

Научная статья

УДК 550.42

EDN: JARMVN

Накопление тяжелых металлов и распределение областей техногенных нагрузок в Балаклавской бухте: результаты многолетних исследований

К. И. Гуров , Е. А. Котельянец, Ю. С. Гурова

Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия

 gurovki@gmail.com

Поступила в редакцию 16.08.2024; одобрена после рецензирования 25.09.2024;
принята к публикации 13.03.2025.

Аннотация

Цель. Оценка пространственного распределения концентраций тяжелых металлов в донных отложениях и расположения областей техногенных нагрузок в Балаклавской бухте в 2005–2019 гг. с использованием различных геохимических коэффициентов – цель настоящего исследования.

Методы и результаты. Проанализированы пробы поверхностного слоя донных отложений (0–5 см), отобранные в 2005, 2015, 2018 и 2019 гг. с помощью дночерпателя Петерсона. Валовое содержание элементов определялось методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра «Спектроскан Макс-G». Для оценки вклада антропогенных источников в загрязнение донных отложений относительно фонового содержания металлов в прибрежной зоне шельфа Крымского п-ова использовались такие показатели, как уровень концентрации элемента в отложениях и индексы суммарного загрязнения, а также коэффициент обогащения и индекс геоаккумуляции. Согласно оценкам степени загрязнения донных отложений Балаклавской бухты в 2005–2019 гг., уровень загрязнения изменялся от низкого для таких элементов, как V, Cr и Ni, до высокого для Cu, Zn и Pb. Наиболее загрязненные участки отмечены для северного бассейна в его центральной и кутовой частях. Донные отложения в южном бассейне Балаклавской бухты на протяжении исследуемого периода времени оставались незагрязненными.

Выводы. Показано, что повышенный уровень загрязнения донных отложений в северном бассейне бухты является результатом комплексного воздействия природных и антропогенных факторов. Однако локализация загрязнения на территориях, расположенных вблизи источников коммунально-ливневых стоков и стоянок яхт, позволяет сделать вывод о том, что антропогенный вклад превышает естественный, а увеличение значений изучаемых индексов и параметров свидетельствует о том, что этот вклад со временем только растет.

Ключевые слова: Балаклавская бухта, донные отложения, тяжелые металлы, индексы загрязнения, коэффициент обогащения, индекс геоаккумуляции

Благодарности: работа выполнена в рамках тем государственного задания ФГБУН ФИЦ МГИ FNNN-2024-0016 «Исследование пространственно-временной изменчивости океанологических процессов в береговой, прибрежной и шельфовой зонах Черного моря под воздействием природных и антропогенных факторов на основе контактных измерений и математического моделирования» и FNNN-2025-0001 «Мониторинг концентрации CO₂ в поверхностном слое вод и атмосфере во внутренних морях России».

Для цитирования: Гуров К. И., Котельянец Е. А., Гурова Ю. С. Накопление тяжелых металлов и распределение областей техногенных нагрузок в Балаклавской бухте: результаты многолетних исследований // Морской гидрофизический журнал. 2025. Т. 41, № 3. С. 310–330. EDN JARMVN.

Accumulation of Heavy Metals and Distribution of the Areas of Technogenic Loads in Balaklava Bay: Results of Long-Term Research

K. I. Gurov , E. A. Kotelyanets, Yu. S. Gurova

Marine Hydrophysical Institute, Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russia
 gurovki@gmail.com

Abstract

Purpose. The purpose of the study is to define the spatial distribution of heavy metal concentrations in bottom sediments and the locations of areas of technogenic load in Balaklava Bay in 2005–2019 using different geochemical coefficients and indices.

Methods and Results. The samples of the bottom sediments surface layer (0–5 cm) collected using the Peterson bottom grab in 2005, 2015, 2018 and 2019 were analyzed. The bulk content of elements was determined by the method of X-ray fluorescence analysis using the “Spectroscan MAKS-G” spectrometer. In order to assess the contribution of anthropogenic sources to the bottom sediments pollution relative to the background content of metals in the coastal zone of the Crimean Peninsula shelf, the following indicators were applied: the level of element concentration in sediments and the total pollution indices, as well as the enrichment factor and the geoaccumulation index. According to the estimates of the degree of bottom sediments pollution in Balaklava Bay obtained from 2005 to 2019, the pollution level varied from low for such elements as V, Cr and Ni to a high one – for Cu, Zn and Pb. The most polluted areas were noted in the northern part of the basin, namely in its central and apex parts. Bottom sediments in the Balaklava Bay basin southern part remained unpolluted throughout the period under study.

Conclusions. It has been shown that the increased level of bottom sediments pollution in the northern part of the bay is a result of the complex impact of natural and anthropogenic factors. However, the location of polluted areas near the sources of municipal and storm water runoffs, and yacht marinas allows us to conclude that the anthropogenic contribution exceeds the natural one, and an increase in the values of the studied indices and parameters testifies to the fact that this contribution grows over time.

Keywords: Balaklava Bay, bottom sediments, heavy metals, contamination factors, enrichment factor, geoaccumulation index

Acknowledgements: The study was carried out within the framework of state assignments of FSBSI FRC MHI FNNN-2024-0016 “Studies of spatial and temporal variability of oceanological processes in the coastal, near-shore and shelf zones of the Black Sea influenced by natural and anthropogenic factors on the basis of in situ measurements and numerical modelling” and FNNN-2025-0001 on theme “Monitoring of CO₂ concentrations in the surface water layer and atmosphere in the inland seas of Russia”.

For citation: Gurov, K.I., Kotelyanets, E.A. and Gurova, Yu.S., 2025. Accumulation of Heavy Metals and Distribution of the Areas of Technogenic Loads in Balaklava Bay: Results of Long-Term Research. *Physical Oceanography*, 32(3), pp. 326-346.

Введение

Донные отложения представляют собой достаточно консервативную, но в то же время сложную многокомпонентную систему, которая может накапливать в себе различные химические вещества (в частности, тяжелые металлы) и являться источником вторичного загрязнения водных объектов посредством физико-химических (десорбция, диффузия, взмучивание) и биологических (биотурбация, биоирригация) процессов [1, 2]. Соединения тяжелых металлов, попадая в водную среду, вовлекаются в различные процессы перемещения

© Гуров К. И., Котельянец Е. А., Гурова Ю. С., 2025

и превращения под воздействием множества факторов. Опасность тяжелых металлов как загрязнителей усугубляется тем, что они в течение многих лет перераспределяются по компонентам морских экосистем, накапливаясь в гидробионтах различных звеньев пищевой цепи [3–5].

Мониторинг содержания в донных осадках загрязняющих веществ и тяжелых металлов весьма актуален для прибрежных районов Черного моря и особенно районов Крымского п-ова, известных своей курортной привлекательностью. Особый интерес представляют мониторинговые наблюдения за водными объектами, испытывающими антропогенную нагрузку, поскольку при этом может происходить как самоочищение вод, так и их вторичное загрязнение. Одним из характерных примеров замкнутой акватории, подверженной длительной интенсивной антропогенной нагрузке, является Балаклавская бухта.

Если в XX и в начале XXI в. исследования Балаклавской бухты проводились эпизодически, то в настоящее время акватория бухты изучается достаточно подробно и на регулярной основе сотрудниками Морского гидрофизического института (МГИ) РАН и Института биологии южных морей РАН [6–18]. Возросший интерес к проведению исследований в Балаклавской бухте в последние годы связан с ее активным использованием в качестве яхтенной марины, что привело к увеличению антропогенной нагрузки на экосистему бухты и, как результат, к ухудшению ее экологического состояния. На данный момент достаточно подробно исследованы океанологические, гидролого-гидрохимические характеристики [6–8] вод в бухте и прилегающей части залива Мегало-Яло, а также волнение и циркуляция вод с использованием методов математического моделирования [9–11]. В то же время за последние 10 лет проведены важные исследования физико-химических [12–16] и радиохимических [17] характеристик донных отложений. В работах [12–15] подробно изучены особенности гранулометрического состава отложений и его динамики [16]. Исследованы особенности накопления различных загрязняющих веществ органического [13, 15, 18] и неорганического [14, 17] происхождения. Выявлению корреляционных зависимостей между накоплением различных элементов, физическими (гранулометрический состав, влажность) и химическими (содержание органического вещества, карбонатность) характеристиками донных отложений посвящены работы [14, 15].

Однако мало внимания уделяется комплексному изучению пространственной изменчивости уровня загрязнения донных отложений микроэлементами, и оценке изменения уровня этого загрязнения в Балаклавской бухте во времени. Оценка пространственных изменений интенсивности техногенного загрязнения во времени важна для определения скорости и направления изменения антропогенной нагрузки на экосистему.

Согласно работе [19], общее содержание тяжелых металлов (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) в донных отложениях Балаклавской бухты в 2005 г. составило 558 мг/кг, что выше, чем в Севастопольской бухте (431 мг/кг) [19], в прибрежных районах Крыма (281 мг/кг) [20] и Турции (260 мг/кг) [21], а также в северо-восточной части Черного моря (163 мг/кг без учета Ni) [22]. Для сравнения: общее содержание микроэлементов в донных отложениях некоторых прибрежных районов Средиземноморья составляло 30–163 мг/кг [23–25], лагуны Аль-Харрар Красного моря – 136 мг/кг [26], шельфа Южно-Китайского моря –

125 мг/кг [27]. Однако полученные в Балаклавской бухте значения сопоставимы с характерными для Токийского залива (536 мг/кг) [28], Бостонской гавани (689 мг/кг) [29] и намного ниже значений, отмеченных для гавани Нью-Йорка (1270 мг/кг) [30] и отложений промышленных центров – Бирмингема в Великобритании (1090 мг/кг) [31], Баоджи в Китае (1296 мг/кг) [32] и Сеула в Южной Корее (4494 мг/кг) [33].

Действующие в настоящее время нормативы, регламентирующие уровни допустимого содержания металлов в донных отложениях, не позволяют оценить региональные особенности накопления загрязняющих веществ в донных отложениях. Провести такую оценку возможно с использованием геохимических индексов (коэффициент обогащения (КО) и индекс геоаккумуляции (I_{geo})), отображающих уровень концентрации элемента в отложениях (CF) относительно его фонового значения [34–36]. Поскольку, согласно [37], техногенные аномалии являются полиэлементными, то для них необходимо рассчитывать суммарные показатели загрязнения. В качестве популярных показателей, используемых для оценки загрязнения донных отложений различных прибрежных акваторий Мирового океана, используются индекс загрязнения (*pollution load index, PLI*) и степень загрязнения (*degree of contamination, C_{deg}*) [38–40]. В настоящей работе для расчета суммарных индексов загрязнения были выбраны следующие металлы: V, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, Sr, Fe, Mn, Ti. Такой выбор основан на том, что содержание именно этих металлов исследовалось в более ранних работах, посвященных отложениям Балаклавской [14, 15] и Севастопольской [19] бухт, а также отложениям шельфа Крыма [20].

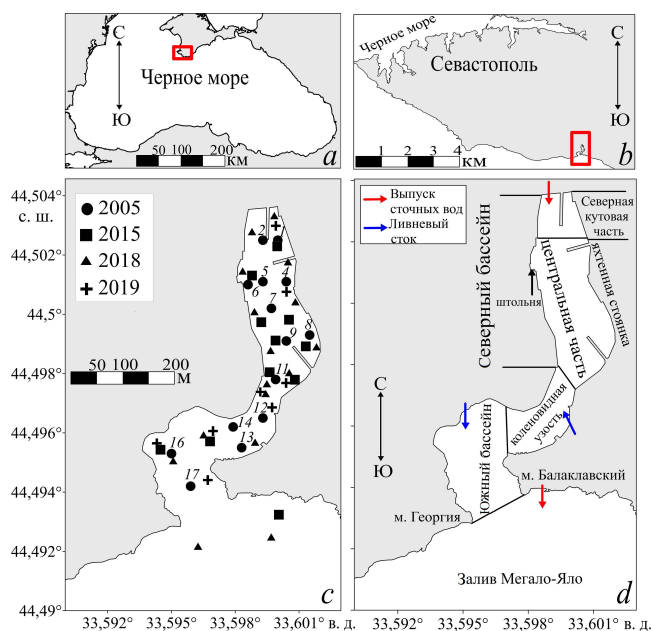
Целью настоящей работы является выявление особенностей накопления в донных отложениях Балаклавской бухты различных микроэлементов и тяжелых металлов, оценка пространственного распределения областей техногенных нагрузок в 2005–2018 гг. с использованием различных геохимических индексов.

Материалы и методы

В работе использованы данные, полученные в ходе экспедиционных работ МГИ в Балаклавской бухте в 2005, 2015, 2018 и 2019 гг. (рис. 1). Данные о гранулометрическом составе отложений Балаклавской бухты, а также содержания в них органического углерода (C_{org}) взяты из работ [12, 14, 15].

Исходя из особенностей морфометрии дна и конфигурации берегов, а также особенностей гидродинамики вод и донных отложений, акватория бухты разделяется на мелководный северный бассейн с изолированной кутовой частью в вершине бухты, центральную часть, южный бассейн и коленообразную узость, соединяющую две последние части [7].

Пробы поверхностного слоя осадков (0–5 см) отбирались дночерпателем Петерсона (площадь покрытия 0,025 м²). Для анализа содержания металлов верхний 5-сантиметровый слой осадка отбирали из центральной части дночерпателя пластиковой ложкой в предварительно маркированные полиэтиленовые пакеты на молнии. Затем пробы доставлялись в лабораторию, высушивались до постоянного веса при температуре 105 °С и гомогенизировались.



Р и с. 1. Расположение исследуемого Севастопольского региона (выделен красным прямоугольником) (a), его увеличенное изображение (красным прямоугольником обозначена Балаклавская бухта) (b), схема станций отбора проб донных отложений в Балаклавской бухте (c), районирование акватории бухты и расположение основных выпусков ливневых и канализационных вод (d)

F i g. 1. Location of the Sevastopol region under study (highlighted in red rectangle) (a), its enlarged image (red rectangle marks Balaklava Bay) (b), scheme of the bottom sediment sampling stations in Balaklava Bay (c), zoning of the bay water area and location of the main storm and sewage water runoffs (d)

Для определения валового содержания химических элементов (Fe, Mn, Ti, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Sr, Pb) применялся метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре «Спектроскан Макс-G» фирмы «Спектрон» (Россия). Данный метод анализа используется для определения валового содержания концентраций элементов от Be до U в диапазоне от 0,0001 до 100 % в различных по происхождению веществах¹. Для построения градуировочных графиков использовали несколько аттестованных образцов состава почв: чернозем типичный, дерново-подзолистую супесчаную, краснозем и серозем карбонатный. Для проверки правильности построения градуировочных графиков использовали контрольные образцы – государственные стандартные образцы ДСЗУ 163.1-98 и ДСЗУ 163.2-98. Для оценки воспроизводимости и точности измерений аттестованный донный осадок ДСЗУ 163.1-98 анализировали в восьми повторностях. Минимальное стандартное отклонение составило 0,003 % для MnO, максимальное – 7,62 % для Cr.

Для того чтобы оценить интенсивность накопления микроэлементов в поверхностном слое донных отложений во временные интервалы между 2005–2015 и 2015–2018 гг., были получены значения прироста в процентах по формуле

$$\Delta = (C_{\text{кон}} - C_{\text{нач}}) / C_{\text{нач}} \cdot 100,$$

¹ Методика выполнения измерения массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа М049-П/16. СПб. : ООО «НПО Спектрон», 2016. 18 с.

где Δ – прирост концентрации, %; $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{кон}}$ – начальная и конечная концентрации металла, мг/кг, соответственно.

Прирост концентрации для интервала 2005–2015 гг. рассчитывался как разница между значениями концентрации тяжелых металлов в 2015 и 2005 гг., а для интервала 2015–2018 гг. – в 2018 и 2015 гг.

Индекс загрязнения, характеризующий суммарный показатель состояния загрязнения металлами отложений, рассчитывался согласно работе [35]:

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \cdot CF_2 \cdot CF_3 \cdot \dots \cdot CF_n},$$

где $CF_{1, 2, 3, \dots}$ – коэффициенты загрязнения для представленных выше металлов; n – количество металлов в выборке (в настоящей работе $n = 10$). Для загрязненных отложений $PLI > 1$, для незагрязненных $PLI \leq 1$.

Степень загрязнения (C_{deg}) по формуле из работы [34] имеет следующий вид:

$$C_{\text{deg}} = \sum_{i=1}^n CF_i,$$

где C_{deg} при низком уровне – менее 10, при умеренном – находится в интервале 10–20, при значительном – 20–40, при очень высоком составляет 40 и более.

Коэффициент обогащения, который отображает нормированный уровень концентрирования элемента в донных отложениях относительно его фоновое содержания и позволяет оценить вклад антропогенных источников, впервые был предложен в работе [40]. Изначально в качестве индикатора использовались средние значения концентраций металлов в верхней части континентальной земной коры. Однако средние концентрации земной коры неточно отражают региональные фоновые значения, поэтому в настоящей работе для сравнения взяты средние значения концентраций металлов для прибрежных районов Крыма, полученные авторами по аналогичной методике¹ и представленные в работе [20].

В настоящей работе значение КО рассчитывалось по формуле

$$КО = \frac{(\text{Эл}/\text{Эл}_{\text{инд}})_{\text{проба}}}{(\text{Эл}/\text{Эл}_{\text{инд}})_{\text{фон}}},$$

где $(\text{Эл}/\text{Эл}_{\text{инд}})_{\text{проба}}$ – отношение концентраций химического и индикаторного элементов (в настоящей работе в качестве индикаторного элемента выбран титан) в пробе донных отложений, мг/кг; $(\text{Эл}/\text{Эл}_{\text{инд}})_{\text{фон}}$ – отношение фоновых значений химического и индикаторного элементов, мг/кг, полученных для прибрежных районов Крымского п-ова [20]. Выбор титана в качестве индикаторного элемента также объясняется тем, что этот металл является важным основным элементом в почвах и наименее подвержен влиянию внешних факторов [41]. Использование индекса КО в качестве показателя загрязнения донных отложений широко распространено в исследованиях морских и эстуарных зон [42–46].

Интерпретация значений КО выполнена в соответствии с работой [46]: значение КО, не превышающее 1, указывает на отсутствие накопления; находящееся в диапазоне 1–3 – на незначительное накопление; 3–5 – на умеренное

накопление; 5–10 – на умеренно-тяжелое накопление; 10–25 – на тяжелое накопление; 25–50 – на очень тяжелое накопление; более 50 – на чрезвычайно тяжелое накопление.

Индекс геоаккумуляции для оценки уровня загрязнения донных отложений был первоначально определен Г. Мюллером [36] как

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left(\frac{\text{Эл}_{\text{проба}}}{1,5 \cdot \text{Эл}_{\text{фон}}} \right),$$

где $\text{Эл}_{\text{проба}}$ и $\text{Эл}_{\text{фон}}$ – концентрация химического элемента в пробе донных отложений и ее фоновое значение [20], мг/кг, соответственно. Коэффициент 1,5 используется в связи с возможными колебаниями фоновых значений концентрации этого металла в окружающей среде и весьма малыми антропогенными воздействиями [47]. В зависимости от значения индекса геоаккумуляции различают следующие градации загрязнения донных осадков: $I_{\text{geo}} \leq 0$ – практически незагрязненные; 0–1 – незагрязненные – умеренно загрязненные; 1–2 – умеренно загрязненные, 2–3 – средне загрязненные; 3–4 – сильно загрязненные; 4–5 – сильно – чрезмерно загрязненные; больше 5 – чрезмерно загрязненные [36].

Коэффициенты корреляции и степень их достоверности были рассчитаны с помощью программы *Statistica*. Уровень достоверности полученных коэффициентов корреляции составил 95 %.

Результаты и обсуждение

Гранулометрический состав донных отложений. Поверхностный слой донных отложений Балаклавской бухты представлен преимущественно мелкозернистыми илистыми отложениями. Гравийно-песчаный материал накапливается в отложениях в виде локальных максимумов вблизи берега, его количество объясняется повышенным содержанием в этих районах ракушечного гравия и детрита.

Исследования [12, 14, 15] показали, что за период 2005–2018 гг. гранулометрический состав донных отложений Балаклавской бухты претерпел ряд изменений. В первую очередь за исследуемый период во фракционном составе донных отложений бухты увеличилась доля мелкодисперсного илистого материала: средняя доля илистой фракции в 2005 г. составляла 58 %, в 2015 г. она выросла до 66 %, в 2018 г. – до 76 %, что указывает на явное заиливание бухты. Кроме того, изменилось соотношение фракций илистых осадков, значительно увеличилась доля пелитового материала (в среднем по бухте 13 % в 2005 г., 50 % в 2015 г. и 62 % в 2018 г.), особенно в кутовой части северного бассейна: в 2005 г. отношение доли пелитовой фракции к алевроитовой (в %) составляло 19/58, в 2015 г. – 71/17, в 2018 г. – 81/11.

Повышенное накопление илистого материала, особенно в акватории северного бассейна Балаклавской бухты, определяется совместным влиянием природных (изолированность этой части бухты от волнения открытого моря, слабая гидродинамика и циркуляция вод) и антропогенных (поступление терригенного материала и органического вещества с ливневыми и коммунальными стоками) факторов.

Среднее содержание гравийно-песчаного материала, наоборот, сократилось с 42 % в 2005 до 34 % в 2015 и 23 % в 2018 гг.

Распределение металлов в поверхностном слое донных отложений. Анализ особенностей пространственного распределения исследуемых микроэлементов в поверхностном слое донных отложений Балаклавской бухты выполнен на основе данных, полученных в 2018 г. Станции отбора проб указаны на рис. 1, с.

Концентрации тяжелых металлов: изменялись в широких пределах: 0,1–0,3 % (Ti), 0,3–3,8 % (Fe), 5–76 мг/кг (V), 5–80 мг/кг (Ni), 40–123 мг/кг (Cr), 148–399 мг/кг (Mn), 10–483 мг/кг (Cu), 15–560 мг/кг (Pb), 183–803 мг/кг (Sr), 38–869 мг/кг (Zn). Пространственное распределение тяжелых металлов в слое отложений 0–5 см показано на рис. 2.

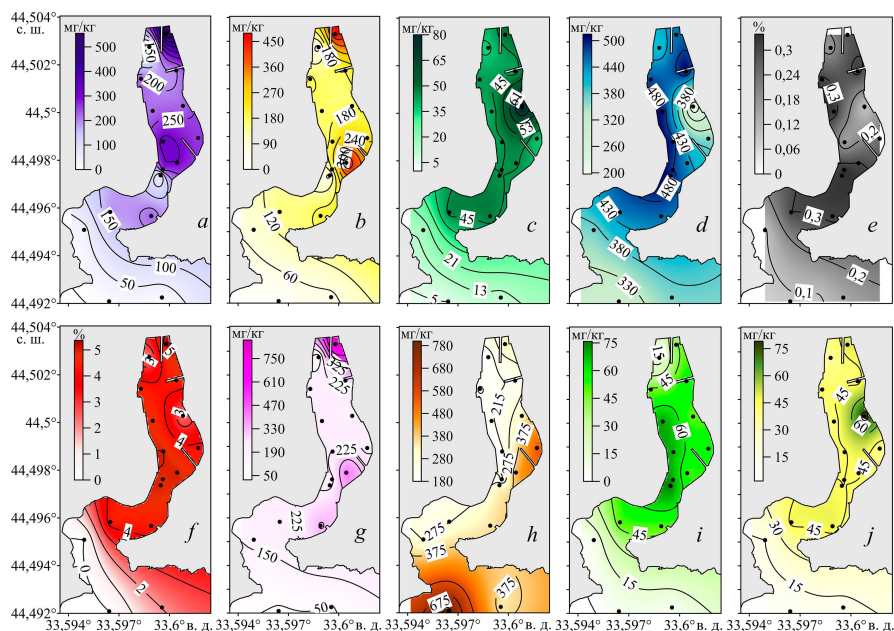


Рис. 2. Пространственное распределение содержания Pb (a), Cu (b), Ni (c), Mn (d), Ti (e), Fe (f), Zn (g), Sr (h), V (i), Ni (j) в донных отложениях Балаклавской бухты (2018 г.)

Fig. 2. Spatial distribution of Pb (a), Cu (b), Ni (c), Mn (d), Ti (e), Fe (f), Zn (g), Sr (h), V (i), Ni (j) contents in the bottom sediments of Balaklava Bay (2018)

Установлено, что для ряда таких микроэлементов, как Fe, Cu, Pb и Zn, максимальные концентрации отмечаются в донных отложениях северного бассейна и отдельно его кутовой северной части. Микроэлементы Mn и V накапливаются у западного берега северного бассейна (рис. 2). Повышенное содержание Sr и Ni наблюдается у восточного берега в центральной части северного бассейна, Ti – в районе коленовидной узости, а Sr – в донных отложениях южного бассейна и на выходе из бухты.

Отмечено, что повышенные концентрации исследуемых элементов наблюдаются на станциях, где преобладает мелкозернистый илистый материал. Минимальные концентрации отмечены для станций в южном бассейне, что объясняется преобладанием в этом районе гравийно-песчаных отложений, доля илистой фракции в которых составляет 20–30 % [15]. В таблице представлены коэффициенты корреляции между исследуемыми параметрами.

**Коэффициенты корреляции Пирсона между концентрациями
тяжелых металлов, долевым содержанием фракций
гранулометрического состава и содержанием $C_{орг}$**
**Pearson correlation coefficients between the heavy metal concentrations, the shares
of granulometric composition fractions, and the C_{org} content**

Параметры / Parameters	Fe	Mn	Cr	V	Cu	Ni	Zn	Pb	Sr	Ti
Гравий / Gravel	-0,2	-0,7	-0,3	0,0	0,0	0,2	-0,1	0,0	0,5	-0,3
Песок / Sand	-0,8	-0,5	-0,6	-0,7	-0,5	-0,8	-0,4	-0,6	0,6	-0,7
Ил / Silt	0,8	0,7	0,7	0,7	0,4	0,6	0,4	0,5	-0,7	0,7
Алеврит / Aleurite	0,4	0,1	0,5	0,4	0,6	0,6	0,4	0,4	-0,2	0,4
Пелит / Pelite	0,7	0,7	0,6	0,6	0,3	0,5	0,3	0,5	-0,7	0,7
$C_{орг}$ / C_{org}	0,7	0,1	0,6	0,7	0,6	0,9	0,5	0,7	-0,1	0,5
Fe	1	0,8	0,9	0,9	0,7	0,6	0,6	0,8	-0,4	0,8
Mn		1	0,8	0,6	0,4	0,1	0,3	0,4	-0,6	0,8
Cr			1	0,8	0,8	0,4	0,7	0,8	-0,2	0,9
V				1	0,5	0,7	0,3	0,7	-0,4	0,7
Cu					1	0,5	0,9	0,9	-0,1	0,5
Ni						1	0,4	0,6	-0,4	0,4
Zn							1	0,8	-0,1	0,4
Pb								1	-0,2	0,6
Sr									1	-0,4
Ti										1

Примечание. Коэффициенты корреляции, статистически значимые на уровне 95 %, обозначены красным цветом.

Note. Correlation coefficients statistically significant at the 95% level are marked in red.

Результаты корреляционного анализа показывают, что все исследуемые тяжелые металлы, за исключением Sr ($r = -0,4$), напрямую коррелируют с Fe ($r = 0,6 \dots 0,9$). С долей илистой фракции и содержанием $C_{орг}$ также коррелировали все металлы ($r = 0,3 \dots 0,7$ для ила и $r = 0,1 \dots 0,9$ для $C_{орг}$) за исключением Sr ($r = -0,7$ и $r = -0,1$ соответственно). Однако статистически значимые (на уровне достоверности 95 %) корреляции между илом и Cu, Zn, а также между содержанием $C_{орг}$ и Mn, Ti, Zn отсутствовали. Разница между корреляционными соотношениями для различных металлов с долей илистой фракции в общем и с долей пелитового материала объясняется особенностями накопления микроэлементов в различных фракциях мелкозернистого материала [48–50]. Корреляция с гравийной фракцией донных отложений для всех металлов, за исключением Mn ($r = -0,7$), полностью отсутствует ($r = -0,3 \dots 0,0$) или статистически незначима (для Sr $r = 0,5$). Это объясняется незначительным содержанием гравийного материала, его неравномерным распределением в пробах донных отложений, а также низкой сорбционной способностью [50].

Прямые корреляции содержания тяжелых металлов с долей илистого материала с содержанием $C_{орг}$ и Fe в отложениях были отмечены для разных регионов Мирового океана: Красного моря [26, 38], Бохайского моря [27], Тихого океана [44], Южно-Китайского моря [45], Атлантического океана [46] и многих других.

Сравнительный анализ концентраций металлов за исследуемый период. Сравнительный анализ средних концентраций исследуемых элементов в 2005, 2015, 2018 и 2019 гг. представлен на рис. 3.

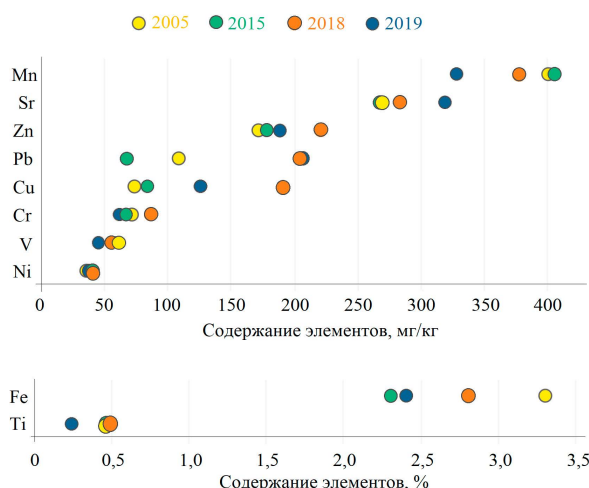


Рис. 3. Средние значения концентраций металлов по данным за 2005, 2015, 2018 и 2019 гг.
Fig. 3. Average values of metal concentrations based on the data for 2005, 2015, 2018 and 2019

Отмечено, что для Zn, Cu, Cr и Ti в 2018 г. концентрации были выше, чем в 2005 гг. (171–220 мг/кг для Zn, 73–190 мг/кг для Cu, 71–86 мг/кг для Cr, 0,46–0,48 % для Ti), а затем снизились в 2019 г. (188 мг/кг для Zn, 125 мг/кг для Cu, 61 мг/кг для Cr и 0,23 % для Ti). Минимальная средняя концентрация Pb в донных отложениях бухты отмечалась в 2015 г. (67 мг/кг), максимальная – в 2018 и 2019 гг. (204 мг/кг). Максимальные средние концентрации для Mn, V и Fe отмечались в 2005 г. (400, 60 мг/кг и 3,3 % соответственно), минимальные – в 2019 г. (327, 44 мг/кг и 2,4 % соответственно). Для Sr наблюдалась обратная ситуация: минимальное значение (268 мг/кг) в 2005 г. и максимальное (318 мг/кг) в 2019 г. Средняя концентрация Ni за исследуемый период почти не изменялась с минимумом в 2005 г. (35 мг/кг) и максимумами (40 мг/кг) в 2015 и 2018 гг.

Для сравнения: общее содержание микроэлементов (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) в донных отложениях Балаклавской бухты в 2005 г. составляло 558 мг/кг [19], тогда как, по-видимому, в результате многочисленных дноуглубительных и очистных работ в северном бассейне залива с 2005 по 2015 г. концентрации были снижены до 414 мг/кг в 2015 г. Однако круглогодичное пребывание в бухте значительного количества катеров и яхт, ремонт и покраска их корпусов вблизи причальных стенок, а также наличие многочисленных источников ливневых стоков и сбросов сточных вод, в том числе без очистки, стали причиной ухудшения ситуации к 2018 г. и увеличения общего содержания изученных микроэлементов до 763 мг/кг.

Оценки степени загрязнения донных отложений. Величина прироста. Особенности пространственного распределения полученных оценок для Cu, Pb и Zn показаны на рис. 4. Установлено, что для всех выбранных элементов в 2005–2015 гг. в центральной части северного бассейна бухты (рис. 1, d) от-

Р и с. 4. Пространственное распределение значений прироста концентраций микроэлементов: *a, b* – Cu; *c, d* – Pb; *e, f* – Zn в донных отложениях Балаклавской бухты в 2005–2015 гг. (*a, c, e*) и в 2015–2018 гг. (*b, d, f*)

Fig. 4. Spatial distribution of the values of increase in trace element concentrations: *a, b* – Cu; *c, d* – Pb; *e, f* – Zn in the bottom sediments of Balaklava Bay in 2005–2015 (*a, c, e*) and 2015–2018 (*b, d, f*)

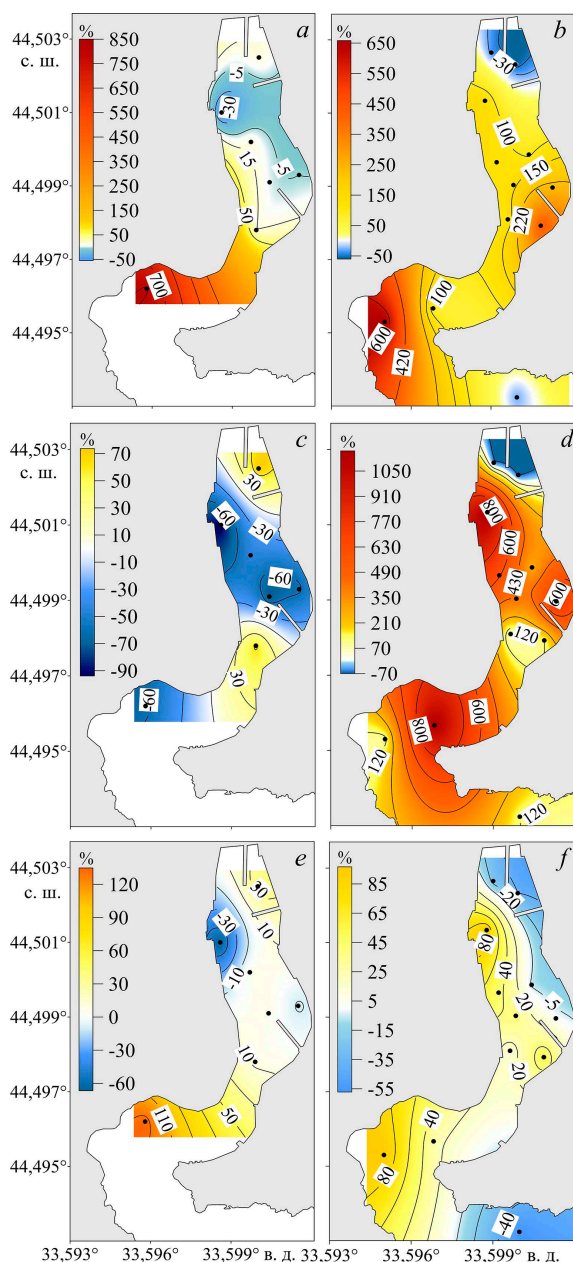


Fig. 4. Spatial distribution of the values of increase in trace element concentrations: *a, b* – Cu; *c, d* – Pb; *e, f* – Zn in the bottom sediments of Balaklava Bay in 2005–2015 (*a, c, e*) and 2015–2018 (*b, d, f*)

В северной кутовой части бухты, южной части северного бассейна, а для Cu (рис. 4, *a*) также и в южном бассейне наблюдается положительный рост концентрации (15–150 %). Для северной части бухты это объясняется расположением стоянки и ремонтом судов, функционирующих до 2015 г., для южной части северного бассейна – особенностями циркуляции вод и седиментации в бухте, для южного бассейна – дополнительным вкладом терригенного материала, поступающего с ливневыми стоками.

В 2015–2018 гг. картина кардинально меняется. По всей акватории бухты, за исключением северной части, можно выделить три участка, в которых для каждого из выбранных микроэлементов отмечается значительный прирост концентрации (рис. 4, *b, d, f*). Первый участок – западный берег северного бассейна. Для Cu на этом участке отмечается прирост 100–150 %, для Pb – 430–1200 %, для Zn – 30–90 %. Такой прирост концентрации микроэлементов, по-видимому, объясняется значительным накоплением пелито-алевритовой фракции (до 0,05 мм), концентрации которой в данном районе увеличились с 2–19 % в 2005 г. до 84–87 % в 2018 г.

Второй участок – юго-восточная часть северного бассейна. Здесь прирост формируется совместным влиянием поступления ливневого стока, массового расположения стоянок маломерных судов и особенностей циркуляции вод, определяющей поступление и накопление в этом районе мелкозернистых отложений [5–14], и составляет для Cu 150–440 %, для Pb 160–760 %, для Zn 10–50 %.

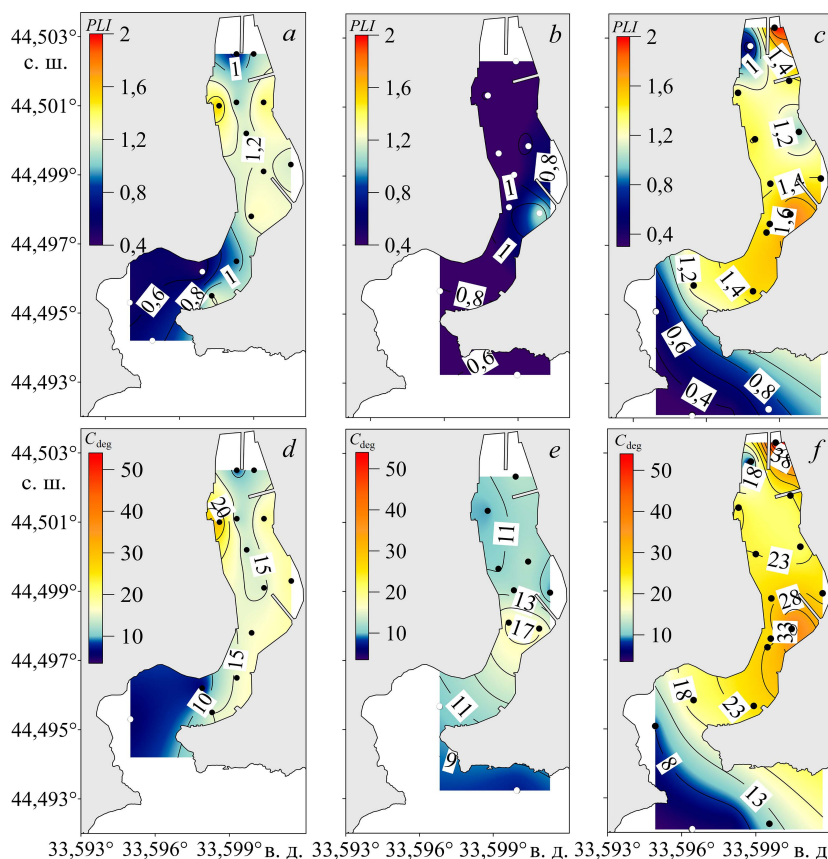
Третий участок – северо-западная часть южного бассейна. Результаты исследования показывают, что для Cu и Zn значения прироста концентраций в 2015–2018 гг. меньше, чем в 2005–2015 гг. Для Pb, наоборот, отмечается значительный прирост концентрации от 65 % в 2005–2015 гг. (рис. 4, *c*) до 130–1150 % в 2015–2018 гг. (рис. 4, *d*). Основные источники поступления загрязняющих веществ в донные отложения этого участка – ливневый сток в северной части южного бассейна и коммунальный сток на выходе из бухты.

Значительный рост показателей прироста содержания Pb и Cu в центральной части бухты свидетельствует об интенсивном заиливании бухты, что частично является естественным процессом, обусловленным зарегулированностью бухты и интенсивным поступлением в него неочищенных сточных вод. Кроме того, к ухудшению естественного фона привело увеличение количества маломерных судов, катеров и других морских транспортных средств, проводящиеся в бухте работы по их покраске и очистке.

Суммарные показатели загрязнения (PLI , C_{deg}). Суммарные показатели загрязнения PLI и C_{deg} были рассчитаны для каждой станции, а результаты их пространственного распределения в поверхностном слое осадков бухты для разных лет показаны на рис. 5.

Согласно значениям индексов PLI и C_{deg} , суммарный уровень загрязнения донных отложений в 2005 г. составил 1,0 и 13,9, что характеризовало их как незагрязненные и умеренно загрязненные. Минимальные значения были отмечены в акватории южного бассейна и в районе коленовидной узости (0,5–0,9 и 6–8), максимальные – в донных отложениях северного бассейна (0,7–1,6 и 12–30). К 2015 г. средние по бухте значения индексов уменьшились до 0,86 и 12, в 2018 г. снова возросли до 1,2 и 23 соответственно. Кроме того, для ин-

декса C_{deg} уровень суммарного загрязнения донных отложений северного бассейна в среднем составил 27, что отвечает значительному уровню загрязнения, а локальный максимум в кутовой северной части составил 54, что соответствует высокому уровню загрязнения.



Р и с. 5. Распределение суммарных индексов загрязнения PLI (a, b, c) и C_{deg} (d, e, f) в донных отложениях Балаклавской бухты в 2005 г. (a, d), 2015 г. (b, e), 2018 г. (c, f)

F i g. 5. Distribution of total pollution indices PLI (a, b, c) and C_{deg} (d, e, f) in the bottom sediments of Balaklava Bay in 2005 (a, d), 2015 (b, e) and 2018 (c, f)

При этом, если в 2005 г. максимальные значения индекса PLI наблюдались в отложениях центральной части северного бассейна, то к 2018 г. техногенные аномалии полностью заполнили акваторию северного бассейна и коленовидную узость. Такое изменение пространственного распределения обусловлено особенностями циркуляции вод северного бассейна [10], а также динамикой донных отложений в бухте [16]. Кроме того, на восточном берегу северного бассейна расположена основная рекреационная инфраструктура Балаклавы (кафе, рестораны, гостиницы, жилые дома), а также находятся основные причалы для судов.

Максимальные значения индекса PLI в кутовой северной части в 2018 г., в отличие от результатов, полученных ранее, объясняется смещением расположения станции отбора проб ближе к источнику потенциального загрязнения

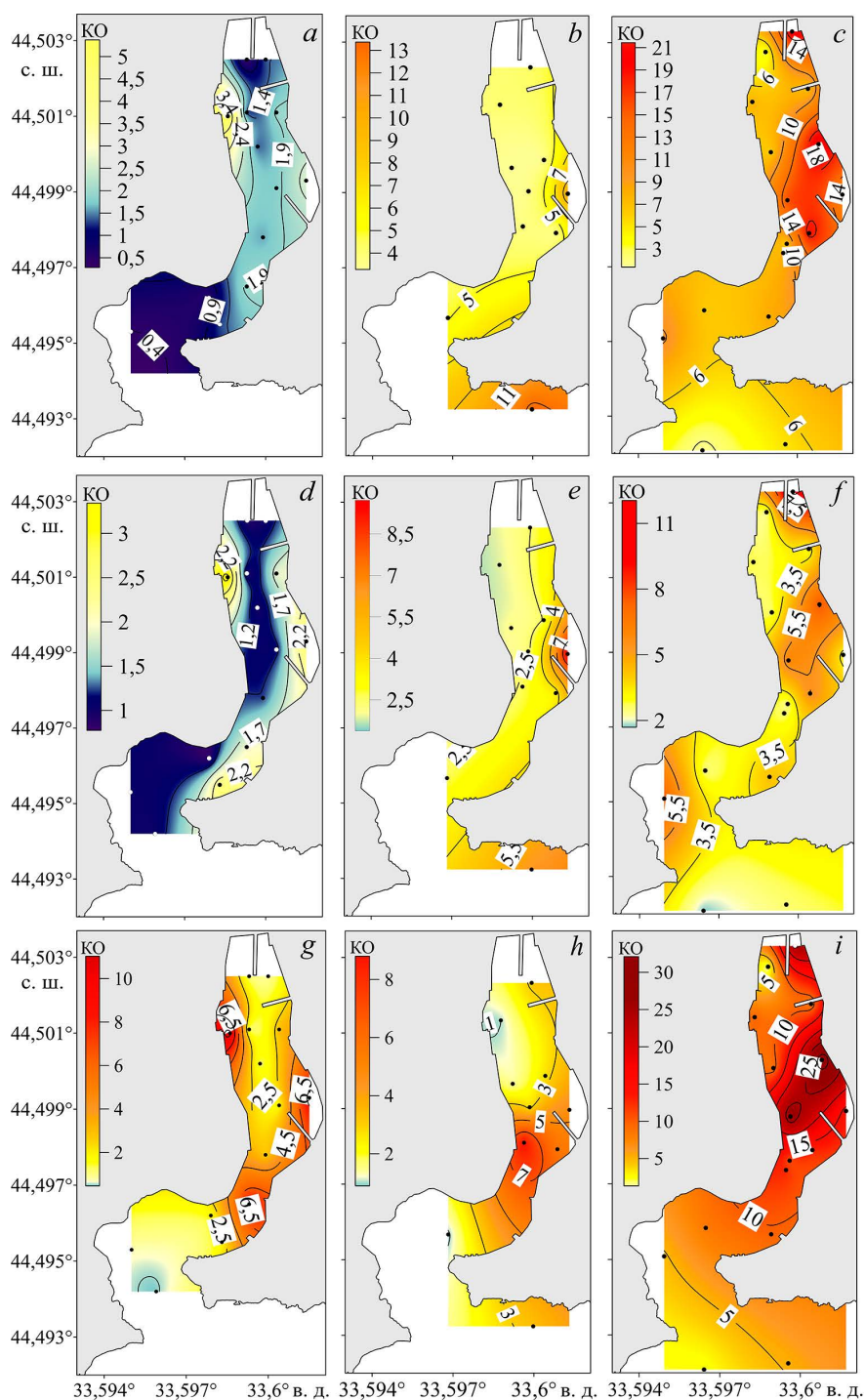
(устье р. Балаклавки). Минимальные значения рассмотренных индексов, отмеченные для 2015 г., по-видимому, являются следствием проведения дноуглубительных работ и мероприятий по очистке дна бухты в 2005–2015 гг. Если не принимать во внимание расчеты, проведенные за 2015 г., то при сравнении значений, полученных за 2005 и 2018 гг., видно, что в целом уровень загрязнения донных отложений Балаклавской бухты увеличился в среднем в 1,5 раза.

Минимальные значения индексов PLI (менее 1) и C_{deg} (менее 10), отмечаемые с 2005 по 2018 г. в южной акватории (рис. 5), а также на выходе из бухты, объясняются особенностями циркуляции вод в открытой части бухты, подверженной штормовому волнению [9–11], и отчасти гранулометрическим составом осадков на станциях отбора проб [12, 14, 15].

Коэффициент обогащения. В настоящей работе расчет значений КО представлен для таких элементов, как Zn, Cu и Pb, поскольку для них отмечены максимальные средние по бухте значения за рассматриваемый промежуток времени (2005, 2015, 2018 гг.): 2–10, 2–4 и 3–12 соответственно. Особенности пространственно-временной изменчивости значения КО в поверхностном слое донных отложений Балаклавской бухты показаны на рис. 6.

Анализ результатов расчета показал, что для всех выбранных элементов отмечается рост КО с 2005 по 2018 г. в среднем в 7, 3 и 4 раза для Cu, Zn и Pb соответственно.

Отмечено, что в 2005 г. индекс КО изменялся в интервале 0,3–5,4 для Cu (рис. 6, *a*), 0,8–3,4 для Zn (рис. 6, *d*) и 0,5–11,1 для Pb (рис. 6, *g*). Районы отсутствия накопления были отмечены в акватории южного бассейна и в северной кутовой части бухты; локальный максимум, характеризующийся умеренным накоплением Zn, умеренно-тяжелым накоплением Cu и тяжелым накоплением Pb, наблюдался в районе выхода из штольни. Также отмечалось умеренно тяжелое накопление Pb в центральной части бухты (9,2) и в районе коленовидной узости (КО = 8,3). К 2015 г. индекс КО для Cu и Zn увеличился в 3,4 и 2,4 раза соответственно, а для Pb почти не изменился (3,2 в 2005 г. и 3,5 в 2015 г.). При этом для Cu уровень обогащения в целом для бухты увеличился до умеренного, а на отдельных станциях в центральной части (КО = 10,3) и на выходе из бухты (КО = 13,4) – до тяжелого (рис. 6, *b*). Для Zn незначительный уровень накопления сохранился в центральной части, локальные максимумы умеренно тяжелого накопления отмечались также в центральной части бухты (КО = 9,9) и на выходе из нее (КО = 6,5) (рис. 6, *e*). Для Pb уровень накопления изменялся от незначительного и умеренного в центральной части бухты и на выходе из нее до тяжелого (КО = 8,5) в коленовидной узости (рис. 6, *h*). К 2018 г. уровень незначительного накопления рассматриваемых металлов сохранился только для станций, отобранных на выходе из бухты, а для Zn – на отдельных участках в центральной части и в южном бассейне. Максимальные значения КО отмечены в центральной части бухты и соответствуют тяжелому (КО = 10...22) уровню накопления Cu (рис. 6, *c*), умеренно тяжелому (КО = 5,5...7,7) – Zn (рис. 6, *f*) и очень тяжелому (КО = 27,6...32,6) – Pb (рис. 6, *i*).



Р и с. 6. Распределение КО для Cu (*a, b, c*); Zn (*d, e, f*); Pb (*g, h, i*) в донных отложениях Балаклавской бухты в 2005 г. (*a, d, g*); 2015 г. (*b, e, h*); 2018 г. (*c, f, i*)

F i g. 6. Distribution of EFs for Cu (*a, b, c*), Zn (*d, e, f*) and Pb (*g, h, i*) in the bottom sediments of Balaklava Bay in 2005 (*a, d, g*), 2015 (*b, e, h*) and 2018 (*c, f, i*)

Установлено, что если повышенные значения КО в 2005 г. наблюдались в непосредственной близости от основных источников поступления веществ в донные отложения, то к 2018 г. они были распределены уже по всей акватории бухты.

Особенности пространственного распределения областей накопления металлов в донных отложениях бухты объясняются совместным влиянием природных и антропогенных факторов. Так, изменение доли илистой фракции с 58 % в 2005 г. [12] до 66 % в 2015 г. [14] и до 76 % в 2018 г. [15] привело к увеличению сорбционной способности отложений, что объясняет общее увеличение накопления по всей площади бухты. Кроме того, расположение локальных источников в центральной части бухты объясняется активным использованием бухты в качестве яхтенной марины и указывает на рост антропогенной нагрузки на акваторию.

Сравнение полученных для Балаклавской бухты значений со значениями, отмеченными в прибрежных районах Крыма [20], показало значительное превышение (для Pb превышение на порядок). Это свидетельствует о высокой загрязненности донных отложений бухты.

Индекс геоаккумуляции. По аналогии с параметром КО для визуализации загрязнения донных отложений Балаклавской бухты тяжелыми металлами с помощью индекса I_{geo} были выбраны такие элементы, как Zn, Cu и Pb (рис. 7). В первую очередь это объясняется тем, что для других исследуемых микроэлементов $I_{geo} \leq 0$, что характеризует донные отложения как почти незагрязненные.

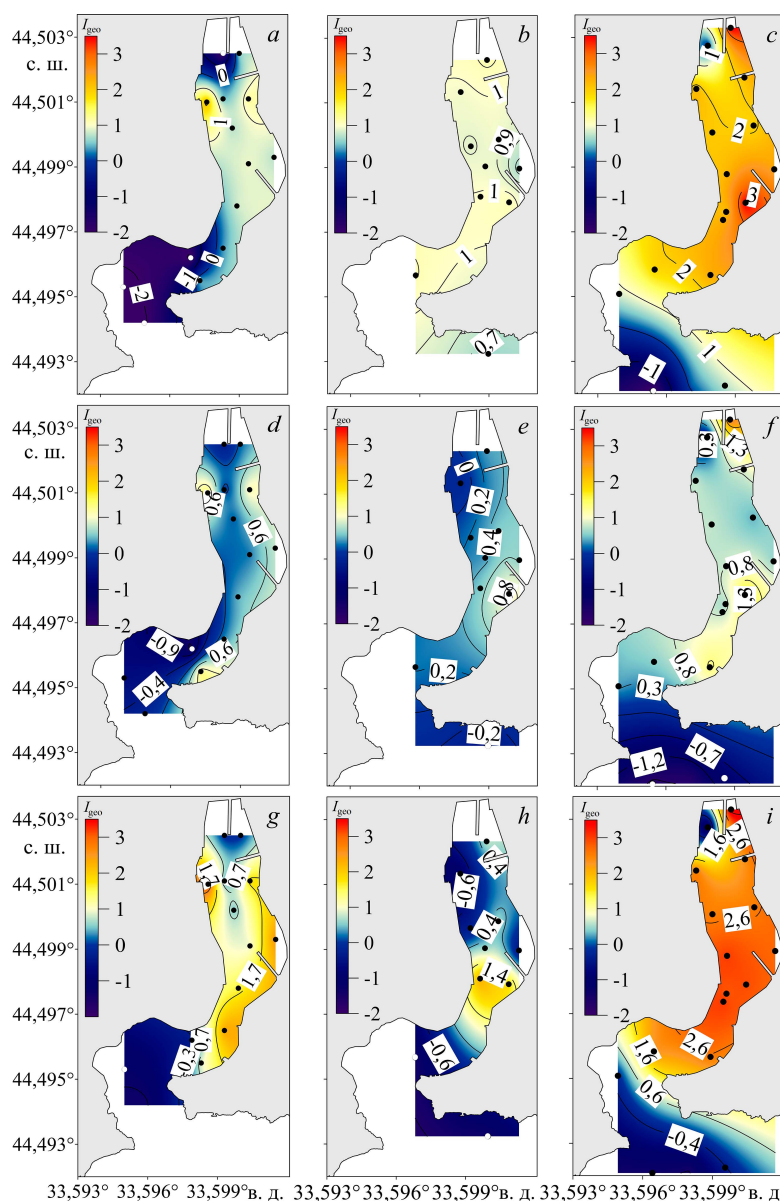
В зависимости от значений индекса геоаккумуляции в пробах 2005 г. выделялись донные осадки от почти незагрязненных ($-2,1 \dots -0,2$) для отложений южного бассейна бухты до средне загрязненных ($2,1-3,2$) для отложений северного бассейна (рис. 7, а, d, g). Среднее значение индекса I_{geo} составило 0,0 для Cu, 0,2 для Zn и 0,8 для Pb. В 2015 г. среднее значение индекса I_{geo} для Cu и Zn увеличилось до 0,9 и 0,3 соответственно, а для Pb, наоборот, сократилось до 0,1. Это также отразилось и на том факте, что для Cu и Zn уровень аккумуляции в отложениях южного бассейна вырос до умеренного.

По локальным уменьшениям значений индекса I_{geo} для Pb можно проследить расположение участков проведения дноуглубительных работ в акватории северного бассейна в районе выхода из штольни (3,2 в 2005 г. и $-1,1$ в 2015 г.) и в районе городского пляжа и стоянки маломерных судов (2,5 в 2005 г. и $-0,5$ в 2015 г.).

К 2018 г. значения индекса I_{geo} для Cu и Pb сильно изменились и составили в среднем 1,7 и 1,8 соответственно, для Zn средний индекс увеличился незначительно – с 0,3 в 2015 до 0,5 в 2018 г. Если среднее значение I_{geo} характеризовало отложения как умеренно загрязненные, то на отдельных станциях, особенно в северном бассейне, высокие значения представляли их как сильно загрязненные ($3,0-3,8$) (рис. 7, с, f, j).

Как отмечалось выше, повышенный уровень загрязнения донных отложений северного бассейна – результат совместного влияния природных и антропогенных факторов. Для сравнения: аналогичные значения параметра I_{geo} , полученные для донных отложений прибрежных районов Крыма, составили

в среднем $-1,44$ для Cu, $-0,4$ для Zn и $0,03$ для Pb [20]. Однако локализация загрязнения на участках, расположенных вблизи источников поступления коммунальных и ливневых стоков, а также яхтенных стоянок, позволяет заключить, что антропогенный вклад превышает природный, а увеличение значений исследуемых индексов и параметров (CF , PLI , C_{deg} , КО, I_{geo}) говорит о том, что этот вклад только возрастает.



Р и с. 7. Распределение параметра I_{geo} для Cu (a, b, c), Zn (d, e, f) и Pb (g, h, i) в донных отложениях Балаклавской бухты в 2005 г. (a, d, g), в 2015 г. (b, e, h), в 2018 г. (c, f, i)

F i g. 7. Distribution of I_{geo} parameter for Cu (a, b, c), Zn (d, e, f) and Pb (g, h, i) in the bottom sediments of Balaklava Bay in 2005 (a, d, g), 2015 (b, e, h) and 2018 (c, f, i)

Заключение

На примере Балаклавской бухты с использованием различных геохимических коэффициентов и индексов изучены особенности распределения различных микроэлементов в донных отложениях, получены оценки пространственного распределения областей повышенного обогащения и загрязнения, указывающие на изменение уровня техногенной нагрузки в 2005–2019 гг.

Для оценки вклада антропогенных источников в загрязнение донных отложений относительно среднего состава микроэлементов в прибрежных районах шельфа Крымского п-ова в работе использовались такие показатели, как коэффициенты загрязнения и обогащения, а также суммарные индексы загрязнения и геоаккумуляции.

Установлено, что уровень санитарно-токсикологической опасности загрязнения донных отложений Балаклавской бухты за исследуемый период изменился с допустимого и умеренно опасного до опасного и тяжелого.

Отмечено, что повышенные концентрации исследуемых элементов наблюдаются в пробах с преобладающей долей мелкозернистого илистого материала. По результатам сравнительного анализа концентраций металлов для Cu, Zn, Sr и Pb отмечено увеличение значений с 2005 до 2019 г., а для Mn, V и Fe, наоборот, уменьшение.

Согласно оценкам степени загрязнения донных отложений Балаклавской бухты, для таких элементов, как V, Cr и Ni, отмечался низкий уровень накопления и обогащения, не превышающий фоновые значения для прибрежных районов Крыма. Для Fe, Mn, Sr и Ti отмечаются локальные превышения фоновых значений и обогащение преимущественно в мелкодисперсных илах северного бассейна. Для Cu, Zn и Pb уровень загрязнения донных отложений изменялся в широком диапазоне от низкого в отложениях южного бассейна и на выходе из бухты до высокого в акватории северного бассейна.

Установлено, что повышенный уровень загрязнения донных отложений северного бассейна – результат совместного влияния природных и антропогенных факторов. Однако локализация загрязнения на участках, расположенных вблизи источников поступления коммунальных и ливневых стоков и яхтенных стоянок, позволяет заключить, что антропогенный вклад превышает природный, а увеличение значений исследуемых индексов и параметров свидетельствует о росте этого вклада.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dynamics and diagenesis of trace metals in sediments of the Changjiang Estuary / L. Duan [et al.] // *Science of the Total Environment*. 2019. Vol. 675. P. 247–259. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.190>
2. Spatial Distribution, Ecological Risk Assessment, and Source Identification of Metals in Sediments of the Krka River Estuary (Croatia) / N. Cukrov [et al.] // *Sustainability* 2024. Vol. 16, iss. 5. 1800. <https://doi.org/10.3390/su16051800>
3. Матишов Г. Г., Буфетова М. В., Егоров В. Н. Нормирование потоков поступления тяжелых металлов в Азовское море по оценкам интенсивности седиментационного самоочищения вод // *Наука Юга России*. 2017. Т. 13, № 1. С. 44–58. EDN YHEZQD.
4. Ledin M. Accumulation of metals by microorganisms – processes and importance for soil systems // *Earth-Science Reviews*. 2000. Vol. 51, iss. 1–4. P. 1–31. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(00\)00008-8](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00008-8)

5. *Sarah G., Amal Raj S.* Heavy Metal Bioaccumulation in Sediment and Benthic Biota // *Heavy Metals – Recent Advances* / Ed. B. A. Almayyahi. London : IntechOpen, 2023. P. 1–15. <https://doi.org/10.5772/intechopen.110015>
6. Комплексный мониторинг вод Балаклавской бухты (Черное море) в период 2000–2007 гг. / Н. П. Ковригина [и др.] // *Морской экологический журнал*. 2010. Т. 9, № 4. С. 62–75. EDN TMJYAF.
7. *Ломакин П. Д., Попов М. А.* Океанологическая характеристика и оценка загрязнения вод Балаклавской бухты. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2013. 218 с.
8. *Мухаметов С. С., Кондратьев С. И.* Экстремальные значения гидрохимических параметров в водах Балаклавской бухты в феврале 2015 г. // *Вестник Московского университета. Серия 5: География*. 2018. № 5. С. 14–21. EDN YMCBUT.
9. *Кубряков А. И., Попов М. А.* Моделирование циркуляции и распространение загрязняющей примеси в Балаклавской бухте // *Морской гидрофизический журнал*. 2005. № 3. С. 49–61. EDN YUFCJN.
10. *Фомин В. В., Репетин Л. Н.* Численное моделирование ветровых течений и распространения примеси в Балаклавской бухте // *Морской гидрофизический журнал*. 2005. № 4. С. 43–58. EDN YUNIZF.
11. *Фомин В. В., Полозок А. А.* Режим ветрового волнения в районе Балаклавской бухты // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря*. 2020. № 2. С. 53–67. EDN GJZQMA. <https://doi.org/10.22449/2413-5577-2020-2-53-67>
12. Факторы формирования и отличительные особенности физико-химических характеристик донных отложений Балаклавской бухты (Черное море) / К. И. Гуров [и др.] // *Морской гидрофизический журнал*. 2015. № 4. С. 51–58. EDN VDUWHL.
13. Органическое вещество и гранулометрический состав современных донных отложений Балаклавской бухты (Черное море) / Н. А. Орехова [и др.] // *Морской гидрофизический журнал*. 2018. Т. 34, № 6. С. 523–533. EDN VNVPHL. <https://doi.org/10.22449/0233-7584-2018-6-523-533>
14. Загрязняющие вещества в донных отложениях Балаклавской бухты (Черное море) / Е. А. Котельянец [и др.] // *Морской гидрофизический журнал*. 2019. Т. 35, № 5. С. 469–480. EDN GLPOSX. <https://doi.org/10.22449/0233-7584-2019-5-469-480>
15. *Тихонова Е. А., Котельянец Е. А., Гуров К. И.* Содержание органических веществ и тяжелых металлов в донных отложениях Балаклавской бухты (Черное море) // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря*. 2019. № 3. С. 82–89. EDN WTMDTK. <https://doi.org/10.22449/2413-5577-2019-3-82-89>
16. *Гуров К. И., Фомин В. В.* Математическое моделирование динамики гранулометрического состава донных отложений Балаклавской бухты под воздействием ветрового волнения // *Морской гидрофизический журнал*. 2021. Т. 37, № 1. С. 85–97. EDN YNYJMV. <https://doi.org/10.22449/0233-7584-2021-1-85-97>
17. *Кременчуцкий Д. А., Гуров К. И.* Распределение Cs и K в донных отложениях Балаклавской бухты (Черное море) // *Морской гидрофизический журнал*. 2021. Т. 37, № 2. С. 207–221. EDN YQGGLC. <https://doi.org/10.22449/0233-7584-2021-2-207-221>
18. Hydrocarbons composition of sea bottom sediments (Balaklava Bay, Black Sea) / O. V. Soloveva [et al.] // *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2023. Vol. 20. P. 2405–2416. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04167-y>
19. Concentration and distribution of hydrophobic organic contaminants and metals in the estuaries of Ukraine / R. M. Burgess [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. 2009. Vol. 58, iss. 8. P. 1103–1115. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.04.013>
20. *Gurov K. I., Kurinnaya Yu. S., Kotelyanets E. A.* Features of Accumulation and Spatial Distribution of Microelements in Bottom Sediments of the Crimea Coastal Regions // *Processes in GeoMedia – Volume III* / Ed. T. Chaplina. Cham : Springer Geology. 2021. P. 119–130. https://doi.org/10.1007/978-3-030-69040-3_12
21. *Bat L., Özkan E. Y., Oztekin H. C.* The contamination status of trace metals in Sinop coast of the Black Sea, Turkey // *Caspian Journal of Environmental Sciences*. 2015. Vol. 13, iss. 1. P. 1–10.

22. *Кораблина И. В., Барабашин Т. О., Каталевский Н. И.* Тяжелые металлы в донных осадках шельфа северо-восточной части Черного моря в современный период // Морской гидрофизический журнал. 2021. Т. 37, № 5. С. 591–609. EDN POFJWM. <https://doi.org/10.22449/0233-7584-2021-5-591-609>
23. Assessment of heavy metal pollution in marine sediments from southwest of Mallorca island, Spain / P. A. R. Ardila [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. 2023. Vol. 30. P. 16852–16866. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-25014-0>
24. *Soliman N. F., Nasr S. M., Okbah M. A.* Potential ecological risk of heavy metals in sediments from the Mediterranean coast, Egypt // Journal of Environmental Health Science and Engineering. 2015. Vol. 13. 70. <https://doi.org/10.1186/s40201-015-0223-x>
25. Dynamics of trace metals in a shallow coastal ecosystem: insights from the Gulf of Gabès (southern Mediterranean Sea) / S. Chifflet [et al.] // AIMS Environmental Science. 2019. Vol. 6, iss. 4. P. 277–297. <https://doi.org/10.3934/environsci.2019.4.277>
26. *Youssef M., El-Sorogy A.* Environmental assessment of heavy metal contamination in bottom sediments of Al-Kharrar lagoon, Rabigh, Red Sea, Saudi Arabia // Arabian Journal of Geosciences. 2016. Vol. 9. 474. <https://doi.org/10.1007/s12517-016-2498-3>
27. *Zhang J., Gao X.* Heavy metals in surface sediments of the intertidal Laizhou Bay, Bohai Sea, China: Distributions, sources and contamination assessment // Marine Pollution Bulletin. 2015. Vol. 98, iss. 1–2. P. 320–327. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.06.035>
28. *Fukushima K., Saino T., Kodama Y.* Trace metal contamination in Tokyo Bay, Japan // Science of the Total Environment. 1992. Vol. 125. P. 373–389. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90402-E](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90402-E)
29. *Bothner M. H., Buchholtz ten Brink M., Manheim F. T.* Metal concentrations in surface sediments of Boston Harbor: Changes with time // Marine Environmental Research. 1998. Vol. 45, iss. 2. P. 127–155. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(97\)00027-5](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(97)00027-5)
30. An overview of toxicant identification in sediments and dredged materials / K. T. Ho [et al.] // Marine Pollution Bulletin. 2002. Vol. 44, iss. 4. P. 286–293. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00251-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00251-X)
31. A comparative study of heavy metal concentration and distribution in deposited street dusts in a large and a small urban area: Birmingham and Coventry, West Midlands, UK / S. Charlesworth [et al.] // Environment International. 2003. Vol. 29, iss. 5. P. 563–573. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00015-1)
32. Contamination assessment of copper, lead, zinc, manganese and nickel in street dust of Baoji, NW China / X. Lu [et al.] // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 161, iss. 2–3. P. 1058–1062. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.052>
33. *Chon H.-T., Kim K.-W., Kim J.-Y.* Metal contamination of soils and dusts in Seoul metropolitan city, Korea // Environmental Geochemistry and Health. 1995. Vol. 17, iss. 3. P. 139–146. <https://doi.org/10.1007/BF00126082>
34. *Hakanson L.* An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach // Water Research. 1980. Vol. 14, iss. 8. P. 975–1001. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)
35. Problems in the Assessment of Heavy-Metal Levels in Estuaries and the Formation of a Pollution Index / D. L. Tomlinson [et al.] // Helgoländer Meeresuntersuchungen. 1980. Vol. 33. P. 566–575. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02414780>
36. *Muller G.* Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins: Veränderungen seit 1971 // Umschau. 1979. Vol. 79. P. 778–783.
37. *Овсяный Е. И., Котельянец Е. А., Орехова Н. А.* Мышьяк и тяжелые металлы в донных отложениях Балаклавской бухты (Черное море) // Морской гидрофизический журнал. 2009. № 4. С. 67–80. EDN WHCBON.
38. *Bantan R. A., Al-Dubai T. A., Al-Zubieri A. G.* Geo-environmental assessment of heavy metals in the bottom sediments of the Southern Corniche of Jeddah, Saudi Arabia // Marine Pollution Bulletin. 2020. Vol. 161. Part A. 111721. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111721>

39. Ecological risk evaluation in bottom-surface sediments and sub-surface water in the subtropical Meghna estuarine system / S. Bin Habib [et al.] // *Heliyon*. 2021. Vol. 7, iss. 11. e08324. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08324>
40. *Zoller W. H., Gladney E. S., Duce R. A.* Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole. *Science*. 1974. Vol. 183, iss. 4121. P. 198–200. <https://doi.org/10.1126/science.183.4121.198>
41. Ecological risk assessment and distribution of potentially harmful trace elements in lake sediments of Songnen Plain, NE China / R. Liu [et al.] // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018. Vol. 163, iss. 10. P. 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.037>
42. *Mehlhorn P., Newman B., Haberzettl T.* Comparison of Different Normalisers for Identifying Metal Enrichment of Sediment: A Case Study from Richards Bay Harbour, South Africa // *Sustainability of Southern African Ecosystems under Global Change* / Eds. G. P. von Maltitz, G. F. Midgley, J. Veitch, C. Brümmer, R. P. Rötter, F. A. Veihberg, M. Veste. Cham : Springer, 2024. P. 787–814. (Ecological Studies Series ; vol. 248). https://doi.org/10.1007/978-3-031-10948-5_27
43. Analysis of Spatial Variability of River Bottom Sediment Pollution with Heavy Metals and Assessment of Potential Ecological Hazard for the Warta River, Poland / J. Jaskuła [et al.] // *Minerals*. 2021. Vol. 11, iss. 3. 327. <https://doi.org/10.3390/min11030327>
44. Historical reconstruction of trace element concentrations and fluxes in a tropical coastal lagoon (Mexican Pacific) derived from ²¹⁰Pb radiochronology / J. F. Ontiveros-Cuadras [et al.] // *Continental Shelf Research*. 2021. Vol. 213. 104315. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2020.104315>
45. *Zhang J., Liu C. L.* Riverine Composition and Estuarine Geochemistry of Particulate Metals in China – Weathering Features, Anthropogenic Impact and Chemical Fluxes // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2002. Vol. 54, iss. 6. P. 1051–1070. <https://doi.org/10.1006/ecss.2001.0879>
46. *Essien J. P., Antai S. P., Olajire A. A.* Distribution, Seasonal Variations and Ecotoxicological Significance of Heavy Metals in Sediments of Cross River Estuary Mangrove Swamp // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2009. Vol. 197, iss. 1–4. P. 91–105. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9793-x>
47. *Salomons W., Förstner U.* Metals in the Hydrocycle. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1984. 352 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-69325-0>
48. *Özşeker K., Erüz C., Terzi Y.* Evaluation of toxic metals in different grain size fractions of sediments of the southeastern Black Sea // *Marine Pollution Bulletin*. 2022. Vol. 182. 113959. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113959>
49. Analysis of heavy metals in sediments with different particle sizes and influencing factors in a mining area in Hunan Province / W. Que [et al.] // *Scientific Reports*. 2024. Vol. 14. 20318. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-71502-3>
50. *Abdallah M. A. M.* Accumulation and distribution of heavy metals in surface sediments from the continental shelf adjacent to Abu Qir Bay, Egypt, as a function of grain size // *Geo-Marine Letters*. 2023. Vol. 43. 2. <https://doi.org/10.1007/s00367-022-00743-w>

Об авторах:

Гуров Константин Игоревич, научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), кандидат географических наук, **ORCID ID: 0000-0003-3460-9650**, **Scopus Author ID: 57200248245**, **ResearcherID: L-7895-2017**, **SPIN-код: 5962-7697**, gurovki@gmail.com

Котельянец Екатерина Александровна, младший научный сотрудник, отдел гидрофизики шельфа, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), **ORCID ID: 0009-0007-1921-3566**, **Scopus Author ID: 36059344400**, **ResearcherID: AAA-8699-2019**, **SPIN-код: 4390-5829**, plistus@mail.ru

Гурова Юлия Сергеевна, научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), кандидат географических наук, **ORCID ID: 0000-0002-9826-4789**, **Scopus Author ID: 57964475800**, **ResearcherID: AAB-5628-2019**, **SPIN-код: 9777-8929**, gurova@mhi-ras.ru