрации металлов между донными отложениями и придонными водами и между донными отложениями и иловыми водами возрастают в ряду: медь > кадмий > цинк > свинец, что, возможно, отражает конкретный уровень их геохимической подвижности.
9. По уровням загрязненности углеводородами донные отложения восточной части Финского залива ранжируются следующим образом: Шепелевский аккумулятивный район (0,58 мг/г – среднее содержание нефтепродуктов для данного района) > Сескарский аккумулятивный район (0,23 мг/г) > Глубоководный аккумулятивный район (0,15 мг/г). Это достаточно четко совпадает и с другими ранее установленными закономерностями, а высокий уровень концентраций последних в первом районе во многом связан с прямым влиянием Санкт-Петербургского промышленного района и, в частности, с выносом загрязненной взвеси из Невской губы.

Публикации по теме диссертации

1. **Фокин Д.П., Фрумин Г.Т.** Тяжелые металлы в донных отложениях восточной части Финского залива (по данным федерального мониторинга 2001-2009 гг.) // *Общество. Среда. Развитие.* №1. 2011. – С.210-214.

2. **Фокин Д.П.** Оценка влияния геоэкологической обстановки в восточной части Финского залива на состояние нерестилищ промысловых видов рыб (по данным федерального мониторинга) // *Медико-биологические и социально-психологические проблемы безопасности в чрезвычайных ситуациях. Научно-рецензируемый журнал.* № 4, часть2, 2010. С.70.

3. **Рыбалко А.Е., Федорова Н.К., Фокин Д.П., Зайцев В.М., Марковец И.М.** Влияние крупных гидротехнических проектов на геоэкологическую ситуацию в Невской губе и восточной части Финского залива. // *Сб. День Балтийского моря: Тезисы докладов X Международного экологического форума (СПб, 17-19 марта 2009г.).* СПб.: Изд-во «Макси-Принт», 2009. С.196-198.

4. **Федорова Н.К., Корнеев О.Ю., Фокин Д.П., Корнеева Е.В., Рыбалко А.Е.** Геоэкологическая ситуация в Российской части Балтийского моря (по данным Государственного мониторинга 2008-2009 гг.) // *Материалы XVIII Международной Научной Конференции (Школы) по морской геологии «Геология морей и океанов» (16–20 ноября 2009 г.).* М.: Изд-во «Геос», 2009. С.312-314.

5. **Фокин Д.П.** Геохимические процессы на границе «дно - вода» в Невской губе Финского залива. // *Геология, География и Экология океана. Материалы международной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения Д.Г. Панова (8-11 июня 2009 г., г. Ростов-на-Дону)* С. 341.

6. **Фокин Д.П., Фрумин Г.Т., Рыбалко А.Е.** Нефтеуглеводородное загрязнение Финского залива (по результатам мониторинга 2001-2005 гг.) // *Сб. День Балтийского моря: Тезисы докладов VIII Международного экологического форума (СПб, 20-22 марта 2007г.)* С.343-345.

7. **Рыбалко А.Е., Федорова Н.К., Фокин Д.П., Басова С.Л., Зайцев В.М., Марковец И.М., Чичкова Е.Ф.** Оценка состояния Финского залива в условиях увеличивающейся нагрузки в 2007 году. // *Сб. День Балтийского моря: Тезисы докладов IX Международного экологического форума (СПб, 11-13 марта 2008г.).* СПб.: Изд-во «Диалог», 2008. С.94-95.

8. **Фокин Д.П., Фрумин Г.Т., Рыбалко А.Е.** Содержание и распределение химических элементов в донных отложениях восточной части Финского залива. // *Экологическая химия.* Том 19, выпуск 4, 2010г. С.236-242.

9. **Фокин Д.П.** Задачи, методика и результаты мониторинга состояния геологической среды при освоении шельфовых нефтегазовых месторождений. // *Трофимуковские чтения – 2007. Труды научной конференции молодых ученых, аспирантов, студентов.* Новосибирск: НГУ, 2007. – 287с.

Подписано в печать 2011. Формат 60/84¹/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл.печ.л. 1,5.
Тираж 100 экз. Заказ №751.
Отпечатано в цифровом копировальном центре «».
Санкт-Петербург, .