

## *Глава 3*

# **ГЕОХИМИЯ РЕЧНОГО СТОКА В ЧЕРНОЕ МОРЕ**

### **3.1. Особенности геохимии речного стока в Черное море**

*В.В. Гордеев*

#### **Введение**

Реки представляют собой важнейшее звено взаимосвязи между континентами и морями и океанами. В глобальном масштабе речной сток поставляет в Мировой океан около 80% всего осадочного материала, в составе которого на долю твердого (взвешенного) материала приходится порядка 73% и на долю растворенных веществ – около 6% [Лисицын, 1974].

Исследования последних лет, проводимые в морях России (Белом, Черном, Каспийском, Балтийском и Баренцевом) под руководством академика А.П. Лисицына, показали, что каждое море имеет свои особенности и роль разных источников поставки осадочного материала (речной сток, эоловый материал, абразия берегов, ледовый сток и другие) может существенно различаться в разных морях. Так, для Белого моря важнейшим источником является абразия берегов, почти на порядок превышающая вклад речного стока при почти незначимом вкладе остальных источников [Гордеев, Лисицын, 2017], тогда как в Каспийском море (Средний и Южный Каспий) поставки в море осадочного материала реками и за счет выпадений из атмосферы (эоловый материал) оказываются одного порядка [Система Каспийского моря, 2016].

Для морских геологов, изучающих процессы осадконакопления и геохимии в морских акваториях, необходимы знания как об объемах водного и твердого стока

рек, так и о химическом составе речных вод и гранулометрическом, минеральном и химическом составе речных взвесей, поступающих в море с обширных водосборных площадей.

Многолетние исследования показали [Гордеев, 1983, 2012], что система река–море (или области маргинального фильтра) представляет собой эффективную ловушку осадочного материала как природного, так и антропогенного происхождения на пути от континента к океану. Было показано, что в большинстве случаев в этой зоне осаждаются до 90–95% взвеси и от 5–10 до 80% для разных элементов их растворенных форм.

Понятно, что этот задержанный в маргинальных фильтрах осадочный материал не принимает участия в процессах осадкообразования в открытых частях морей и океанов. Поэтому очень важно знать объемы материала, проникающего в открытые части морей и океанов (их называют чистыми потоками – *net fluxes*), оценки которых можно получить только при изучении процессов трансформации осадочного материала в зонах смешения речных и морских вод.

Наблюдения за уровнем речных вод и водным стоком были начаты в России еще во второй половине XIX века (например, на Северной Двине в 1882 г. [Иванов, Брызгалов, 2007]). Были опубликованы фундаментальные работы [Лопатин, 1952; Самойлов, 1952; Львович, 1974; Корзун и др., 1974; Михайлов, 1997 и др.]. Однако изучать содержания редких и рассеянных элементов в речной воде и взвеси и других поверхностных водах суши начали в Гидрохимическом институте Гидрометслужбы СССР только в 1953 г. Первые данные о содержании микроэлементов в воде и взвеси рек бассейна Черного моря (Fe, Mn, V, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Sn, Pb в водах Днестра, Риони и Дуная) были опубликованы в работах [Коновалов, 1959; Коновалов и др., 1968]. Применявшиеся в то время методы пробоотбора и химико-спектральный метод не позволяли избежать возможных загрязнений от химической посуды и химических реактивов, и чувствительность определений была недостаточна для многих элементов (так, Co, Ag, Sn, Pb не были определены в растворенном состоянии). Весной 1976 г. были выполнены экспедиционные исследования по устьям рек Каспийского моря (начальник отряда В.В. Гордеев) и устьям рек Черного моря (начальник отряда В.Е. Артемьев). Были отобраны многочисленные пробы воды и взвеси, выполнены определения элементного состава и органического углерода и формы нахождения группы металлов в этих пробах [Гордеев и др., 1978; Демина и др., 1978; Демина, 1982].

В 70-х годах XX века активные исследования Черного моря, включая отдельные работы по геохимии речного стока, проводились под эгидой АН Украины. Можно упомянуть появившиеся тогда некоторые публикации [Линник, Набиванец, 1978; Овсяный, 1980; Коган, 1969 и др.]. Основные итоги были обобщены в монографии «Геохимия Черного моря», написанной А.Ю. Митропольским, А.А. Безбородовым и Е.И. Овсяным [1982].

Заметный вклад в седиментологические и геохимические исследования стока рек Грузии (по состоянию на начало 2000-х годов) внесли грузинские авторы [Голиадзе и др., 1975; Хмаладзе, 1978; Супаташвили и др., 1973, 1974, 1979; Джаошвили, 2003].

Известны публикации по стоку рек с побережья Турции [Algan et al., 2000; Nay, 1994; Yigiterhan, Murray, 2008], Болгарии [Печинков, 1961; Рождественский, 1979 и др.], Румынии [Georgescu et al., 1973; Panin, 1989; Popa, 1993; Cocisu et al., 1997; Bondar et al., 1991].

Обширные исследования северо-западной части Черного моря, находящейся под большим влиянием стока Дуная, были проведены в 90-х годах прошлого века в рамках международной программы EROS (European River Ocean System), основной целью которой было изучение биогеохимических процессов и влияния на них деятельности человека в прибрежной зоне моря. В период с 1994 по 1998 гг. команда EROS сконцентрировала исследования на нижнем течении Дуная и его дельте. Река Дунай, получающая бытовые и промышленные сбросы с территорий 10 европейских государств, рассматривалась как основной источник загрязнений, поступающих в Черное море. Основные результаты программы были опубликованы в специальном номере журнала «*Estuarine, Coastal and Shelf Science*» [2002].

После распада Советского Союза в начале 90-х годов исследования практически по всем направлениям резко сократились или совсем прекратились. За период с начала 90-х годов в течение 15–20 лет в литературе не удалось найти научных публикаций по геохимии речного стока в Черное море.

Начиная с 2006 г. Институт океанологии им. П.П. Ширишова РАН проводил ежегодные экспедиции в российской зоне Кавказского побережья Черного моря в рамках комплексной программы «Малые реки Черного моря» (руководитель программы член-корреспондент РАН П.О. Завьялов) [Завьялов и др., 2014]. Одной из целей программы были всесторонние исследования воды и взвеси малых рек и зон их смешения с морскими, которые могли бы дать ответ на вопрос: оказали ли влияние строительные работы в регионе Сочи в связи с подготовкой и проведением Зимних Олимпийских игр зимой 2014 г. на экологическое состояние малых рек? Во время экспедиций отобранные пробы воды фильтровались через ядерные фильтры для отделения взвеси, и образцы фильтрованной воды и взвеси анализировались в Москве на содержание группы тяжелых металлов [Гордеев и др., 2015].

Мониторинг тяжелых металлов в воде рек и других средах выполняется в рамках Государственной службы по наблюдению и контролю загрязнения среды. В опубликованном в 2014 г. ежегоднике «Качество поверхностных вод Российской Федерации» данные по металлам в малых реках Кавказского побережья Черного моря отсутствуют.

Цель настоящей главы состоит в том, чтобы дать обзор современного состояния исследований по геохимии речного стока в Черное море и в областях смешения речных и морских вод (т.е. в зонах маргинальных фильтров рек).

### Водный и твердый сток рек

В Черное море впадает около 1000 рек, преобладающее большинство которых относятся к малым рекам (только около 500 рек имеют длину более 10 км) [Джаошвили, 2003]. К категории крупных рек (с площадью водосбора более 10 000 км<sup>2</sup>) относятся всего 10 рек, крупнейшей из которых является река Дунай (вторая по величине река Европы после Волги) [Михайлов, 1997].

Ш.В. Джаошвили [2003] разделяет береговую зону Черного моря в контексте речного стока на 6 секторов: северо-восточный (Россия), восточный (Грузия – по состоянию на 2000 г.), южный (Турция), юго-западный (Болгария), северо-западный (Румыния и Украина) и побережье Крыма (Россия). В соответствии с таким делением основные характеристики рек Черного моря представлены в табл. 3.1.1 (по [Джаошвили, 2003] с дополнениями автора).

В Российском секторе почти все реки небольшие, крупнейшая река – Мзымта, имеющая водный сток 1,56 км<sup>3</sup>/г. и твердый сток 0,26 млн. т/г. Средняя высота бассейнов рек увеличивается от 130–200 м на севере сектора до 1300 м на юге (Мзымта), концентрация взвеси колеблется в пределах 150–600 мг/л, в среднем 250 мг/л. Реки северо-восточного сектора моря слабо подвержены влиянию антропогенного фактора [Mikhailov, Mikhailova, 2007]. Реки восточного побережья гораздо более полноводные (табл. 3.1.2). Почти 3/4 стока дают 4 основных реки – Бзыбь, Кодори, Риони, Чорохи и Канал Эрицкали (контролирующий стоки реки Ингури) [Mikhailov, Mikhailova, 2007]. Большая часть водосборов рек расположена в горах, их средняя высота колеблется в пределах 560–1840 м. Средняя мутность рек составляет около 400 мг/л, а у Чороха достигает 970 мг/л.

В устье Ингури сток воды снизился с 1976 г. с 5,2 до 1,25 км<sup>3</sup>/г. в результате отвода вод в Канал Эрицкали с ежегодным расходом в 100 м<sup>3</sup>/с [Mikhailov, Mikhailova, 2007]. Расход твердого материала снизился в реке Риони с 3,4 млн. т в год до 2,6 млн. т за счет осаждения в водохранилище [Джаошвили, 2003]. Данные В.Н. Михайлова [1997] по этой реке резко отличаются от приведенных – водный сток 12,9 км<sup>3</sup>/г./12,7 (т.е. почти не изменился после строительства 4 плотин, однако сток наносов резко упал – с 10,2 в 1939–1958 гг. до 4,3 млн. т/г. в результате зарегулирования реки водохранилищами).

Водный сток рек Турции был рассчитан с применением метода водного баланса [Джаошвили, 1986, 2003].

Наиболее крупными реками являются Езил-Ирмак, Кизил-Ирмак, Филос и Сакарья. Реки используются для ирригации и других нужд, что приводит к невозвратным потерям. В природных условиях объем стока всех рек Турции составляет около 42 км<sup>3</sup>/г. Ежегодные потери стока достигают 3–5 км<sup>3</sup>. Полный сток взвеси близок к 13,6 млн т/г, почти половина которого приходится на реки Филос и Сакарья. Средняя мутность речных вод Турции около 360 мг/л.

Таблица 3.1.1

Основные характеристики рек бассейна Черного моря

Река	Площадь водосбора, км <sup>2</sup>	Средняя высота водосбора, м	Сток воды км <sup>3</sup> /г	Средний годовой расход, м <sup>3</sup> /с	Модуль стока, л/с·км <sup>2</sup>	Сток взвеси, 10 <sup>3</sup> т/г	Средняя мутность, мг/л	Ссылка
<b>Реки северо-восточного побережья России</b>								
Шахе	553	850	1,161	36,8	66,5	211	180	Джаошвили, 2003
Сочи	296	720	0,508	16,1	54,3	101	200	««
Мзымта	885	1309	1,562	49,5	55,9	258	165	««
Малые реки	3080	–	3,117	99,3	32,2	1026	330	««
Все реки	5076	–	6,35	201	39,6	1596	245	Mikhailov, Mikhailova, 2007
<b>Реки восточного побережья (Абхазия и Грузия)</b>								
Псоу	421	1110	0,606	19,2	75,6	158	260	Джаошвили, 2003
Бзыбь	1510	1570	3,679	120	79,65	767	200	««
Гумиста	576	1050	1,051	33,3	57,8	264	250	««
Кодори	2030	1680	4,17	132	65	1295	310	««
Галицга	483	880	0,928	29,4	60,9	94,7	100	««
Ингури	4060	1840	5,207/1,247	192/50	40,6/–	2700/450	520/360	««
Хобби	1340	560	1,895	50,1	44,8	221	««	««
Риони	13400	1084	9,62/3,75	305/119	31,6/–	3390/2630	350/700	««
Супса	1130	970	1,581	50,1	44,3	246	195	««
Натанеба	657	830	0,773	24,5	37,3	146	190	««
Кинтриша	291	835	0,527	16,7	57,4	22,3	42	««
Чорох	22100	1530	8,71	276	12,5	8440	970	««
Малые реки	14217	–	7,37	222	15,6	433	60	««
Все реки	50335	–	45,7	1447	28,7	18587	405	Mikhailov, Mikhailova, 2007 ««

Таблица 3.1.1 (продолжение)

Река	Площадь водосбора, км <sup>2</sup>	Средняя высота водосбора, м	Сток воды км <sup>3</sup> /г	Средний годовой расход, м <sup>3</sup> /с	Модуль стока, л/с·км <sup>2</sup>	Сток взвеси, 10 <sup>3</sup> т/г	Средняя мутность, мг/л	Ссылка
<b>Реки южного побережья Турции</b>								
От Чорохи до Харлит	9500	ср. 800	5,7	–	19,0	1270	220	Джаошвили, 2003
Харлит	3500	900	1,10	–	10,0	510	460	«–»
От Харлит до Ешиль-Ирмак	11000	ср. 800	4,50	–	13,0	1440	320	«–»
Ешиль-Ирмак	36100	650	5,30	–	4,65	12500/330	2400/–	«–»
От Ешиль-Ирмак до Кызыл-Ирмак	2500	ср. 300	0,95	–	12,0	298	–	«–»
Кызыл-Ирмак	78600	810	5,9	–	2,38	16700/440	–	«–»
От Кызыл-Ирмак до Филос	9900	ср. 350	3,1	–	7,0	1020	–	«–»
Филос (Епидже)	13100	700	2,9	–	10,0	3700	–	«–»
От Филос до Сакарья	3600	ср. 300	1,15	–	3,15	370	–	«–»
Сакарья	56500	430	5,6	–	9,60	4600/3800	–	«–»
От Сакарья до Резовски	4600	ср. 200	1,45	–	9,60	420	–	«–»
Все реки	22910	–	37,65	–	5,21	13598	–	«–»
<b>Побережье Болгарии</b>								
Велена	995	362	0,296/0,276	9,412/8,76	9,5/–	78/65	260/236	Джаошвили, 2003
Камчия	5358	327	0,873/0,607	27,7/19,2	5,2/–	1122/462	1300/760	«–»
Малые реки	2324	–	0,295	9,42	4,05	262/224	890/–	«–»
Все реки	8678	–	1,18	37,3	4,30	751,1	640	Mikhailov, Mikhailova, 2007

Таблица 3.1.1 (окончание)

Река	Площадь водосбора, км <sup>2</sup>	Средняя высота водосбора, м	Сток воды км <sup>3</sup> /г	Средний годовой расход, м <sup>3</sup> /с	Модуль стока, л/с·км <sup>2</sup>	Сток взвеси, 10 <sup>3</sup> т/г	Средняя мутность, мг/л	Ссылка
<b>Северо-западное побережье (Румыния и Украина)</b>								
Дунай	817000	—	200 203 203	680	7,72	87800/51200 67700/42200 68000	440/260 330/210 335	Джаошвили, 2003 Михайлов, 1997 Meubeck, Ragu, 1995
Днестр	72100	—	10,2/9,1 10,7	320/286	4,4/— 4,68	2500/1730 3000	245/195 280	Джаошвили, 2003 Meubeck, Ragu, 1995
Южный Буг	63700 46000	—	2,2 3,4 2,83	69	1,1 1,68 —	200 500 830	90 150 290	Джаошвили, 2003 Meubeck, Ragu, 1995 Georgievsky et al., 1996
Ингул	9700	—	0,60	18,5	1,9	120	210	Джаошвили, 2003
Днепр	503000 — 504000	—	53,0/43,5 53,0/43,3 53,6	1683/1375	3,3/— — 3,34	2100/800 800/— 2300	40/18 15/— 43	Джаошвили, 2003 Михайлов, 1997 Meubeck, Ragu, 1995
Все реки	1465000	—	265,0/263,2	8410/8340	5,74/5,69	60300/41500	230/160	Mikhailov, Mikhailova, 2007
<b>Реки Крыма (Россия)</b>								
Альма	633	500	0,044	1,40	2,2	44,2	1000	Джаошвили, 2003
Кара	110	800	0,042	1,32	12,0	12,1	290	«—»
Кокозка	836	910	0,37	1,17	1,4	25,9	700	«—»
Бельбек	270	730	0,068	2,16	8,0	32,4	480	«—»
Черная	47,6	730	0,046	1,47	31	0,57	12	«—»
Малые реки	904	—	0,037	1,17	1,3	16,6	450	«—»
Все реки	2217	—	0,0276	8,75	3,95	132	470	Mikhailov, Mikhailova, 2007

Таблица 3.1.2

**Современный вынос воды и взвеси реками в Черное море  
[Mikhailov, Mikhailova, 2007]**

Сектор побережья	Площадь водосбора, 10 <sup>3</sup> км <sup>2</sup>	Годовой расход воды, м <sup>3</sup> /с	Водный сток, км <sup>3</sup> /год	Твердый сток, 10 <sup>6</sup> т/год	Средняя мутность, мг/л
Северо-восточный (Россия)	5,1	201	6,4	1,6	250
Восточный (Абхазия, Грузия)	50,3	1450	45,7	18,6	405
Южный (Турция)	229	1190	37,7	13,6	360
Юго-западный (Болгария)	8,7	37,3	1,2	0,75	640
Северо-западный (Румыния и Уараина)	1465	8340	263,2	41,5	160
Крым (Россия)	2,2	8,8	0,28	0,13	470
Всего	1760	11230	354,5	76,2	215

Из рек Болгарии можно выделить только реку Камчию (водный сток по состоянию на начало 2000-х – 0,6 км<sup>3</sup>/г., сток наносов – 0,46 млн т/г.).

Общий водный сток всех рек Крыма не превышает 0,3 км<sup>3</sup>/г., а взвешенная нагрузка составляет 0,132 млн. т/г. Наиболее крупные реки сосредоточены в северо-западном секторе (побережья Румынии и Украины). Дунай, Днестр, Южный Буг и Днепр выносят в Черное море по состоянию на начало 2000-х годов около 263 км<sup>3</sup>/г. воды и 41,5 млн. т/г. взвеси. По данным В.Н. Михайлова [1997], водный сток Дуная зависит от климатических изменений. Несмотря на изъятие части стока и регулирование стока во второй половине XX века сток Дуная даже несколько возрос (с 199 до 208 км<sup>3</sup>/г.) благодаря положительным изменениям атмосферных выпадений.

Взвешенная нагрузка дунайских вод, напротив, сильно снизилась после строительства ряда крупных водохранилищ. Стоки воды и взвеси Днестра и Днепра также заметно снизились после ввода в действие водохранилищ (см. табл. 3.1.1).

Оценки общего водного и взвешенного стока всех рек бассейна Черного моря представлены в табл. 3.1.2 (по данным [Mikhailov, Mikhailova, 2007]).

Из таблицы следует, что общая площадь водосбора Черного моря составляет около 1,8 млн. км<sup>2</sup>. По состоянию на начало 2000-х годов водный сток всех рек составлял 354,5 км<sup>3</sup>/г. и сток взвеси 76,2 млн. т/г. Средняя концентрация взвеси в черноморских реках, по нашей оценке, равна 215 мг/л, что примерно в 2 раза с небольшим уступает среднеглобальной концентрации (около 500 мг/л) [Гордеев, 1983].



## Растворенные макроионы в речных водах

Средние многолетние концентрации основных катионов и анионов в воде крупных рек бассейна Черного моря представлены в табл. 3.1.3. Сравнение со средними глобальными концентрациями (по оценкам М. Меубека) показывает, что минерализация черноморских рек существенно выше (кроме р. Кодори) и колеблется в пределах 150–600 мг/л. При этом если минерализация воды горных рек (Бзыбь, Ингури, Кодори, Риони), средняя высота водосбора которых превышает 1500 м (см. табл. 3.1.1), лишь незначительно выше среднеглобальной, то вода крупных рек, протекающих по густонаселенным регионам с развитой промышленностью и сельским хозяйством, гораздо более минерализована. Концентрации почти всех основных катионов (Ca, Mg, Na) и анионов ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4$  и Cl) в этих реках в 3–5 раз превышают глобальный уровень.

Выполненные во время международной комплексной экспедиции «Голубой Дунай-90» [Созинов и др., 1993] исследования показали, что повышение минерализации отмечалось ниже выпуска сточных вод промышленными предприятиями и ниже впадения больших притоков (Прут, Савва, Тиса, Морава). К устью происходит постепенное повышение минерализации – от 325 (Вена) до 440 мг/л (Вилково) [Чернявская и др., 1993].

В дунайской воде, как и в воде других рек бассейна, преобладает анион  $\text{HCO}_3^-$  и катион  $\text{Ca}^+$ . По классификации О.А. Алекина [1970] воды этих рек относятся к гидрокарбонатному классу с преобладанием суммы Ca+Mg над Na+K.

Как отмечено в работе [Чернявская и др., 1993], в последние годы в дунайской воде заметно возросли концентрации Na, K, Cl,  $\text{SO}_4$ . Наметилась метаморфизация воды в сторону засоления, что связано с увеличением объемов водоотбора на хозяйственные нужды и орошение при постоянном росте поступления в реку сточных вод. Аналогичная ситуация имеет место и в бассейнах Южного Буга, Днестра и Днепра.

Ионный сток Дуная у Измаила за 1980 г., 1987–1990 гг. колебался от 33 до 48 млн. т в маловодные годы и возрастал до 64 млн. т в годы с повышенной водностью, составляя в среднем 51 млн. т. Антропогенная составляющая стока главных ионов у Измаила возросла с 1975 по 1990 гг. с 2,3 до 8,6 млн. т/г. [Чернявская и др., 1993].

## Органический углерод

Средние концентрации растворенного и взвешенного органического углерода, содержания  $\text{C}_{\text{орг}}$  в сухой взвеси рек и имеющиеся в литературе оценки выноса органического вещества (ОВ) в Черное море показаны в табл. 3.1.4. В Советском Союзе огромный объем данных был накоплен по содержанию ОВ в реках

Таблица 3.1.3

## Макроионный состав речных вод в бассейне Черного моря

Река	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Σ	Сток солей 10 <sup>6</sup> т/г	Ссылка
Дунай	58,9	27,15	17	2	52,8	63,4	203	424	–	Рора, 1993
	4,9	9	9	1	19,5	24	190	3015	88,68	Меубек, 1979
	47,78	17,46	49,4	49,4	57,3	57,1	206	427	50,6 52,0/76,0	Чернявская и др., 1993 Михайлов, 1997
Южный Буг	64,8	17,1	32,9	32,9	16,4	26,4	299	460	1,66	Tsirkunov et al., 1998 Gordeev, Tsirkunov, 1998
	83,0	28,9	38,7	1	43,3	68,6	321	585	1,99	Меубек, Ragu, 1995
	–	–	–	–	–	–	–	–	1,14	Михайлов, 1997
Днестр	69	25,8	62	1	63,2	115,9	227,2	568	6,08	Меубек, Ragu, 1995
	–	–	–	–	–	–	–	–	4,81	Gordeev, Tsirkunov, 1998
Днепр	108	35	70	6	82,6	139	368	809	–	Закревский и др., 1989
	44,2	10,3	14	1	17,1	31,3	152,6	273,6	14,61	Меубек, Ragu, 1995
	40,7	5,7	4,3	4,3	3,1	10,2	144	208	15,6	Gordeev, Tsirkunov, 1998
	–	–	–	–	–	–	–	–	13,4	Михайлов, 1997
Ингури	23,7	4,3	7,6	1	4,3	19,4	77,6	142,3	0,22	Меубек, Ragu, 1995
	–	–	–	–	–	–	–	–	0,63	Gordeev, Tsirkunov, 1998
	33,2	10,9	5,9	5,9	2,2	9,9	37,8	138	0,507	Михайлов, 1997
Бзыбь	27,2	3,4	2,4	1	3,4	13,6	98,6	152,2	–	Меубек, Ragu, 1995
	26,2	4,1	4,5	4,5	1,8	12,3	95,6	151	0,44	Gordeev, Tsirkunov, 1998
Кодори	17,7	2,2	3,4	1	2,3	11,9	59,6	98	0,39	Меубек, Ragu, 1995
	15,8	2,3	4,8	4,8	1,7	12,5	54,3	90,5	0,45	Gordeev, Tsirkunov, 1998

Таблица 3.1.3 (окончание)

Река	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Σ	Сток солей 10 <sup>6</sup> т/г	Ссылка
Риони	35,1	11,7	6,1	1	4,6	22,7	128,5	209,6	2,76	Meуbeck, Ragu, 1995
	39,1	6,1	9,0		3,6	21,4	135	216	3,31	Gordeev, Tsirkunov, 1998
Средняя концен- трация в реках Мира:										Meуbeck, 1979
природная	13,4	3,35	5,15	1,3	5,75	8,25	52,0	89,2		
с учетом антропо- генного загрязне- ния (по состоянию на 1970 г.)	14,7	3,65	7,2	1,4	8,25	11,5	53,0	99,7		
средняя взвешен- ная	11,9	2,98	5,52	1,72	5,92	8,4	48,65	85,1		Meуbeck, 2004
медианная	20,0	4,56	3,40	1,0	3,4	10,5	76,58	119,44		

Таблица 3.1.4

## Растворенный и взвешенный органический углерод в реках Черного моря

Реки	РОУ, мг/л	ВОУ, мг/л		РОУ	Вынос в море (10 <sup>3</sup> т/г)	Ссылка
		мг/л	%	РОУ+ВОУ		
Дунай	4,6	2,7	1,5	63	–	Глаголева, 1959 Артемьев, 1993 Saliot et al., 2002 Saliot et al., 2002 Черняховская и др., 1993
	5,5	3,4	1,1	62	–	
	2,7	–	–	–	–	
	3,6	–	–	–	–	
	–	–	–	–	110 (1980-1990)	
Южный Буг	7,9 (1936-1965)	–	–	–	21,4 (1936-1965)	Мальцева, 1980
	7,7 (1966-1975)	–	–	–	26,0 (1966-1975)	Мальцева, 1980
	2,1	2,2	7,8	46	–	Артемьев, 1993
Днепр	4,9	0,9	16,1	84	260	Артемьев, 1993
	8,3 (1936-1965)	–	–	–	356,3 (1936-1965)	Мальцева, 1980
	9,9 (1966-1975)	–	–	–	458,8 (1966-1975)	Мальцева, 1980
	9,9	9,9	9,4	83	–	Глаголева, 1959
–	–	–	–	–	421	Gordeev, Tsirkunov, 1998
Днестр	4,8	–	–	–	–	Артемьев, 1993
	5,9 (1936-1965)	–	–	–	58,1 (1936-1965)	Мальцева, 1980
	4,8 (1966-1975)	–	–	–	56,0 (1966-1975)	Мальцева, 1980
	–	–	–	–	87	Gordeev, Tsirkunov, 1998
Риони	3,0 (1936-1965)	–	–	–	38 (1936-1965)	Мальцева, 1980
	2,1 (1966-1975)	–	–	–	26,5 (1966-1975)	Мальцева, 1980
	0,9	1,9	0,7	32	–	Глаголева, 1959
	–	–	1,2	–	–	Савенко, 2006
Чорох	1,4	27,8	0,7	5	–	Глаголева, 1959
	–	–	1,0	–	–	Артемьев, 1993
Сочи	–	4,2	2,3	–	–	Никаноров и др., 2010а
	–	–	–	–	14,2 (1981-1985)	Никаноров и др., 2010а
	–	–	–	–	5,04 (1986-1990)	
	–	–	–	–	1,72 (1991-1995)	
	–	–	–	–	2,13 (1996-2000)	
Реки Мира	5,75	–	1,0	–	–	Meubeck, 1982
	–	2,1	2,1	–	–	Савенко, 2006

в рамках системы Гидрометеослужбы. Общее ОВ в нефилтрованных пробах воды определялось после перманганатного или бихроматного окисления ОВ, и концентрации рассчитывались умножением на определенный экспериментально переходный коэффициент [Мальцева и др., 1987; Мальцева, 1980]. Эти данные представлены в табл. 3.1.4 для рек Днепр, Днестр, Южный Буг и Риони. Гораздо меньше данных, полученных современными методами анализа после отделения взвешенных веществ фильтрацией через стекловолоконистые фильтры GF/F [Артемьев, 1993 и др.].

Из данных табл. 3.1.4 следует, что концентрация растворенного органического углерода (РОУ) в крупных реках бассейна Черного моря колеблется в пределах 1–10 мг/л, что в принципе мало отличается от среднеглобальной концентрации – 5,75 мг/л [Meubeck, 1982]. Также отчетливо видно, что в воде горных рек концентрация РОУ в несколько раз ниже, чем в равнинных реках. Содержание  $C_{\text{орг}}$  во взвеси рек (ВОУ), выраженное в процентах на сухую взвесь, редко превышает 1%, что примерно в 2 раза ниже, чем во взвеси рек Мира. Эта закономерность четко проявляется в глобальном масштабе [Ittekkot, Laane, 1991]: содержание  $C_{\text{орг}}$  во взвеси рек с мутностью <15 мг/л (8,4%) снижается при мутности 150–1500 мг/л до <1,6%. В этом же направлении (от равнинных рек к горным) резко снижается вклад РОУ в общее содержание РОУ+ВОУ – от 84% в водах Днепра до 5% в горной реке Чорохи (см. табл. 3.1.4).

В работе [Никаноров и др., 2010а] подчеркивается, что с 60-х годов прошлого века шло резкое усиление антропогенного воздействия на водные ресурсы как со стороны индустриального, так и аграрного сектора экономики. Так, по сравнению с 60-ми годами в 70-ые объем используемых органических и минеральных удобрений увеличился вдвое, а в 80-ые – утроился, что не могло не отразиться на речном стоке ОВ и биогенных элементов. По данным этих авторов, в 1981–2000 гг. на техногенную составляющую стока ОВ в Черное и Каспийское море приходилось 25–60% его общего выноса.

### Биогенные элементы

К числу наиболее важных биогенных элементов относятся азот, фосфор и кремний. В природных водах, в том числе в речных, обычно определяются растворенные неорганические формы азота – нитраты ( $\text{N-NO}_3$ ), аммонийный азот ( $\text{N-NH}_4$ ) и гораздо реже нитриты ( $\text{N-NO}_2$ ), органический азот ( $\text{N}_{\text{орг}}$ ) и общий растворенный ( $\text{N}_{\text{общ}}$ ). Растворенный фосфор существует в виде ортофосфатов ( $\text{P-PO}_4$ ) и общего растворенного фосфора ( $\text{P}_{\text{общ}}$ ). К числу биогенных элементов часто относят растворенный кремний ( $\text{SiO}_2$ ).

Типичные концентрации этих элементов в водах черноморских рек показаны в табл. 3.1.5. Сравнение концентраций биогенов в реках Черного моря с типичными

для рек Мира [Мейбек, 1982] ясно показывает, что концентрации нитратов практически во всех реках моря значительно превышают глобальный уровень. Только воды Днестра и Южного Буга близки к среднемировому значению (0,11–0,25 мг/л против 0,1 мг/л), тогда как самые высокие концентрации характерны для Дуная (в 10–20 раз выше глобальных). Очень высоки во всех реках Черного моря (представленных в табл. 3.1.5) концентрации аммонийного азота (в 20–30 раз выше среднемирового в водах Ю. Буга, Днестра, Кодори, до 65 раз в Ингури). Концентрации фосфатов лишь немного выше глобальных в горных реках, но в 15–30 раз превышают его в Дунае. Столь высокие концентрации неорганических форм N и P указывают на большое влияние антропогенного фактора.

Таблица 3.1.5

## Концентрации биогенных элементов в реках Черного моря (мг/л)

Река	NO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ссылка
Дунай	1,8		–	0,18	4,14	Ропа, 1993
	1,5			0,20	5,0	Ме, 1992
	1,0-2,0	0,02-0,04	0,2-0,9	0,16-0,30	0,4-2,3	Чернявская и др., 1993
Южный Буг	0,25		0,28	0,057	0,6	Tsirkunov et al., 1998
Бзыбь	0,50		0,56	0,006	2,6	Tsirkunov et al., 1998
Днепр	0,21			0,036	3,4	Закревский и др., 1989
	0,11		0,48	0,063	2,3	Tsirkunov et al., 1998
Днестр	1,0			0,056	4,1	
Ингури	1,2		1,0	0,018	4,4	Tsirkunov et al., 1998
Кодори	0,5		0,46	0,010	2,7	Tsirkunov et al., 1998
Риони	1,0		0,77	0,030	4,4	Tsirkunov et al., 1998
Реки Мира	0,1	0,001	0,015	0,01	4,85	Meybeck, 1982

По данным работы [Никаноров и др., 2010б], в стоке рек Черного и Азовского морей, как и других морей Атлантического океана, в структуре стока N резко преобладают нитраты. Техногенная доля в стоке нитратного азота и минерального и общего P составляет от 45 до 80%. Что касается Дуная, то, по данным [Чернявская и др., 1993], за 30 лет на украинском участке реки произошли существенные изменения в его режиме в сторону повышения основных показателей химического состава, в том числе биогенных элементов.

### Растворенные в речных водах микроэлементы

Имеющиеся на сегодня данные по концентрациям растворенных микроэлементов в воде рек бассейна Черного моря представлены в табл. 3.1.6. Как отмечалось во введении, первые определения растворенных металлов выполнялись

Таблица 3.1.6  
Концентрация растворенных микроэлементов в воде рек бассейна Черного моря (мкг/л)

Река	Fe	Mn	Ti	Cu	Zn	Cr	Ni	Co
Дунай	20-187 53-144 200-600 1,1-8,7	44-70 4,0-9,0 10-70 1,403,0	1,6-2,9 — — —	0,09-14 5,6-15,0 4,8-8,8 3,9-7,7	6,9-43,2 28,3-55,0 15-43,2 0,722,7	2,0-3,5 — — —	0,5-5,7 3,4-5,2 0,8-5,6 —	0,6-1,4 1,2-1,9 — 0,016-0,023
Савва (приток Дуная)	143-346	—	2,0-3,87	0,49-1,43	0,98-3,39	0,40-0,83	<0,05-0,61	—
Днестр	10-50 10-50	8,4-45,5 8,4-30,0	4,0-4,8 —	3,8-4,4 3,8-5,3	7,0-80,4 8,0-38,3	— —	2,4-3,2 2,4-3,6	0,6-0,8 —
Южный Буг	19,8-31,1	3,9-10,9	1,0	6,1012,3	15,3-31,4	—	2,3-4,5	0,6-0,3
Днепр	10-198	1-19,8	1,0-1,6	0,8-16,1	6,3-38,3	0,16-2,1	1,1-6,8	0,6-5,9
Риони	10-186 10-70	31-690 40-124	— —	0,46-8,8 2,5-5,6	4,2-35 8,1-35	0,23-1,1 —	0,46-9,9 1,3-2,4	0,19-0,9 —
Чорох	94-245	13,4-18	—	0,67-12,8	13,5	0,27-2,2	0,40-1,3	0,13-0,6
Прочие реки Кавказа	7,9-971	17,2-26,3	5,1	7,4-19,1	10,1-19,1	0,8-1,3	2,6-7,6	—
Реки Крыма	3,4-57,0	2,0-16,8	—	0,76-3,6	—	—	0,72-0,44	—
Среднее для рек бассейна	73,9	27,8	2,1	6,7	20,7	2,4	2,6	1,1
Среднее для рек Мира	40 66	10 34	0,5 0,5	1,5 1,5	0,60 0,60	0,7 0,7	0,5 0,80	0,1 0,15

Таблица 3.1.6 (окончание)

Pb	V	Mo	U	As	Ag	Cd	Ссылка
1,0-2,1	1,2-4,9	0,6-1,2	0,41-2,2	3,0-4,0	0,3-0,5	–	Митропольский и др., 1982
3,0-6,0	–	–	–	–	–	0,8-1,1	Овьяный и др., 1980
–	2,3-4,5	–	–	–	–	–	Коновалов и др., 1968
0,03-0,046	–	–	–	–	–	0,025-0,034	Gaillardet et al., 2004
0,73-1,63	–	–	–	0,28-0,61	–	<0,01	Vidmar et al., 2017
1,0-1,8	1,3-2,5	0,6-2,0	1,0-2,1	–	–	–	Митропольский и др., 1982
–	1,3-3,1	<1,5-2,0	–	–	–	–	–«
1,0	2,7-3,0	2,0-3,8	2,0-29	5,0	1,0-1,3	–	Митропольский и др., 1982
1,0-2,9	2,0-5,8	0,6-1,6	0,75-1,8	2,0	1,0-1,6	–	Митропольский и др., 1982
0,10	1,1-2,1	0,48-0,6	–,6	2,0-5,0	–	–	Митропольский и др., 1982
–	–	–	–	–	–	–	Коновалов и др., 1968
0,09	0,6-1,3	0,53	0,3	1,6-4,0	–	–	Митропольский и др., 1982
–	0,53-7,5	0,3-1,4	0,15-1,15	1,2-5,0	–	–	Митропольский и др., 1982
–	0,5-0,68	0,6	–	–	–	–	Митропольский и др., 1982
1,6	2,7	1,1	1,1	3,2	–	–	Митропольский и др., 1982
0,1	1,0	0,5	0,24	1,7	–	0,08	Гордеев, 2012
0,079	0,71	0,42	0,37	0,62	–	0,01	Gaillardet et al., 2004



без должных мер по предохранению проб воды от возможных загрязнений определявшимися металлами при пробоотборе и недостаточно чувствительными методами анализа. В связи с этим можно в определенной мере условно разделить цитируемые работы на две группы – группу более ранних публикаций с результатами, которые могут вызывать сомнения в надежности, и группу более поздних работ (после 80–90-х годов XX века), в которых применялись более совершенные методы отбора проб и их анализа (такие как ИСП-МС и другие).

Как видно из табл. 3.1.6, больше других изучались воды Дуная. Это и не удивительно, поскольку эта река – крупнейшая в бассейне Черного моря и вторая в Европе после Волги. Река протекает по территориям европейских стран, которые проводят регулярные наблюдения за экологическим состоянием Дуная. На примере Дуная к группе более ранних работ можно отнести работы [Коновалов и др., 1968; Митропольский и др., 1982], к группе более поздних работ – работы [Guiéu, Martin, 2002; Vidmar et al., 2017]. В последней работе представлены результаты определения группы металлов в воде, взвеси и донных осадках реки Савва, одного из притоков Дуная, на берегах которой расположены города Загреб и Белград. Эта работа представляет интерес для нас, поскольку в ней использовались современные методы отбора и анализа, как в работах французских геохимиков (С. Guiéu, J.-M. Martin) – чистый пробоотбор, фильтрация через ядерные фильтры, метод анализа – ИСП-МС.

Из приведенных в табл. 3.1.6 микроэлементов в более ранних работах чаще других завышались концентрации таких элементов, как Zn, Pb, Co, Cd, реже Cu, Ni. Fe и Mn находятся, как правило, в речных водах в достаточно высоких концентрациях (десятки и сотни микрограмм на литр), и их анализ обычно трудностей не вызывает.

При рассмотрении данных по Дунаю следует помнить о том, что река находится под большим влиянием антропогенного фактора – десять развитых стран Европы интенсивно используют реку не только в качестве транспортной артерии, но и как удобный приемник для сброса сточных городских вод, отходов промышленности и сельского хозяйства. Выше было показано, что антропогенное влияние явно сказывается на стоке макроионов, ОВ и биогенных элементов. Поэтому можно ожидать повышенного уровня как растворенных, так и взвешенных форм некоторых металлов в стоках Дуная.

Рассмотрение табл. 3.1.6 показывает, что, действительно, между результатами ранних и более поздних публикаций по ряду элементов имеют место существенные расхождения. Наиболее представительными из работ первой группы являются данные из монографии «Геохимия Черного моря» [Митропольский и др., 1982]. Ее авторы обобщили данные по растворенным и взвешенным микроэлементам по всем доступным публикациям того времени и оценили средние значения, нормированные по стоку в 17 крупных и малых реках Черноморского бассейна за период с 1954 по 1976 гг., включая наши данные тех лет [Гордеев и др., 1978; Демина

и др., 1978]. Подчеркнем, что по другим рекам данные этой монографии остаются практически последними и новых публикаций найти не удается.

Сравнение ранних и поздних результатов по реке Дунаю показывает, что вполне очевидные расхождения касаются таких металлов, как Zn, Co, Cr, Pb, As, Cd, Ni, Mn и Fe. Значительно более высокие концентрации по ранним определениям, очевидно связанные с менее современными методами отбора и анализа, относятся к Zn, Cr, Co, Pb, As и Cd. Подчеркнем тот факт, что по ряду элементов наблюдаются большие различия между результатами относительно недавних работ [Guieu, Martin, 2002; Vidmar et al., 2017]. Прежде всего, удивляют очень низкие концентрации в устьевой части Дуная Fe – 1,1–8,7 мкг/л, что в 5–10 раз ниже, чем в реках Мира. В то же время, в воде Саввы, притока Дуная, тем же методом определены 143–346 мкг/л Fe, что практически не отличается от более ранних результатов. Объяснить столь низкие концентрации Fe в дунайской воде, которые наблюдались изредка в некоторых реках Кавказа и Крыма (см. табл. 3.1.6), не представляется возможным. Концентрации Pb в воде Дуная (0,03–0,046 мкг/л) намного ниже, чем в воде Саввы (0,73–1,63 мкг/л). Можно предполагать, что воды притока загрязнены свинцом, тогда как воды низовьев Дуная содержат этого металла меньше, чем реки Мира. В то же время, концентрации Cu в Дунае (3,9–7,7 мкг/л) в несколько раз выше, чем в воде Саввы (0,5–1,4 мкг/л), что соответствует уровню в реках Мира.

Сравнение Дуная с реками Мира по другим металлам показывает, что концентрации Mn, V, Mo, As, Ni в воде Дуная достаточно близки к среднемировым для рек, Fe, Cu, Ti, Cr незначительно превышают концентрации в реках Мира. С большой долей вероятности можно считать, что ранние анализы по Zn, Co, Pb и Cd завышены из-за несовершенства старых методов. Вызывают сомнения данные по Ag, которое с трудом определяется даже современными методами анализа.

Рассмотрение данных по другим рекам показывает, что даже по ранним определениям в воде горных рек (Чорох, Риони) заметны более низкие концентрации, например, Cr, Ni, Co, Pb, Mo, U, чем в воде Дуная и других крупных рек.

Ответить на вопрос – загрязнены ли речные воды бассейна тяжелыми металлами? – представленные здесь данные не позволяют. Полученные в работе [Guieu, Martin, 2002] низкие концентрации по Co, Mn и Fe и более высокие по Cu по сравнению со средними для рек Мира дали основание французским авторам сделать вывод, что воды нижнего течения Дуная в 1997 г. не были подвержены загрязнению металлами.

В целом следует подчеркнуть, что, несмотря на, казалось бы, большое количество публикаций, вопрос об уровне реальных концентраций микроэлементов в речных водах Черноморского бассейна остается открытым. Очевидно, требуются новые детальные работы с применением современных методов отбора и анализа.

Рассмотрим теперь кратко вопрос о формах нахождения растворенных микроэлементов в речных водах.

## Формы растворенных металлов в речных водах

Принято разделять формы металлов в природных водах в зависимости от размеров частиц на: 1) взвешенную, более 0,2–0,45 мкм, 2) коллоидную, от 0,2 до 0,001 мкм, и 3) истинно растворенную, менее 0,001 мкм [Stumm, Morgan, 1995]. Сумма 2-й и 3-й форм называется общей растворенной формой.

Были выполнены термодинамические расчеты для речных вод [например, Еременко, 1964]. Однако теоретические модели дают недостаточно достоверные результаты, поскольку в них далеко не полностью учитываются различные физико-химические процессы, протекающие в природных водах.

Другой подход включает экстракцию хлороформом из воды металлов, находящихся в соединении с органическими веществами (типа липидов), – органическая форма, и экстракцию металлов в виде простых ионов и неорганических комплексов раствором органического растворителя (типа ГМДТК-ГМА) в бутил-ацетате – неорганическая форма. Общую растворенную форму определяли аналогичной экстракцией после окисления ОВ персульфатом. Формы растворенных Fe, Mn, Cu и Zn были исследованы таким образом в воде рек Южный Буг, Риони, Ингури, Кодори, Бзыбь, Сочи, Мзымта в пробах, отобранных в весенний паводок 1976 г. [Демина и др., 1978]. Результаты показали, что большая часть Fe и до 50% Mn, Cu и Zn от общей растворенной формы находятся в связанном с растворенным органическим веществом состоянии (липидоподобным, гуминовыми и фульвокислотами).

Очевидно, эта форма металлов находится в коллоидном состоянии.

Современные подходы и методы позволяют получить более важные и конкретные результаты. Авторы работы [Pokrovsky et al., 2010] при исследовании форм нахождения органического углерода и большой группы микроэлементов в воде Северной Двины и ее притока Припяти применили фильтрацию через фильтры с размером пор 0,22 мкм для отделения взвешенных частиц, затем использовали ультрафильтрацию (через 100, 15 и 1 кДа Amicon целлюлозные ультрафильтры, помещенные в портативные ультрафильтрационные ячейки «Amicon 8050» объемом 50 мл) и диализ (мембраны с размером пор 1 и 10 кДа).

Полный цикл обработки проб воды занимал одни сутки и выполнялся сразу после получения проб. Анализ РОУ и его фракций выполнялся на анализаторе общего углерода (Shimadzu CSN), а концентрации макро- и микроэлементов определялись методом ИСП-МС.

Авторам удалось установить средние концентрации «истинно» растворенных РОУ и 51 макро- и микроэлемента (фракция  $\leq 1$  кДа), их доли в коллоидном состоянии (1 кДа – 0,22 мкм) и содержания во взвешенной форме. Были оценены потоки «истинно» растворенных, коллоидных и взвешенных форм ОВ и химических элементов в разные сезоны года. Отметим, что доля коллоидной фракции

растворенного Fe в воде Северной Двины самая высокая, составляет 75–85% в период межени и достигает максимума в период весеннего половодья (90–95%), тогда как пропорция коллоидного РОУ возрастает с 35–55% при низкой воде до 70–80% весной.

В зависимости от ассоциации с органическими и минеральными компонентами коллоидов различные микроэлементы демонстрируют меняющийся уровень связи с коллоидной фракцией. Однако нерастворимые 3- и 4-валентные элементы (Al, Fe, Zr, Ti, Cr, Y, Hf, РЗЭ, Th) демонстрируют четкую зависимость доли их коллоидной формы от общей концентрации в растворе: имеет место увеличение доли коллоидной фракции при переходе от низких концентраций в зимнюю и осеннюю межень до 80–90% в период весеннего половодья.

Очевидно, что подобные работы необходимо выполнить и на реках бассейна Черного моря.

### Микроэлементы во взвеси рек

В табл. 3.1.7 приведены все доступные на сегодня данные о химическом составе взвесей рек бассейна Черного моря. Проблемы методического характера при определении химических элементов в составе взвесей не стоят столь остро, как это имеет место при анализе растворенных элементов. Трудностей не возникает, если концентрация взвеси в речной воде достаточна, чтобы без особых затруднений получить при фильтрации навеску в 10 мг и более (что вполне достаточно для определения большого числа микроэлементов современными методами анализа). Как можно видеть в табл. 3.1.1, практически во всех реках Черноморского бассейна концентрация взвеси достаточно высока (средняя мутность рек – 250 мг/л). По этой причине сомнений в качестве выполненных анализов взвеси значительно меньше, чем в случае с анализами растворенных форм металлов.

Приведенные в табл. 3.1.7 средние содержания микроэлементов в составе взвесей рек бассейна Черного моря рассчитаны по среднегодовому стоку взвешенных веществ. Сравнение со средними содержаниями во взвеси рек Мира показывает, что в целом они довольно близки между собой, за исключением отдельных элементов в отдельных реках. Например, резко обогащена взвесь Риони и Днепра марганцем (в отдельных пробах взвеси Риони его содержание достигает почти 6%). Причина очевидна – в водосборах этих рек расположены Чиатурское и Никопольское марганцевые месторождения, которые обогащают речную взвесь этим металлом. Данные по Дунаю показывают, что явно повышены во взвеси этой реки содержания Cu, Zn, Pb, Cd. Выполненные на современном уровне определения тяжелых металлов методом ИСП-МС в устьевых участках рукавов Дуная – Килия (Украина), Сулина и Св. Георге (Румыния), отобранные в июле 1995 г. и апреле 1997 г., показали, что взвесь этой реки обогащена медью в 14 раз по отношению к

Таблица 3.1.7

Макро- и микроэлементы во взвеси рек бассейна Черного моря  
(Fe, Al, Mn, Ti – в %, остальные в мкг/г)

Река	Fe	Al	Mn	Ti	Cu	Zn	Cr	Ni	Co
Дунай	2,8-8,1	–	0,09-0,274	0,22-0,50	32-114	112-467	99-108	32-110	10-17
	5,5	6,3	0,06	0,42	89	91	100	40	13
	–	–	0,106	0,43	90	183	103	60	15
Днепр	3,78-4,07	5,52-6,73	0,13-0,229	–	201-1092	212-224	–	66-77	16-19
	1,33	1,39	0,138	0,09	328	1934	103	–	7
	2,94	6,29	0,077	0,45	–	–	–	–	–
Днестр	3,9	–	0,024-0,225	–	43-79	460-625	–	20-66	20-80
Южный Буг	2,50	–	0,09-0,26	0,088-0,224	108-295	241	–	22-66	45-140
Днепр	2,3-3,8	–	0,08-0,60	0,29-0,3	53-89	190-1060	–	60-97	10-29
	–	–	0,33	0,18	60	–	–	80	–
	–	–	0,099	0,40	56	195	105	50	12
Бзыбь	–	–	0,094	0,67	44	150	92	57	19
Кодори	–	–	0,093	0,44	46	120	90	56	15
Ингури	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Риони	2,1-27,3	–	0,12-5,9	0,3-0,6	40-129	190-1610	59-93	67-200	10-20
	–	–	1,51	0,39	62	210	80	94	21
Чорох	3,7-5,2	–	0,08-0,12	0,3-0,41	69-200	115-180	54-66	46-68	15-20
	–	–	0,294	0,27	107	–	59	61	17
Мзымта	–	–	0,19	–	59	273	–	–	–
Реки Крыма	0,6-3,1	–	–	0,06-0,3	–	–	–	–	–
Среднее для рек бассейна	5,56	–	0,254	0,27	90	349	95	73	14
	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Реки Турции	3,86	2,14	0,107	0,422	51	128	142	–	21,2
	3,52	2,87	0,083	0,329	36	124	104	–	14,8
Филос	5,83	8,15	0,288	0,456	72	149	179	–	28,7
Кизил-Ирмак	5,65	8,45	0,778	0,337	103	182	117	–	26,5
Среднее для рек Турции	4,72	5,40	0,314	0,386	66	146	135	–	22,8
	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Реки Мира	5,03	8,83	0,115	0,39	45	130	85	50	19
	5,81	8,72	0,168	0,44	75,9	218	130	130	22,5

Таблица 3.1.7 (окончание)

Pb	V	Mo	U	As	Ag	Cd	Ссылка
26-310	60-190	0,5-1,8	0,2-3,0	—	12-19	—	Митропольский и др., 1982
178	45	2,2	—	—	<0,3	—	Martin, Meuybeck, 1979
178	78	1,4	1,0	—	—	—	Савенко, 2006
58-65	—	—	—	—	—	1,1-2,1	Guleu, Martin, 2002
236	34	—	0,47	—	9,44	3,2	Yigiterhan, Murray, 2008
—	—	—	—	—	—	—	Ranin, 1989
25-102	14-102	40	—	—	—	—	Митропольский и др., 1982
11-13	53-164	44-131	0,8-1,3	—	—	—	Митропольский и др., 1982
21-219	71-88	2,3-109	0,8-1,3	—	26-68	—	Митропольский и др., 1982
—	—	—	1,1	—	—	—	Савенко, 2006
—	115	—	—	—	—	—	Савенко, 2006
—	130	—	—	—	—	—	Савенко, 2006
—	120	—	260	—	—	—	Савенко, 2006
16-150	21-160	1,3-1,8	1,3-2,5	14	20-40	—	Митропольский и др., 1982
—	148	1,5	2,1	—	—	—	Савенко, 2006
40-52	102-123	1,0-1,2	0,8	—	—	—	Митропольский и др., 1982
—	112	1,0	—	—	—	—	Савенко, 2006
—	—	—	—	—	—	—	Савенко, 2006
—	—	—	—	—	—	—	Митропольский и др., 1982
127	102	2,6	1,1	17	18	—	Митропольский и др., 1982
20	126	0,45	1,85	—	0,26	0,20	Yigiterhan, Murray, 2008
19	108	—	1,66	—	0,30	0,18	Yigiterhan, Murray, 2008
31	160	—	2,16	—	0,60	0,27	Yigiterhan, Murray, 2008
35	182	7,91	2,02	—	0,88	0,86	Yigiterhan, Murray, 2008
26	144	4,18	1,92	—	0,51	0,38	Yigiterhan, Murray, 2008
25	120	1,8	2,4	14	0,3	0,5	Савенко, 2006
61,1	129	2,98	3,3	36,3	—	1,55	Viers, Dupre, 2009

средним значениям для рек Мира и в 3 раза свинцом. Содержания других определенных в работе металлов находились на фоновом уровне [Guieu, Martin, 2002].

Трудно объяснить результаты работы [Yigiterhan, Murray, 2008], в которой наряду с данными по четырем главным рекам Турции представлены результаты определений химических элементов во взвеси Дуная методом ИСП-МС. Вызывают удивление очень низкие содержания Fe, Al, Ti, V и Co (см. табл. 3.1.7). Такие содержания характерны для взвеси с явным преобладанием силикатного песка, являющегося разбавителем для этих элементов. В то же время, весьма высоки содержания Cu, Zn, Pb и сильно рассеянных Ag и Cd. Если это проба песка, то весьма загрязненная этими микроэлементами. Сами авторы указывают, что одна большая проба была отобрана в рукаве Сулина в 8 км от береговой линии. Воду фильтровали через кварцевые фильтры QMA с размером пор 1 мкм. Используемые при анализе навески пробы не приводятся, создается впечатление, что авторы не устанавливали точный вес навески. Такой подход выглядит странным и только затрудняет интерпретацию результатов. Авторы называют удивительно низкую концентрацию взвеси в этой пробе – 1–3 мг/л, и называют причиной низких содержаний Fe, Al и Ti высокую долю биогенной части взвеси, а высокие концентрации Cu, Zn, Pb, Ag и Cd объясняют влиянием антропогенного загрязнения.

Более ранние данные по Дунаю ([Митропольский и др., 1982; Martin, Meubeck, 1979] – в работе французских специалистов приведены результаты анализа только одной пробы) демонстрируют вполне обычные, почти не отличающиеся от фоновых содержания металлов (в 70–80-ые годы XX века типичными для речных взвесей содержания Cu, Zn и Pb считались величины 100, 350 и 150 мкг/г [Martin, Meubeck, 1979]. Приводимые В.С. Савенко [2006] данные были получены и обобщены им практически из тех же публикаций, по причине чего они мало отличаются от упоминавшихся выше как в отношении Дуная, так и других рек бассейна.

### **О формах нахождения металлов во взвеси рек**

Взвешенные частицы состоят из сложного комплекса неорганических и органических соединений. Как правило, металлы не встречаются в дискретных фазах, а распределяются между компонентами, образованными основными элементами-носителями. Металлы могут входить в решетку литогенных минералов, в основном алюмосиликатов, находиться в связанном состоянии с гидроокисными фазами, образованными при выветривании и переносе, преимущественно железом и марганцем, а также с органическим веществом, привнесенным в речную воду или образованным *in situ*, небольшая часть от общего содержания может находиться на поверхности частиц за счет адсорбции или ионного обмена.

С точки зрения поведения металлов в гипергенных процессах можно выделить две группы форм металлов во взвеси – литогенные (неподвижные) и геохи-

мически мобильные (подвижные). Из упомянутых выше форм к первой относятся те доли металлов, которые входят в кристаллические решетки минералов, а ко второй группе (подвижные формы) – сумма всех остальных форм.

Наиболее широкое применение на практике нашли методы последовательной обработки проб взвеси или донных осадков различными химическими реагентами, растворяющими определенные генетические группы соединений. Разными исследователями применяются разные реагенты для вытяжки тех или иных определенных генетических групп соединений. Следует, однако, подчеркнуть, что до настоящего времени нет универсальных общепринятых методик выделения одних форм металлов без затрагивания в той или иной мере других, что всегда нужно иметь в виду при интерпретации получаемых данных.

Одной из работ, в которой наиболее детально рассмотрены формы нахождения Fe, Mn, Cu и Zn во взвеси рек Черного, Азовского и Каспийского морей (горные реки – Риони, Ингури, Кодори, Чорох, Бзыбь, Кура, Самур, Сулак, Сочи, Мзымта, Кара, Кубань, Терек; равнинные реки – Дунай, Днепр, Дон, Южный Буг, Волга, Урал), является работа [Демина и др., 1978].

Применяемая при изучении форм металлов в речной взвеси методика предусматривала выделение следующих пяти форм: 1) сорбированную и карбонатную (экстракция уксусно-ацетатным буфером при  $\text{pH}=4,7$ ); 2) органическую (5-кратная обработка пробы перекисью водорода с последующей экстракцией разбавленной уксусной кислотой); 3) аморфных (свежих) гидроокислов Fe и Mn (обработка реактивом Р. Честера – раствором солянокислого гидроксилamina в 25-процентной уксусной кислоте); 4) раскристаллизованных (старых) гидроокислов Fe и Mn (обработка остатков проб после первых вытяжек абсолютным гидрохлорированным спиртом, по [Бутузова и др., 1967]); 5) литогенную, т.е. связанную с кристаллической структурой силикатных и обломочных минералов (остатки после всех предыдущих вытяжек обрабатываются сильными кислотами ( $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  или  $\text{HClO}_4$ ) до полного разложения). Вытяжки после каждой обработки анализировались методом атомной абсорбции в пламени ацетилен–воздух, и производился пересчет доли данной формы в процентах от общего содержания металла в исходной пробе. В принципе сумма долей всех форм должна давать величину, равную общему содержанию, что не всегда получалось, и разница между суммой форм и общим содержанием была тем больше, чем ниже это содержание и больше ошибка определения данного металла (к их числу относились такие металлы, как, например, Co, Pb, Cd и другие, данные о формах которых в 70-х годах XX века получить не удалось).

Кратко результаты выглядят следующим образом. Для Fe во взвеси рек преобладают гидроокисные (40–50% от вала) и литогенная (30–50%) формы, органическая форма играет второстепенную роль (0,5–5,0%), а сорбированная практически незначима (0,1–0,9%). Иная картина для более геохимически подвижного Mn. Для этого элемента сорбированная, гидроокисная и литогенная формы примерно равноценны (10–30%), доля органической формы выше, чем у железа (2–20%).



Примерно поровну распределяются поверхностно-сорбированная и гидроксидная формы для Cu и Zn, органически связанная форма достигает 18 и 6% соответственно.

Данные свидетельствуют о важной роли подвижных форм, включая органически-связанную, для всех 4 металлов, что оказывает большое влияние на геохимическое поведение микроэлементов.

В одной из последних наших работ на эту тему [Гордеев, Шевченко, 2012] было показано, что соотношения между формами во взвеси, на примере Северной Двины, не остаются постоянными в разные сезоны года. Были выполнены определения форм Fe, Mn, Al, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Pb и Cd по тем же методикам, но анализы вытяжек выполнялись на более высокочувствительном атомно-абсорбционном спектрофотометре, в пробах взвеси периода весеннего половодья и летне-осенней межени. По химическому составу весенние и летне-осенние пробы отличались в первую очередь более высоким содержанием  $C_{\text{орг}}$  (около 2 и 7% в августе) и некоторым обогащением августовской взвеси Cu, Zn, Pb и Cd и небольшим обеднением Al, Fe, Ti.

Результаты показали, что более развитые в период летне-осенней межени биогеохимические процессы, более высокий уровень взвешенного ОБ и повышенный вклад фитопланктона по сравнению с периодом весеннего половодья приводят к увеличению доли подвижных форм всех металлов (кроме Cd, для которого различия оказались статистически незначительными) и, таким образом, к усилению их геохимической подвижности.

### **Маргинальные фильтры – ловушки осадочного материала**

Для специалистов, занимающихся исследованиями процессов седиментологии и геохимии в морских акваториях, очень важное значение имеет информация о поступлении в море реальных объемов осадочного материала и его состава из всех основных источников. В начале этой главы уже подчеркивалось, что именно речной сток является таким источником поставки растворенного и взвешенного материала с континентов. В представленных выше разделах главы даны оценки объемов поступления в Черное море речных вод и твердого осадочного материала (взвеси). Рассмотрены собственные и имеющиеся в литературе данные о химическом составе речных вод и речных взвесей (макро- и микроэлементы, РОУ, биогенные элементы). Этих данных достаточно, чтобы получить оценки объемов тех или иных элементов и компонентов, поставляемых реками к границе суша–море. Это так называемые общие, или валовые, объемы, или массы различных веществ речного происхождения. Они поступают в переходную между континентом и морем зону смещения речных и морских вод, которую академик А.П. Лисицын назвал в 1994 г. зоной маргинального фильтра (МФ) [Лисицын, 1994; Lisitzin, 1999]. Он предложил биогеохимическую модель МФ, краткое описание которой приведем здесь.

МФ состоит из двух частей, принципиально различающихся по их функциям: 1) абиотическая, примыкающая к реке; и 2) биотическая, расположенная ближе к морю. Абиотическая (терригенная) часть фильтра включает три последовательных этапа: 1) крупнозернистая часть (здесь осаждается основная часть крупнозернистой взвеси – по оценке А.П. Лисицына, до 50% всей взвесевой нагрузки); 2) тонкозернистая часть – при смешении с морской водой (электролит) начинается массивная коагуляция тонкой взвеси, биотические процессы здесь подавлены из-за высокой мутности и недостатка солнечной радиации; 3) физико-химическая часть МФ (коллоидный насос). В этой зоне с соленостью вод от 3 до 10–15‰ активно развиваются процессы флокуляции РОУ и частиц гидроокисей Fe, Mn и, возможно, Al. Свежие флокулы – это мощные сорбенты, селективно захватывающие растворенные металлы. Далее с ростом солености начинается биотическая часть МФ, состоящая из 2 этапов (или стадий): 4) фитопланктонная часть МФ (на этой стадии из воды уже удалена основная масса взвеси, прозрачность вод повысилась, концентрация биогенов высока – созданы условия для активного развития фитопланктона); 5) зоопланктонная часть МФ (организмы зоопланктона безвыборочно отфильтровывают все оставшиеся в воде частицы, упаковывают их в крупные пеллеты, которые быстро осаждаются на дно).

Таким образом, общее направление процесса в зоне смешения река–море (МФ) – это массивный перенос осадочного материала (взвешенные, коллоидные, истинно растворенные формы элементов) из водной толщи на дно, в донные отложения.

Не вдаваясь в детали всех протекающих в МФ процессов, подчеркнем, что в результате перехода растворенных форм элементов во взвешенные и осадения речной взвеси и вновь образованных из раствора взвешенных частиц осаждаются на дно и частично разносятся вдольбереговыми течениями до 80–95% речной взвеси и от 5–10 до 80% для разных элементов их растворенных форм. Эти вопросы детально рассмотрены в монографии автора [Гордеев, 2012].

Очевидно, что открытых частей моря в результате мощного воздействия на речные воды МФ, представляющих собой эффективную ловушку осадочного материала глобального масштаба, достигает лишь меньшая часть от общих (валовых) объемов (или потоков) веществ, поставляемых реками в море. Количества растворенных и взвешенных веществ, способных преодолеть эту барьерную зону, называют «чистыми» потоками (net fluxes). Чтобы адекватно оценить роль речного стока в формировании донных осадков моря, нужны оценки именно «чистых» потоков как речной взвеси и растворов, так и химических элементов и компонентов в их составе.

Получить данные о «чистых» потоках осадочного материала с речными водами можно только после изучения процессов трансформации этого материала в зонах МФ основных рек бассейна стока. Обзор имеющейся информации по этой тематике показывает, что в отличие, например, от речного стока в Белое и Карское моря и море Лаптевых [Гордеев, 1983, 2004, 2012; Савенко, 2003; Гордеев и др.,

2012 и др.] исследования маргинальных фильтров рек бассейна Черного моря находятся, по сути, на начальном этапе. Можно упомянуть работу [Демина и др., 1982], в которой на ограниченном количестве отобранных весной 1976 г. образцов воды на разрезах река–море (реки Кубань, Днепр и Сулак) были получены первые данные о поведении Fe, Mn, Cu и Zn.

В монографии [Савенко, 2003] были представлены данные о поведении растворенных Sr, F и B в устье рукава восточный дельты Дуная и устьевых зон малых водотоков черноморского побережья Кавказа (р. Ашамба, Голубая бухта; несколько небольших ручьев, впадающих в Геленджикскую бухту). Эти элементы относятся к группе консервативного типа поведения в зоне смешения река–море, т.е. потери в растворенном виде здесь отсутствуют (валовый и чистый потоки равны).

Стоит назвать работу французских геохимиков, выполненную в рамках упоминавшегося в начале главы проекта ЭРОС [Guieu, Martin, 2002]. Были выполнены определения растворенных и взвешенных форм Fe, Mn, Cu, Zn и Cd на 4 разрезах река–море в апреле, мае и июне 1997 г. в рукавах Дуная – Килия, Сулина и Св. Георге. Концентрации этих растворенных металлов вдоль градиента солености в рукавах Килия и Сулина показали слабое участие этих металлов в процессах трансформации. Исключение – резкое повышение концентрации  $Mn_{\text{раств.}}$  в рукаве Килия с 1,1 мкг/л при  $S \geq 0\%$  до 7,9 мкг/л в диапазоне  $S \sim 5\text{--}10\%$  с последующим снижением до 0,6 мкг/л при  $S$  около 17%. Это превышение приписано авторами присутствию лабильного взвешенного Mn из локальных источников в рукаве Килия, вероятно за счет отходов горнодобывающей промышленности. Сравнение данных для зимних и весенних условий не показало никаких различий для Mn, Zn и Cd.

В другой работе французских авторов в рамках той же программы ЭРОС [Rague-neau et al., 2002] были представлены зависимости концентраций неорганических форм биогенных элементов ( $NO_3$ ,  $NH_4$ ,  $PO_4$ , Si и POУ) в рукавах Дуная, Сулина и Св. Георге летом 1995 г., зимой и весной 1997 г. Зимой биогены просто разбавляются морской водой и переносятся вдоль шельфа. Однако ранней весной и летом наблюдался ускоренный захват фитопланктоном POУ и биогенных элементов при солености, зависящей от гидродинамики смешения вод Дуная и Черного моря.

Упомянутых здесь данных о поведении биогенов, органики и металлов явно не достаточно для того, чтобы получить оценки «чистых» потоков речного осадочного материала в Черное море. Хочется надеяться, что в ближайшие годы подобные работы будут развернуты в Черном море в гораздо более широком масштабе.

### **О концентрациях металлов в стоке малых рек российской части побережья Кавказа**

В последней части данной главы представим результаты недавних исследований концентраций растворенных и взвешенных Fe, Mn, Cu, Zn и Ni в стоке ма-

лых рек кавказского побережья Мзымты, Кудепсты, Битхи, а также Сочи, Вулана, Хосты и Ашамбы и прилежащей части Черного моря. Работы были выполнены в рамках программы ИО РАН «Малые реки Черного моря».

Пробы воды были получены в 2009, 2010, 2012 (май и декабрь), 2013 и 2014 гг. На рис. 3.1.1 показана схематическая карта станций, выполненных в мае 2012 г. Отобранные пробы фильтровались через ядерные фильтры с размером пор 0,4 мкм, фильтрованная вода подкислялась высокочистой  $\text{HNO}_3$  до  $\text{pH}=2$  и сохранялась для определения растворенных форм металлов, фильтры с взвесью использовались для анализа их взвешенных форм. Все определения выполнялись методом атомной абсорбции на спектрофотометре «Квант-2А» в лаборатории ИО РАН. Для контроля правильности определений использовались образцы речной и эстуарной воды (SLRS-4 и SLEW-3, Канада) и образцы донных осадков прибрежных зон морей (GSD-2 и GSD-6, КНР) при анализе речной взвеси на фильтрах.

Работы в разные годы проводились хотя и по единой программе, но точки отбора менялись и не каждая экспедиция охватывала все упомянутые выше реки. Концентрации растворенных металлов в наиболее обследованных реках Мзымта, Кудпста и Битха показаны в табл. 3.1.8. Как правило, для каждого металла даны концентрации в 3 точках: 1) в пробах, отобранных выше города или поселения (условный фон); 2) в черте города; 3) в устье реки.

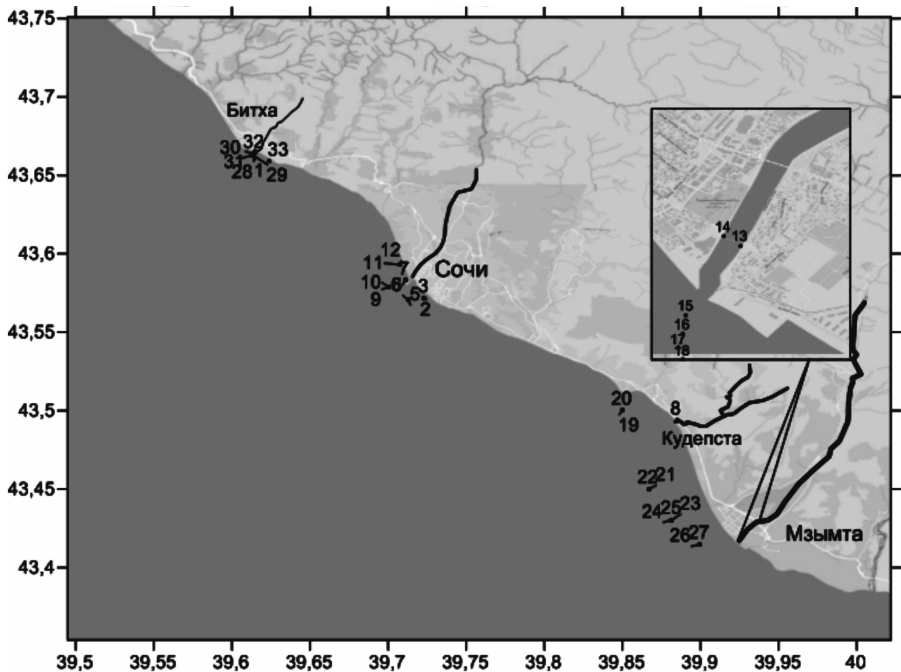


Рис. 3.1.1. Схематическая карта станций в мае 2012 г. [Гордеев и др., 2015].

Таблица 3.1.8

**Концентрации растворенных металлов в воде малых рек Черноморского побережья России в разные годы (мкг/л) [Гордеев и др., 2015]**

Элемент	2009 май	2010 май	2012 май	2012 декабрь	2013 май	2014 май
р. Мзымта						
Fe						
1*	6,9	17,1	-	-	-	-
2	9,1	24,9	-	-	-	-
3	9,5	21,5	-	15,9	1,0-1,9	14,2
Mn						
1	10,2	6,1	-	-	-	-
2	13	5,5	-	-	-	-
3	10,5	5,5	-	13,3	4,6-12,0	9,5
Cu						
1	12,00	<0,5	-	-	-	-
2	14,7	<0,5	-	-	-	-
3	9,7	<0,5	-	1,5	1,7-2,4	2,7
Zn						
1	13,1	<1	-	-	-	-
2	10,5	<1	-	-	-	-
3	4,00	<1	-	2,8	6,5-8,0	16,6
Ni						
1	<1	<1	-	-	-	-
2	<1	<1	-	-	-	-
3	1,5	<1	-	<1	<1	<1
р. Кудепста						
Fe						
1	6,6-8,1	7,2	-	73,8	2,2	-
2	13,5	-	-	-	-	-
3	-	17,6	8,3	-	2,9	9,2
Mn						
1	4,3-7,7	8,9	-	52,3	6,8	-
2	6,8	-	-	-	-	-
3	-	19,9	0,6	-	6,7	3
Cu						

Таблица 3.1.8 (окончание)

Элемент	2009 май	2010 май	2012 май	2012 декабрь	2013 май	2014 май
1	18,4-32,2	<0,5	-	4,7	1,4	-
2	-	-	-	-	-	-
3	-	0,6	<0,5	-	2,2	<0,5
Zn						
1	19,6-20,7	3,1	-	30,9	2,9	-
2	29,1	-	-	-	-	-
3	-	0,4	8,9	-	4,4	8,8
Ni						
1	<1,0-1,0	<1	-	<1	<1	-
2	0,7	-	-	-	-	-
3	-	<1	<1	-	<1	<1
р. Битха						
Fe						
1	-	-	-	-	-	14,5-28,3
2	-	-	-	-	-	260
3	-	-	-	774	-	-
Mn						
1	-	-	-	-	-	1,7-26,2
2	-	-	-	-	-	153
3	-	-	-	432	-	-
Cu						
1	-	-	-	-	-	<0,5-6,5
2	-	-	-	-	-	9,6
3	-	-	-	13,3	-	-
Zn						
1	-	-	-	-	-	7,7-8,1
2	-	-	-	-	-	170
3	-	-	-	45	-	-
Ni						
1	-	-	-	-	-	<1
2	-	-	-	-	-	17
3	-	-	-	11	-	-

\* 1 – выше города; 2 – в черте города; 3 – в устье реки.

Концентрация  $Fe_{\text{раств.}}$  в Мзымте колеблется в разные годы в сравнительно узких пределах – 1–25 мкг/л, что ниже средней концентрации в реках Мира. Та же картина и в случае  $Mn_{\text{раств.}}$  – диапазон концентраций от 4,6 до 13,3 мкг/л при среднеглобальном значении 34 мкг/л. Высокие концентрации  $Cu$  наблюдались в 2009 г., хотя уже через год концентрации были ниже предела обнаружения – 0,5 мкг/л. Отметим, что для малых рек такие колебания вполне обычны. Не исключено, что в 2009 г. были отдельные сбросы загрязненных вод в реку, причем уже выше г. Адлера и в черте города концентрации  $Cu$  были достаточно высоки – 12,0–14,7 мкг/л.

Если сравнивать данные за весь период с 2009 г. по 2014 г., то никакого явно выраженного тренда отмечено не было.

Ситуация в р. Кудепсте в целом была вполне схожей с тем, что имело место в Мзымте. Отметим только два момента. Во-первых, удивляют очень высокие концентрации  $Cu$  в 2009 г. (порядка 20–50 мкг/л). Напомним, что в воде р. Мзымты в том же году концентрация этого металла была высокой. Во-вторых, были явно повышены концентрации  $Fe$ ,  $Mn$  и  $Zn$  в декабре 2012 г., хотя они не превышали ПДК для водных объектов. Отметим, что в декабре 2012 г. в р. Мзымте и р. Кудепсте наблюдались и существенно более высокие концентрации неорганических форм биогенных элементов по сравнению с их летним уровнем [Завьялов и др., 2014].

Единичные пробы воды были отобраны в декабре 2012 г. в реках Вулан и Ашамба, в мае 2013 г. в реке Хоста. Никаких признаков загрязнения металлами в воде этих рек обнаружено не было.

Особняком стоит маленькая речка Битха (район между Лоо и Уч-Дере, см. рис. 3.1.1). Она протекает через крупнейший в районе Сочи полигон бытовых отходов, что явно сказывается на качестве вод этой речки. Концентрация  $PO_4$  в 15 раз выше фона, силикатов – в 18 раз и аммиачного азота в 40 раз [Завьялов и др., 2014]. Концентрация  $Fe_{\text{раств.}}$  недалеко от санатория «Белые ночи» в декабре 2012 г. достигала 774 мкг/л (7,7 ПДК),  $Mn$  – 432 мкг/л (43 ПДК),  $Cu$  – 13,3 мкг/л (13,3 ПДК),  $Zn$  – 45 мкг/л (4,5 ПДК) и  $Ni$  – 11 мкг/л (1,1 ПДК). В мае 2014 г. концентрации  $Fe$ ,  $Mn$  и  $Cu$  были заметно ниже, но выше у  $Zn$  – 170 мкг/л и  $Ni$  – 17 мкг/л. Отметим, что в пробах, отобранных выше поселка и полигона, концентрации всех металлов были ниже или на уровне фона.

Концентрации взвешенных форм металлов, выраженные в единицах мкг/л, и их содержания в пересчете на сухую взвесь представлены в табл. 3.1.9. Концентрация взвеси в низовьях Мзымты снижалась с 205–256 мг/л в 2012 г. до 161–172 мг/л в 2013 г. и до 103,5 мг/л в 2014 г. В Кудепсте мутность в 2012 г. была равна 143 мг/л, через год резко упала до 2–4 мг/л (причина неясна) и снова возросла в мае 2014 г. до 19,2 мг/л. В загрязненной реке Битхе мутность не была высокой – 15,4–16,1 мг/л в декабре 2012 г. и 3,0–10,3 мг/л в мае 2014 г.

В работе [Завьялов и др., 2014] отмечалось, что с 2007 по 2012 гг. в зоне смешения вод Мзымты примерно в 200 м мористее устья концентрация взвеси возросла с 34 до 89 мг/л, что авторы связывали с активизацией работ в районе нового







Таблица 3.1.9 (продолжение)

Элемент	2009 май		2010 май		2012 май		2012 декабрь		2013 май		2014 май	
	мкг/л	%	мкг/л	%	мкг/л	%	мкг/л	%	мкг/л	%	мкг/л	%
1	370	-	6,0	-	-	0,14	6,1	0,14	1,8	-	-	-
2	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	0,11	5,5	0,11	4,9	-	-	0,092	3,5	0,05	9,6	-
Cu												
1	14,7	-	0,6	-	-	0,005	0,22	0,012	0,16	-	-	-
2	5,2	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	0,0125	0,5	0,0125	0,6	-	-	0,0075	0,28	0,0073	1,4	-
Zn												
1	6,6	-	8,0	-	-	0,035	2,8	0,032	0,42	-	-	-
2	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	0,052	7,8	0,052	2,3	-	-	0,012	0,45	0,033	6,3	-
Ni												
1	7,7	-	3,0	-	-	<0,001	<0,1	0,0014	0,02	-	-	-
2	2,0	-	-	-	<0,004	-	-	-	-	-	-	-
3	-	<0,001	2,9	<0,001	-	-	-	0,0006	0,02	0,0013	0,25	-
Pb												
1	4,1	-	<0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	<0,001	0,27	<0,001	<0,004	-	-	-	-	-	-	-
Co												
1	-	-	-	-	-	<0,001	<0,1	0,0073	0,095	-	-	-

Таблица 3.1.9 (продолжение)

Элемент	2009 май		2010 май		2012 май		2012 декабрь		2013 май		2014 май	
	мкг/л	мкг/л	%	мкг/л	%	мкг/л	%	мкг/л	%	мкг/л	%	мкг/л
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	0,026	1,1	-	-	-	-	0,067	0,025	0,0026	0,5
Cr												
1	-	-	-	-	0,019	0,83	0,002	0,026	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	0,049	2,1	-	-	0,002	0,075	0,0046	0,88		
	р. Битха											
Fe												
1	-	-	-	-	1,02	202	-	-	-	-	1,6	4,8
2	-	-	-	-	1,15	185	-	-	-	-	1,7-3,15	65-1200
3	-	-	-	-	1,05	162	-	-	-	-	2,3	23
Mn												
1	-	-	-	-	0,135	26,7	-	-	-	-	0,048	1,4
2	-	-	-	-	0,14	22,5	-	-	-	-	0,09-0,12	4,5-34,8
3	-	-	-	-	0,12	19,4	-	-	-	-	0,10	1
Cu												
1	-	-	-	-	0,026	5,1	-	-	-	-	0,0056	0,17
2	-	-	-	-	0,036	5,8	-	-	-	-	0,007-0,014	0,44-2,8
3	-	-	-	-	0,031	4,8	-	-	-	-	0,0126	1,3
Zn												
1	-	-	-	-	0,072	14,2	-	-	-	-	0,052	1,6

Таблица 3.1.9 (окончание)

Элемент	2009 май		2010 май		2012 май		2012 декабрь		2013 май		2014 май	
	мкг/л		мкг/л	%	мкг/л	%	%	мкг/л	%	мкг/л	%	мкг/л
2	-	-	-	-	-	0,095	15,3	-	-	-	0,019-0,027	0,95-7,3
3	-	-	-	-	-	0,083	12,8	-	-	-	0,044	4,4
Ni												
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0052	0,16
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,001-0,04	<0,06-1,4
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,001	<0,1
Co												
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,0015	<0,05
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,001-0,01	<0,04-6,3
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,005	0,5
Cr												
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,001	0,3
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,007-0,014	0,09-2,6
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,014	1,4

\* 1 – выше города; 2 – в черте города; 3 – в устье реки.

порта в долине реки. Вслед за цитируемой работой мы можем предполагать, что снижение мутности началось в 2012 г. в связи с окончанием работ и в мае 2014 г. она была в 2,5 раза ниже, чем в 2012 г.

Сравнение содержаний Fe, Mn, Cu, Zn и Ni (и в нескольких пробах Pb, Co и Cr) во взвеси черноморских рек со средними значениями для рек Мира показывает, что взвесь рек за период с 2009 по 2014 гг. практически не подвергалась загрязнению тяжелыми металлами.

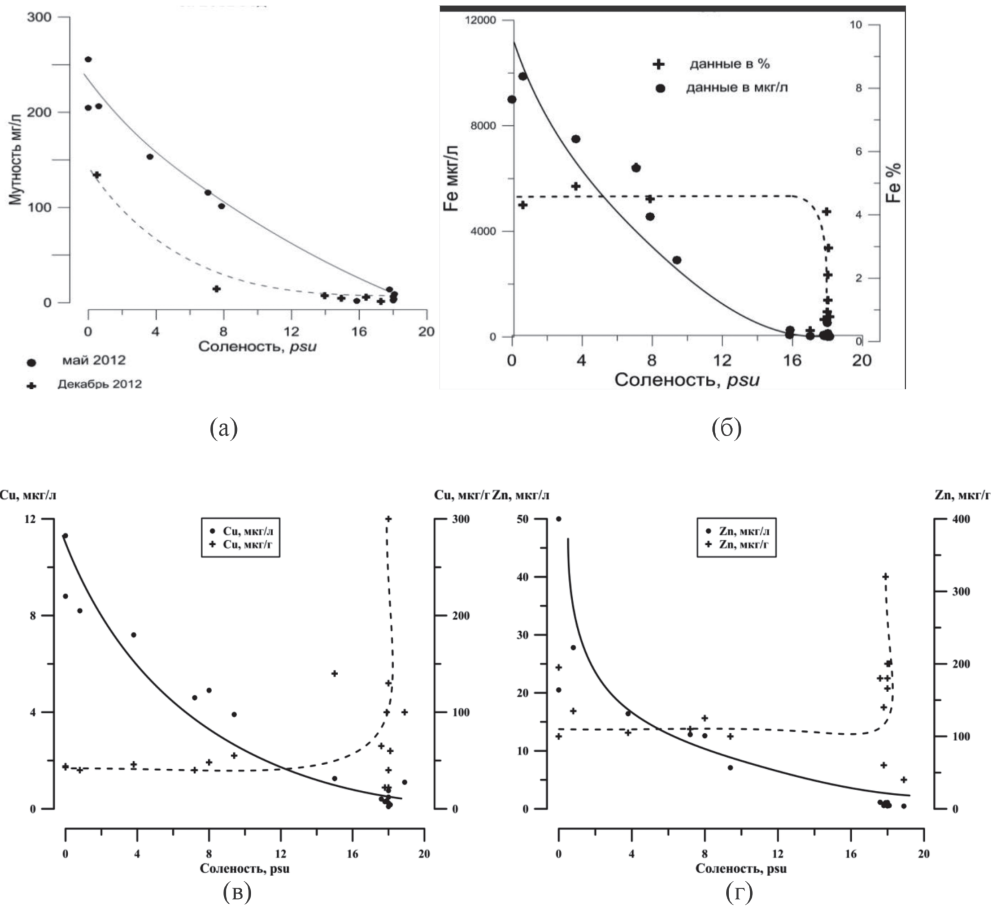
В отличие от растворенных форм металлов взвешенные формы Fe, Mn и Co в р. Битха находятся на фоновом уровне, а декабрьские пробы 2012 г. заметно обогащены Cu, Zn и Cr. Весной 2014 г. только в одной пробе были установлены повышенные содержания Ni – 360 мкг/л и Co – 100 мкг/л. Высокие содержания некоторых металлов в отдельных пробах взвеси р. Битха можно связывать с влиянием крупной свалки на окраине поселка.

Таким образом, представленные данные о содержании группы тяжелых металлов в воде и взвеси малых рек российской части Черноморского побережья Кавказа, начатые в начале строительных работ в связи с проведением Зимних Олимпийских игр в Сочи и законченные в мае 2014 г. после завершения игр, показали, что никаких серьезных изменений по тяжелым металлам в стоке малых рек за период с 2009 по 2014 гг. не произошло.

В завершение главы приведем примеры поведения некоторых металлов в зонах смешения речных и морских вод (в зонах маргинальных фильтров) малых рек Черноморского побережья Кавказа. Эти материалы представляют интерес, поскольку в научной литературе с этих позиций изучаются почти исключительно крупные и средние реки.

На рис. 3.1.2 показаны зависимости концентрации взвеси и концентрации растворенных и взвешенных Fe, Cu и Zn от солености в зоне смешения речных вод Мзымты и Черного моря в мае 2012 г. и концентрации взвеси в декабре 2012 г.

Не вдаваясь в детали, которые можно найти в работе [Гордеев и др., 2015], отметим наиболее важные результаты проведенного исследования. Оказалось, что малые масштабы Мзымты и ее маргинального фильтра существенно влияют на процессы трансформации речного осадочного материала, обычно активно развивающиеся в МФ более крупных рек. Из-за малых размеров и больших скоростей смешения вод речной материал проходит зону смешения без заметного изменения его химического состава. Элементный состав взвеси становится существенно иным только тогда, когда начинает превалировать типично морская взвесь (с пониженным содержанием Fe и Mn и повышенным Cu, Zn и других микроэлементов). Подчеркнем, что при достижении солености порядка 17–18‰ из водной толщи уже выпадает на дно до 60–70% речной взвеси и металлов в ее составе.



**Рис. 3.1.2.** Зависимость мутности вод от солёности в зоне смешения речных вод Мзымты и вод Чёрного моря в мае и декабре 2012 г (а); зависимость содержания взвешенного и растворённого железа от солёности в мае 2012 г. (б); зависимость содержания взвешенной и растворённой меди от солёности в мае 2012 г. (в); зависимость содержания взвешенного и растворённого цинка от солёности в мае 2012 г. (г) [Гордеев и др., 2015].

## Заключение

В разделе представлен обзор доступных на сегодня материалов об основных характеристиках рек бассейна Черного моря и химическом составе их воды (макроионы, органическое вещество, биогенные элементы, микроэлементы) и взвешенного вещества (органический углерод, макро- и микроэлементы). Речной сток рассматривается с позиций его важности в качестве одного из основных источников поставки в море растворенного и взвешенного осадочного материала континентального происхождения. С этих позиций большое значение имеет информация не только об объемах пресной воды и твердого взвешенного материала, поставляемых рекой на границу река–море, но и массы твердого осадочного материала и различных элементов и компонентов в его составе, преодолевающих геохимическую барьерную зону река–море (зону маргинального фильтра) и достигающих открытых частей моря («чистые» потоки осадочного вещества).

В Черное море впадает около 1000 рек, при этом почти половина имеют длину менее 10 км. К крупным рекам (с площадью водосбора более 10 000 км<sup>2</sup>) относятся всего 10 – Дунай, Днепр, Днестр, Южный Буг, Чорох, Риони, и 4 реки Турции – Кызыл-Ирмак, Сакарья, Езил-Ирмак и Филос. Водный сток всех рек бассейна – 354,5 км<sup>3</sup>/г, общий сток взвеси –  $76,2 \cdot 10^6$  т/г., средняя мутность составляет 215 мг/л, но у многих горных рек мутность гораздо выше – например, у Чорохи она достигает 970 мг/л.

Средняя минерализация речных вод колеблется пределах 150–600 мг/л. В крупных реках, протекающих по густонаселенным регионам, минерализация выше. Так, в воде Дуная концентрации основных катионов и анионов в 3–5 раз превышают глобальный уровень. Последние годы XX века отмечались ростом концентраций Na, K, Cl, SO<sub>4</sub>. Было показано [Чернявская и др., 1993], что антропогенная составляющая ионного стока Дуная у г. Измаила возросла с 1975 по 1990 гг. в 3,7 раза. На фоне резкого увеличения объемов используемых органических и минеральных удобрений (утроение с 60-х по 80-ые годы) возросли и концентрации в воде органических веществ и биогенных элементов. Техногенная доля в стоке нитратного азота и минерального и общего фосфора подскочила с 45 до 80%.

Рассмотрение данных разных авторов о концентрациях растворенных микроэлементов в реках Черного моря (см. табл. 3.1.6) показало, что существующие различия между результатами разных работ объясняются не только реальными изменениями концентраций металлов, но и проблемами методического порядка (более ранние работы – до 70–80-х годов прошлого века, использовали несовершенные методы отбора проб и менее чувствительные методы анализа, что приводило к значительному завышению реальных концентраций металлов). Критический обзор всех доступных материалов по данному вопросу показал, что, несмотря на, казалось бы, большое количество публикаций, вопрос об уровне реально существующих в речных водах концентрациях остается открытым до настоящего времени.

Кратко рассмотрены формы нахождения растворенных металлов в реках. Подчеркивается особая роль коллоидной формы (размер частиц от 0,2–0,4 мкм до 0,001 мкм). К сожалению, современные методы изучения форм растворенных металлов в реках Черного моря до сих пор отсутствуют, хотя в реках других бассейнов, например Белого моря, такие данные уже опубликованы.

Элементный состав взвесей рек бассейна Черного моря мало отличается от среднего состава рек Мира. Резко повышенные содержания Mn во взвеси Риони и Днепра объясняются расположенными в водосборах этих рек Чиатурским и Никопольским марганцевыми месторождениями.

Больше всего публикаций касается, что естественно, реки Дуная. Отобранные в 1995 и 1997 гг. пробы взвеси в основных рукавах реки – Килия, Сулина и Св. Георге показали обогащение взвеси Cu в 14 раз и Pb в 3 раза.

Рассмотрены результаты изучения форм нахождения некоторых металлов во взвешенных частицах. Обычно выделяют две группы форм – литогенные (неподвижные) и геохимически мобильные (подвижные). К последним относятся формы, связанные с гидроокислами Fe и Mn, органическим веществом взвеси и с адсорбцией на поверхности частиц. Формы сильно зависят от физико-химических особенностей элементов. Если для Fe преобладают гидроокисная форма (40–50% от вала) и геохимически стабильная литогенная форма (30–50%), то для более подвижного Mn примерно равноценны сорбированная, гидроокисная и литогенная формы. Данные указывают на важную роль подвижных форм, в том числе органически связанную, для всех изученных элементов.

Что касается данных о поведении металлов в зонах смешения речных и морских вод, то их очень немного и они довольно мало информативны с точки зрения возможности оценки потерь изучаемых элементов на геохимическом барьере река–море. В литературе не удалось найти работ на эту тему, выполненных за последние лет 15.

Кратко рассмотрены результаты определения растворенных и взвешенных тяжелых металлов в воде малых рек российской части черноморского побережья Кавказа. Пробы отбирались в период с 2009 по май 2014 гг., когда проводились масштабные работы по строительству спортивных сооружений и инфраструктуры г. Сочи, подготовка и проведение Зимних Олимпийских игр в феврале–марте 2014 г. Исследования показали, что никаких существенных изменений в режиме стока металлов с водами и взвешенными веществами малых рек за указанный период не произошло.

Основной вывод из проведенного обзора собственных и литературных данных заключается в том, что после активного периода геохимических исследований стока рек бассейна Черного моря в 70–90-х годах прошлого века наступил период ослабления, продолжающийся до настоящего времени. Хочется выразить надежду, что, учитывая важность таких исследований, в ближайшие годы работы по изучению рек бассейна Черного моря и зон смешения река–море будут развернуты на новом уровне с применением новейших методов.