



**ВЗВЕШЕННОЕ ВЕЩЕСТВО
КАК БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ БАРЬЕР ДЛЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В РАЙОНАХ РАЗМЕЩЕНИЯ МОРСКИХ ФЕРМ
(СЕВАСТОПОЛЬ, ЧЁРНОЕ МОРЕ)**

© 2022 г. **Н. В. Поспелова, В. Н. Егоров, В. Ю. Проскурнин, А. С. Приймак**

ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН»,
Севастополь, Российская Федерация
E-mail: nvpospelova@mail.ru

Поступила в редакцию 06.08.2021; после доработки 21.09.2022;
принята к публикации 26.09.2022; опубликована онлайн 29.11.2022.

Исследования потоков химических веществ в прибрежных морских акваториях приобретают особую актуальность в рекреационных районах и в местах размещения морских ферм. Для изучения роли взвешенного вещества в формировании биогеохимических барьеров в районах размещения морских ферм предложен метод оценки потоков седиментационного самоочищения вод от тяжёлых металлов (Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd и Pb) и мышьяка (As). На основе литературных данных по радиоизотопным датировкам донных отложений и скорости осадко-накопления, а также на базе собственных оценок удельной массы взвешенного вещества в воде, концентраций растворённой и взвешенной форм тяжёлых металлов и мышьяка в морской среде определены потоки биогеохимического самоочищения акватории размещения морских ферм от тяжёлых металлов и мышьяка. Показано, что предложенная методическая база применима для экологического нормирования прибрежных рекреационных зон по фактору загрязнения тяжёлыми металлами и мышьяком.

Ключевые слова: Чёрное море, загрязнение, микроэлементы, самоочищение, экологическая регуляция, взвешенное вещество, аквакультура

Промышленная и рекреационная деятельность в прибрежных районах Крыма приводит к возрастанию потоков загрязняющих веществ, в том числе тяжёлых металлов, в морскую среду. Одним из показателей, характеризующих качество прибрежных морских вод, является взвешенное вещество. В зависимости от источников поступления взвеси её подразделяют на автохтонную и аллохтонную. Аллохтонная взвесь поступает в воды морей с береговым стоком за счёт абразии берегов, взмучивания донных осадков, речных и промышленно-бытовых сбросов, атмосферных осадков и т. д. В результате в морскую среду попадают различные соединения, как питательные, так и загрязняющие, в том числе тяжёлые металлы. В формировании автохтонного взвешенного вещества важную роль играют биологические процессы, такие как функционирование фито- и зоопланктона (формирование, деструкция, биохимическая трансформация органической составляющей взвеси) (Kukushkin & Parkhomenko, 2021). При этом в открытых районах моря преобладает автохтонное взвешенное вещество, а вблизи эстуарных зон — аллохтонное. В прибрежных районах моря, не примыкающих к приустьевым зонам рек, но подверженных береговому стоку терригенной взвеси, воды отличаются повышенной трофностью и продукцией биогенного (автохтонного) материала (Гулин и др., 2013). В данной публикации было показано,

что на внешнем рейде Севастополя преобладает автохтонная взвесь, что свидетельствует о значительной роли биотических процессов в переносе взвешенного вещества в этом районе. Определённый вклад в формирование взвесей в этой акватории может вносить размещённая здесь морская ферма по выращиванию двустворчатых моллюсков. Поскольку взвеси являются первичным трофическим звеном в водных экосистемах, в марихозяйствах происходят взаимодействия между организмами (объектами марикультуры) и содержащимися во взвесьях источниками их вещественного, энергетического и минерального питания, а также тяжёлыми металлами, которые могут быть как необходимыми для метаболизма микроэлементами, так и токсикантами морской среды.

По современным представлениям (Стецок, 2020 ; Ergül et al., 2008 ; Turner & Millward, 2002), из-за большой удельной поверхности мелкодисперсных частиц живая и косная компоненты взвесей сорбционно и метаболически концентрируют химические вещества различной биологической значимости с очень высокими коэффициентами накопления. Вследствие отрицательной плавучести взвеси являются источниками седиментационных процессов, в результате влияния которых связанные со взвесьями консервативные химические загрязнители среды могут депонироваться в толще донных отложений. В итоге в акваториях марихозяйств могут возникать биогеохимические барьеры, влияющие на химический состав и на самоочищение вод от загрязнений.

Между взвешенным веществом и металлами в растворе происходят процессы адсорбции/десорбции и (со)осаждения, поэтому соотношения микроэлементов во взвеси и в растворённой фракции могут изменяться в зависимости от состава взвеси, а также от гидролого-гидрохимических параметров морских вод (Salomons & Förstner, 1984).

Известно, что тяжёлые металлы в водоёмах не подвержены деструкции, в отличие от органических поллютантов, а перераспределяются между компонентами экосистем. При этом наибольшей концентрирующей способностью по отношению к металлам обладает взвешенное вещество (вследствие большой удельной поверхности). В процессе седиментации взвешенные частицы депонируют загрязнения в донные осадки. Это позволяет считать седиментацию взвешенного вещества основным биогеохимическим механизмом самоочищения морских вод (Буфетова, 2022 ; Егоров, 2019 ; Матишов и др., 2017).

Токсикологическая опасность тяжёлых металлов и мышьяка нормируется по санитарно-гигиеническим критериям; в соответствии с действующим законодательством, качество вод определяется по предельно допустимым концентрациям (далее — ПДК) для растворённых в воде загрязняющих веществ (Нормативы качества воды, 2016). ПДК — это диагностический критерий, показывающий предельные концентрации для населения. Следует учитывать, что содержание тяжёлых металлов и мышьяка в воде складывается из пулов растворённых и взвешенных форм микроэлементов. Пулы взвешенных форм металлов являются биогеохимическим барьером. Это приобретает особую актуальность в акваториях размещения марихозяйств, поскольку такой барьер в экотоксикологическом смысле предохраняет прибрежные воды и продукцию ферм от загрязнений. В данной работе для изучения роли взвешенного вещества в формировании биогеохимических барьеров в районах размещения морских ферм предложен метод оценки потоков седиментационного самоочищения вод от тяжёлых металлов и мышьяка, что в дальнейшем может быть использовано при разработке критериев нормирования предельно допустимых потоков загрязнения вод в районах размещения морских ферм с учётом санитарно-гигиенических норм.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Место отбора проб. Пробы отобраны на внешнем рейде Севастопольской бухты (44°37'13.4"N, 33°30'13.6"E) в 2020 г. (рис. 1). Выбор акватории обусловлен близостью к берегу (700 м) и размещением здесь морской фермы по выращиванию мидий и устриц.

Воды исследуемой акватории классифицированы как мезотрофные; значения индекса эвтрофикации вод (E-TRIX) варьируют от 1,63 до 4,33 (Куфтаркова и др., 2006). Средняя глубина акватории морской фермы — 22 м. Среднемноголетние значения температуры здесь в феврале составляют +8 °С, солёность варьирует в пределах 17,2–18,1 ‰, при этом отмечена однородность температуры и солёности от поверхности до дна. Среднемноголетняя концентрация кислорода в воде в зимний период в этом районе максимальна (7,3–7,7 мл·л⁻¹); содержание фосфатов не превышает 0,37 μM, тогда как концентрация нитратов в поверхностных водах зимой в среднем выше (0,5–7,5 μM), чем летом, из-за ассимиляции быстрорастущим фитопланктоном (Karapov et al., 2020). Показано, что на формирование гидрохимического режима исследуемой акватории оказывают влияние загрязнённые воды Севастопольской (сброс вод реки Чёрной) и Карантинной бухт (сточные воды ливневой канализации), аварийный выпуск хозяйственно-бытовых сточных вод (до 3 тыс. м³ неочищенных стоков в сутки) и ливневый сток (Иванов и др., 2002 ; Немировский и Еремин, 2003).

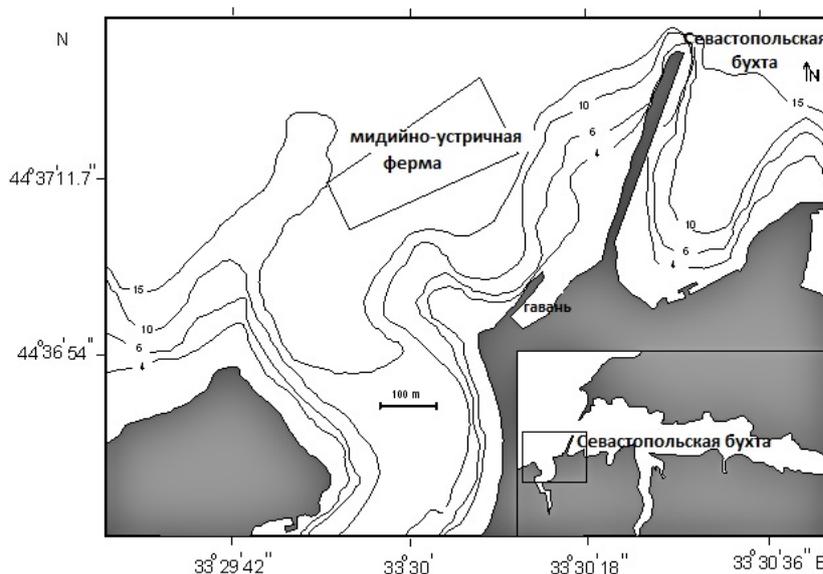


Рис. 1. Карта исследуемой акватории и место отбора проб

Fig. 1. Map of the study water area and sampling site

Отбор проб. Пробы воды и взвешенного вещества на определение в них микроэлементов отбирали одновременно в феврале 2020 г. Всего для анализа отобрано 50 л морской воды с поверхности. Объём проб определяли исходя из ожидаемой концентрации взвешенного вещества так, чтобы общая масса отобранной взвеси составляла 10–50 мг сухого вещества. Пробы взвешенного вещества концентрировали с помощью прибора вакуумного фильтрования 6-секционного (при остаточном давлении 0,4–0,6 атм) через мембранные фильтры ФМНЦ-0,45. Всего обработано 6 проб взвешенного вещества и 6 проб воды.

Определение содержания тяжёлых металлов в морской воде и во взвешенном веществе. Тяжёлые металлы и мышьяк из морской воды выделяли методом экстракционно-концентрирования в соответствии с РД 52.10.243-92 (Золотов и Кузьмин, 1971). Метод основан на экстракции четырёххлористым углеродом комплексов определяемых элементов с использованием в качестве комплексообразователя диэтилдитиокарбамата натрия (Na-ДДК) с последующим разрушением комплексов концентрированной азотной кислотой и реэкстракцией определяемых элементов в водный раствор.

Концентрацию взвешенного вещества определяли гравиметрическим методом (Витюк, 1983). Для этого мембранные фильтры из нитрата целлюлозы ФМНЦ-0,45 выдерживали в сушильном шкафу при температуре +60 °С в течение 30 мин, а после на протяжении 2 ч выдерживали в эксикаторе с поглотителем влаги (CaCl₂). Взвешивание проводили на аналитических весах с точностью до 0,1 мг. После пропускания определённого объёма морской воды через фильтры (6 фильтров на каждую пробу) под вакуумом (с остаточным давлением 0,4–0,6 атм) фильтры промывали деионизированной водой, высушивали по процедуре, аналогичной описанной выше, и снова взвешивали. По разнице масс фильтров до и после фильтрации, а также исходя из объёма пропущенной воды рассчитывали концентрацию взвешенного вещества в мг·л⁻¹ или мг·м⁻³.

Тяжёлые металлы и мышьяк из проб взвеси выделяли методом кислотной минерализации в соответствии с ПНД Ф 16.2.2:2.3.71-201. Минерализацию проводили в смеси азотной кислоты и перекиси водорода при нагревании на электрической плитке; при этом фильтры растворялись полностью, а нерастворимые остатки взвешенного вещества отделяли фильтрованием через бумажные фильтры марки «Синяя лента». Параллельно проводили холостое определение с чистыми фильтрами, используя те же количества реактивов, что и для проб взвешенного вещества.

Определение тяжёлых металлов и мышьяка в реэкстрактах из морской воды и минерализатах взвешенного вещества проводили на базе ЦКП «Спектрометрия и хроматография» ФИЦ ИнБЮМ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре PlasmaQuant MS Elite (Analytik Jena AG, Германия) в соответствии с ГОСТ Р 56219-2014 и руководством по эксплуатации прибора PlasmaQuant MS. По измеряемым элементам прибор калибровали с использованием специального мультиэлементного стандартного раствора IV-28 (Inorganic Ventures, США). Ошибка определения микроэлементов в воде не превышала 15 %, во взвешенном веществе — 10 %.

Уравнения для оценки потоков седиментационного самоочищения вод от тяжёлых металлов и мышьяка. Коэффициенты накопления (K_H) тяжёлых металлов и мышьяка (далее — микроэлементов, МЭ) взвешенным веществом рассчитывали по формуле:

$$K_H = 1000 \times C_{\text{ВВ}} / C_{\text{МВ}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{ВВ}}$ — содержание МЭ во взвешенном веществе (мкг·г⁻¹ сухой массы);

$C_{\text{МВ}}$ — содержание МЭ, растворённых в морской воде (мкг·л⁻¹).

Предложен ряд уравнений, позволяющих оценить роль взвешенного вещества в формировании биогеохимических барьеров в отношении МЭ в прибрежных акваториях. Теоретический анализ результатов наблюдений выполнен с учётом современных представлений о радиоизотопном и химическом гомеостазе морских экосистем (Егоров, 2019).

Пул МЭ во взвешенном веществе ($P_{\text{ВВ}}$) под 1 м² фермы в столбе воды 22 м (мкг·м⁻²) принимали равным:

$$P_{\text{ВВ}} = C_{\text{ВВ}} \times 22 \times 1000. \quad (2)$$

Суммарный пул МЭ в морской воде и взвеси ($P_{\text{МВ+ВВ}}$) под 1 м² фермы в столбе воды 22 м (мкг·м⁻²) рассчитывали следующим образом:

$$P_{\text{МВ+ВВ}} = (C_{\text{МВ}} + C_{\text{ВВ}}) \times 22 \times 1000, \quad (3)$$

где $C_{\text{ВВ}}$ — концентрация МЭ во взвешенном веществе (мкг·л⁻¹).

Согласно данным (Гулин и др., 2013), седиментационный поток ($F_{\text{сед}}$) в районе исследования, рассчитанный с использованием радиоизотопного метода датировок донных отложений, был равен 664 г сухой массы·м⁻²·год⁻¹, или 1,82 г сухой массы·м⁻²·сут⁻¹. Суточный седиментационный поток МЭ ($V_{\text{сед/сут}}$) (мкг·м⁻²·сут⁻¹), или поток самоочищения вод, рассчитывали по формуле:

$$V_{\text{сед/сут}} = F_{\text{сед}} \times C_{\text{вв}}, \quad (4)$$

где $F_{\text{сед}}$ — седиментационный поток (г сухой массы·м⁻²·сут⁻¹).

Период оборота МЭ ($T_{\text{по}}$) (сут) за счёт седиментационных процессов в слое 22 м оценивали из соотношения:

$$T_{\text{по}} = P_{\text{мв+вв}}/V_{\text{сед/сут}}. \quad (5)$$

Постоянную времени (p) (год⁻¹) рассчитывали следующим образом:

$$p = 365/T_{\text{по}}. \quad (6)$$

Годовой поток депонирования ($P_{\text{гд}}$) МЭ в толщу донных отложений (кг·га⁻¹) определяли по формуле:

$$P_{\text{гд}} = V_{\text{сед/сут}} \times 365. \quad (7)$$

Также рассчитывали содержание МЭ во взвешенном веществе (N) (мкг·г⁻¹ сухого веса):

$$N = C_{\text{вв}}/m_{\text{вв}}, \quad (8)$$

где $m_{\text{вв}}$ — масса взвешенного вещества в морской воде (мг·л⁻¹).

Статистический анализ. Все результаты в таблицах представлены в виде (среднее ± средне-квадратическое отклонение). Уровень значимости установлен как $p < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Содержание МЭ в воде и взвеси. Установлено, что в феврале 2020 г. в районе исследования концентрация взвешенного вещества составила 0,72 мг сухой массы·л⁻¹. Результаты определений концентрации МЭ в поверхностной воде и во взвесах анализируемой акватории приведены в табл. 1.

Материалы, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что экотоксикологическая обстановка в отношении загрязнения акватории фермы изучаемыми МЭ в феврале 2020 г. была благоприятна (зарегистрировано лишь некоторое превышение ПДК по молибдену). Вместе с тем следует отметить, что в отечественном законодательстве (Нормативы качества воды, 2016) приведены значения по большей части для вод пресноводных объектов хозяйствования (исключение — несколько элементов, для которых дополнительно указаны ПДК в морских водах). Для молибдена ПДК в морских водах не приведена.

В графе 2 табл. 1 в скобках даны значения концентраций МЭ по отношению к ПДК, а в графах 4 и 6 представлены процентные вклады растворённых и взвешенных форм в суммарное содержание МЭ в морской воде. Из приведённых в табл. 1 данных следует, что суммарная концентрация МЭ в воде лежала в пределах 0,024–22,477 мкг·л⁻¹, значения для растворённых их форм составляли 0,019–21,374 мкг·л⁻¹, а взвешенных — 0,003–1,103 мкг·л⁻¹. По уменьшению содержания в воде рассматриваемые МЭ выстроились в последовательность Zn > Cu > Mo > Ni > Pb > As > Cd > Co. Для взвешенного вещества последовательность была следующей: Zn > Cu > Pb > Ni > As > Co > Mo > Cd.

Таблица 1. Концентрация тяжёлых металлов и мышьяка (МЭ) в воде морской фермы (Севастополь, февраль 2020 г.)**Table 1.** Trace element concentrations in the marine farm water (Sevastopol, February 2020)

МЭ	Концентрация МЭ (среднее \pm СКО)					N (среднее \pm СКО), мкг·г ⁻¹ сухого веса	ПДК для рыбохо- зяйственных водоёмов, мкг·л ⁻¹
	$C_{\text{МВ+ВВ}}$, мкг·л ⁻¹ (% от ПДК)	$C_{\text{МВ}}$ (растворённое), мкг·л ⁻¹	% от сум- марного	$C_{\text{ВВ}}$ (взвешенное), мкг·л ⁻¹	% от сум- марного		
1	2	3	4	5	6	7	8
Co	0,024 (0,4)	0,019 \pm 0,001	79,2	0,005 \pm 0,001	20,8	6,93 \pm 0,07	5
Ni	0,940 (8,7)	0,866 \pm 0,023	92,4	0,071 \pm 0,001	7,6	99,76 \pm 0,94	10
Cu	2,506 (45,0)	2,248 \pm 0,063	89,7	0,258 \pm 0,003	10,3	358,18 \pm 4,03	5
Zn	22,477 (42,7)	21,374 \pm 0,680	95,1	1,103 \pm 0,018	4,9	1532,40 \pm 25,76	50
As	0,073 (0,3)	0,032 \pm 0,005	44,1	0,041 \pm 0,0004	55,9	56,37 \pm 0,52	10
Mo	1,985 (198,5)*	1,982 \pm 0,071	99,8	0,003 \pm 0,0001	0,2	4,44 \pm 0,11	1
Cd	0,029 (0,3)	0,026 \pm 0,001	90,0	0,003 \pm 0,0005	10,0	4,01 \pm 0,07	10
Pb	0,555 (0,5)	0,481 \pm 0,012	86,6	0,074 \pm 0,001	13,4	103,27 \pm 1,87	10

Примечание: СКО — среднеквадратическое отклонение; * — значение превышает ПДК.

Note: СКО denotes standard deviation; * denotes a value exceeding threshold limit value.

Данные табл. 1, а также имеющиеся литературные материалы по скорости осадконакопления суммарного (аллохтонного и автохтонного) биогенного вещества в исследуемом районе (Гулин и др., 2013) позволили предложить методику для оценки роли взвешенного вещества в формировании биогеохимических барьеров в прибрежных акваториях (на примере района размещения морской фермы) на основе ряда уравнений (2–7). Результаты определений биогеохимических характеристик анализируемой акватории сведены в табл. 2.

Таблица 2. Биогеохимические характеристики оборота тяжёлых металлов и мышьяка (МЭ) во взвешенном веществе в акватории марихозияства (Севастополь, февраль 2020 г.)**Table 2.** Biogeochemical characteristics of the turnover of trace elements in suspended particulate matter in the marine farm water area (Sevastopol, February 2020)

МЭ	$K_n, \times 10^4$ на сухую массу	$P_{\text{ВВ+МВ}},$ мкг·м ⁻²	$P_{\text{ВВ}},$ мкг·м ⁻²	$V_{\text{сед/сут}},$ мкг·м ⁻² ·сут ⁻¹	Параметры седиментационного оборота МЭ в слое 22 м		$P_{\text{ГД}},$ кг·га ⁻¹
					$T_{\text{по}},$ сут	$\rho,$ год ⁻¹	
1	2	3	4	5	6	7	8
Co	30 \pm 1	5,3·10 ²	1,0·10 ²	12,6	42,0	8,69	0,045
Ni	10 \pm 0,3	206,1·10 ²	15,6·10 ²	181,6	113,5	3,22	0,663
Cu	16 \pm 0,5	547,8·10 ²	56,8·10 ²	651,9	84,8	4,30	2,379
Zn	7 \pm 0,2	4944,9·10 ²	242,7·10 ²	2788,9	177,4	2,06	10,180
As	180 \pm 8	16,1·10 ²	9,0·10 ²	102,6	15,8	23,10	0,374
Mo	0,20 \pm 0,02	436,7·10 ²	0,7·10 ²	8,1	5404,7	0,07	0,029
Cd	15 \pm 0,5	547,8·10 ²	6,4·10 ²	7,3	87,7	4,16	0,027
Pb	0,020 \pm 0,001	4944,9·10 ²	122,1·10 ²	187,9	65,0	5,62	0,684

Расчёты показали, что коэффициенты накопления МЭ взвесями (K_n) лежали в пределах от 0,02·10⁴ до 180,00·10⁴ (графа 2 в табл. 2). Суммарный пул МЭ в воде ($P_{\text{ВВ+МВ}}$) составлял от 5,3·10² до 4944,9·10² мкг·м⁻² (графа 3), из которого в составе взвесей содержалось МЭ

от 0,2 до 55,9 % (графа 6 в табл. 1). Поток седиментационного самоочищения вод ($V_{\text{сед/сут}}$) находился в пределах 7,30–2788,97 $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$ (графа 5 в табл. 2). Оборота МЭ в морской среде за счёт их концентрирования и элиминации в результате сорбционных и седиментационных процессов в подавляющем большинстве случаев имел масштаб времени от суточного до месячного или сезонного. И только период оборота Мо имел годовой масштаб времени (графа 6). Из этих данных получили следующий ряд по возрастанию $T_{\text{по}}$ (сут): $\text{As} < \text{Co} < \text{Pb} < \text{Cd} < \text{Cu} < \text{Ni} < \text{Zn} < \text{Mo}$. Наиболее быстро (в пределах 15 сут) цикл взвеси проходит As; 1,5–2,5 мес. осаждаются со взвесью Co, Pb, Cd и Cu; 3–6 мес. необходимо для полного оборота в цикле Ni и Zn; самый медленный цикл у Mo — более 14 лет.

В графе 7 табл. 2 приведены оценки постоянных времени седиментационного обмена пулов содержания МЭ в слое 0–22 м. Они показали, что в результате биогеохимических процессов содержание МЭ в этом слое в течение года может замещаться от 0,07 до 23,10 раза. Учёт этого обстоятельства позволяет решать проблему экологического нормирования антропогенного пресса на морские акватории, в том числе нормирования предельно допустимых потоков поступления МЭ в акватории рекреационных зон. Согласно результатам расчётов, представленным в графе 8 табл. 2, при условии сохранения стационарности химического состава вод в феврале 2020 г. седиментационное депонирование различных МЭ в толще донных осадков в районе исследований в пересчёте на каждый гектар акватории фермы составляло от 0,027 до 10,180 $\text{кг}\cdot\text{год}^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ

Состав взвешенного вещества. Сравнение полученных в работе результатов с материалами литературных источников показало, что данные наших исследований по взвешенному веществу согласуются с ранее опубликованной информацией. Так, по сведениям (Рябушко и др., 2014), содержание взвеси в анализируемом районе в течение года варьировало от 0,3 до 1,1 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$; в нашей работе значение этого показателя составило 0,72 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$.

Известно, что планктон играет важную роль в формировании автохтонного взвешенного вещества в поверхностном слое Чёрного моря. Данные о доле фитопланктона в составе взвеси морских вод в литературе ограничены. Зачастую исследователи показывают соотношение минеральной и органической составляющей взвешенного вещества. Содержание органических соединений во взвеси для Чёрного моря — от 14 до 88 % (Витюк, 1983). Значительную долю взвешенного вещества также составляет детрит. В открытой части Чёрного моря, в районе внешнего рейда Севастополя, взвешенное вещество в основном было сформировано из автохтонной взвеси, зависящей от состава планктона (Гулин и др., 2013 ; Kukulshkin & Parkhomenko, 2021), что свидетельствует о важной роли биотических процессов в переносе взвешенного вещества в этом районе. В фитопланктоне в исследуемый нами период доминировали диатомовые водоросли *Pseudo-nitzschia* spp. и *Skeletonema costatum* (Greville) Cleve, 1873 и кокколитофориды *Emiliana huxleyi* (Lohmann) W. W. Hay & H. Mohler, 1967. Сырая биомасса фитопланктона в феврале 2020 г. в районе фермы достигла значения около 0,1 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ (Поспелова и Приймак, 2021). Принимая, что сухая масса фитопланктона составляет в среднем 10 % его сырой биомассы (Студеникина и др., 1999), можно заключить, что сухая биомасса микроводорослей зимой составила 0,01 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$, или 1,4 % от массы взвешенного вещества. Можно предположить, что вклад фитопланктона во взвешенное вещество в данном исследовании был незначительным. Однако следует учесть тот факт, что доминирующими были мелкоклочные виды микроводорослей, формирующие большую площадь поверхности, в связи с чем их роль в концентрировании МЭ из воды может быть ключевой.

В районах размещения морских ферм в формирование химического состава морской воды и взвешенного вещества могут вносить вклад культивируемые моллюски — в силу особенностей протекания в их организмах сорбционных и трофодинамических процессов. Моллюски могут выделять в акваторию фермы как растворённые, так и взвешенные органические и минеральные вещества (Ломакин и др., 2007; Поспелова и др., 2018).

Аллохтонный вклад в состав взвесей в верхнем слое анализируемой акватории могут вносить стоки вод реки Чёрной (через Севастопольскую бухту), два аварийных эпизодически действующих выпуска сточных вод, расположенных в непосредственной близости от фермы, сточные воды ливневой канализации, поступающие напрямую в акваторию фермы, в том числе из Карантинной бухты (Иванов и др., 2002; Немировский и Еремин, 2003).

Содержание растворённых и взвешенных форм микроэлементов в воде. По данным разных авторов, значения концентраций исследуемых МЭ в Чёрном море колеблются в широких пределах (табл. 3). Сравнение наших результатов с литературными материалами показало: значения суммарной концентрации Ni, Cu, Zn, Cd и Pb в воде фермы лежат в диапазонах изменчивости кларков этих МЭ в Чёрном море, тогда как концентрации Co и As в настоящей работе ниже, чем средние значения для Чёрного моря (табл. 3). Концентрации всех МЭ, кроме Zn, во взвешенном веществе сопоставимы со средними данными по Чёрному морю.

Таблица 3. Диапазоны изменчивости концентрации микроэлементов (МЭ) в Чёрном море, содержание МЭ во взвешенном веществе реки Чёрной, кларки в земной коре

Table 3. Variability ranges of trace element concentrations in the Black Sea, trace element content in suspended particulate matter of the Chernaya River, and clarkes in the Earth's crust

МЭ	Концентрация МЭ в Чёрном море			Кларк МЭ в земной коре, мкг·г ⁻¹ (Касимов и Власов, 2015)	Содержание МЭ во взвешенном веществе в воде устья реки Чёрной, мкг·г ⁻¹ (Малахова и др., 2020)
	Суммарное значение, мкг·л ⁻¹	Растворённая форма, мкг·л ⁻¹	Взвешенная форма, мкг·л ⁻¹ (% от суммарного)		
Co	0,6–3,1 ⁴⁾	нд	0,60·10 ⁻³ ...0,10 ¹⁾	15	14
Ni	0,4–23 ⁴⁾	0,47–0,70 (max 8,334) ²⁾	0,005...0,26 ¹⁾ (0,01) ⁵⁾	50	76
Cu	< 0,01–33 ³⁾	0,06–0,51 (max 7,75) ²⁾	0,006...0,29 ¹⁾ (0,03) ⁵⁾	27	877
Zn	0,42–108 ³⁾	max 54,53 ²⁾	0,001...0,91 ¹⁾ (0,25) ⁵⁾	75	1273
As	0,3–2,5 ⁴⁾	0,83–1,3 ⁴⁾	нд	5,6	14
Mo	0,67–3,74 ⁶⁾	нд	0,3·10 ⁻³ ...0,07 ¹⁾	1,1	1
Cd	< 0,01–0,45 ³⁾	max 1,69 ²⁾	0,001...3,60 ¹⁾	0,09	5
Pb	< 0,01–2,5 ³⁾	0,02–0,04 (max 8,08) ²⁾	0,005...0,35 ¹⁾ (0,015) ⁵⁾	17	196

Примечание: ¹⁾Yiğiterhan et al., 2011; ²⁾Boran & Altinok, 2010; ³⁾Севостьянова и др., 2016; ⁴⁾Митропольский и др., 1982; ⁵⁾Патин и Морозов, 1981; ⁶⁾Nägler et al., 2011; нд — нет данных.

Note: ¹⁾Yiğiterhan et al., 2011; ²⁾Boran & Altinok, 2010; ³⁾Sevost'yanova et al., 2016; ⁴⁾Mitropolsky et al., 1982; ⁵⁾Patin & Morozov, 1981; ⁶⁾Nägler et al., 2011; нд denotes no data.

Доля взвешенной формы Ni, Cu, Zn и Pb в воде исследуемой акватории выше, чем в среднем для Чёрного моря. Следует заметить, что литературные данные, используемые нами для сравнения, относятся к 1970–1980-м гг., и разница в результатах может быть обусловлена как различиями в методиках определения концентраций МЭ, так и временными изменениями в составе взвеси.

Так, Cu, Zn и As являются геохимически подвижными элементами. Cu и Co в значительной степени ассимилируются биотой, а As часто связан со взвесью. Основная часть Ni в морской среде находится в растворённой фазе. Для свинца характерна высокая активность взаимодействия с живым веществом (Митропольский *та ін.*, 2006). Молибден в морской воде менее биологически доступен, чем в пресных водах (Howarth *et al.*, 1988), а растворённого Mo в морской воде обычно в 10 000 раз больше, чем во взвеси (Dellwig *et al.*, 2007 ; Howarth & Cole, 1985).

Известно, что для взвешенного вещества морской воды отсутствуют нормативы содержания в нём микроэлементов, поэтому для сравнительной оценки степени загрязнения среды в наших данных мы использовали значения кларков химических элементов в верхней части континентальной земной коры (Касимов и Власов, 2015) (табл. 3). Сравнение полученных результатов показало, что содержание кадмия во взвешенном веществе фермы было в 44, цинка — в 20, меди — в 13, свинца — в 6 раз выше средних значений кларков этих элементов в земной коре (табл. 3), тогда как содержание Co было в 2 раза ниже. Это может быть связано с влиянием как природных, так и антропогенных факторов. К природным относится поступление микроэлементов из донных отложений, с продуктами жизнедеятельности культивируемых моллюсков и планктонных организмов. Антропогенные факторы рассмотрим более подробно.

Повышение концентрации загрязняющих веществ в поверхностных водах анализируемой акватории во многом обусловлено воздействием прилегающих загрязнённых бухт — Карантинной (Ryabushko *et al.*, 2017) и Севастопольской (Совга и Мезенцева, 2019 ; Orekhova & Varenik, 2018). Севастопольская бухта, крупный полузакрытый бассейн эстуарного типа, находится под широким спектром антропогенных воздействий. Между тем на её экологическое состояние влияют прибрежные источники загрязнения, интенсивное судоходство, сток реки Чёрной. При этом в Севастопольской бухте развиваются течения и ветра, которые выносят поллютанты за её пределы и загрязняют воды мидийной фермы (Kapranov *et al.*, 2020). В период отбора проб в регионе Севастополя преобладали ветра северо-восточного направления (<https://weatherarchive.ru/Sevastopol/19-February-2020>), что свидетельствует о возможном влиянии вод бухты на акваторию фермы. Параллельно с данными наших исследований в феврале 2020 г. были получены результаты по содержанию МЭ в устье реки Чёрной (табл. 3) (Малахова и др., 2020). Со взвесью из реки в Севастопольскую бухту поступало значительное количество меди, цинка и свинца. Концентрации Co, Cu и Pb во взвешенном веществе реки были выше, чем во взвеси вод фермы; содержание Ni, Zn и Cd было сопоставимо; As и Mo концентрировались во взвеси фермы с большей интенсивностью, чем во взвеси реки. Известно, что в зоне смешения речных и морских вод образуется геохимический барьер, где в результате гидрологических, физико-химических и биологических процессов из воды удаляется свыше 90 % взвешенного материала речного стока, и из дальнейшей миграции выбывает до 90 % взвешенных форм Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd и Pb, а также 10–60 % растворённых форм (Демина, 2015). Отсюда следует, что воды реки Чёрной не могли вносить значительный вклад в содержание металлов и мышьяка в водах фермы.

Обычно в прибрежных зонах в биогеохимические циклы включаются микроэлементы аэрозолей (растворённых и взвешенных) (Duce *et al.*, 1991). В поступлении загрязняющих веществ, в том числе МЭ, в Чёрное море значительна роль атмосферной составляющей. До 83 % потоков Ni, Cu, Zn, Cd и Pb в Чёрное море обеспечено атмосферными выпадениями (Губанов и др., 2004 ; Theodosi *et al.*, 2013). Атмосферный вклад никеля, меди и свинца в морскую среду Севастопольского региона сопоставим с поступлением речного стока, а иногда и превышает его (Овсяный и др., 2001). Так, высокое содержание взвешенных форм Pb, по-видимому преимущественно техногенного происхождения, связано с образованием аэрозолей с повышенным содержанием свинца в результате загрязнения от автомобильного транспорта и от сжигания углей,

а также с поступлением со стоками предприятий. As относится к веществам первого класса опасности и включён в группу химических элементов, которые обязательно должны быть выявлены в процессе экологического мониторинга, тем более в районах размещения марихозьяйств. Результаты нашей работы показали, что более 50 % As находится в воде во взвешенной форме. Аналогичные данные приведены для вод реки Чёрной (Малахова и др., 2020). Между тем суммарные концентрации As и Pb в воде не превышали ПДК (табл. 1). Единственным металлом, концентрация которого во воде составила 1,98 ПДК, был Mo. Это самый распространённый переходный металл в открытой морской воде [из-за доминирования и низкой химической реакционной способности молибдат-иона (MoO_4^{2-})]. Большую часть Mo в океаны поставляют реки — в основном за счёт выветривания континентального материала (Smedley & Kinniburgh, 2017).

Потоки тяжёлых металлов и мышьяка через взвешенное вещество. Мы дали оценку (табл. 2) динамическим параметрам поглощения МЭ взвесью, рассчитав продолжительность биогеохимических циклов МЭ. Даже при меньшей доле металлов во взвешенном веществе, по сравнению с таковой в растворённой фазе, взвешенное вещество значительно (от нескольких суток до нескольких лет) ускоряет оборот МЭ.

Полученные нами коэффициенты накопления (табл. 1) свидетельствуют о высокой способности взвешенного вещества концентрировать МЭ. Доля металлов во взвесах (0,2–55,9 % от их общего содержания в водной среде) была ниже, чем в Азовском море (29–95,6 %) (Буфетова, 2022). Это можно объяснить содержанием взвеси в воде: оно в Чёрном море на порядок ниже, чем в Азовском. Повышение доли металлов во взвешенном веществе с увеличением содержания взвеси показано также для прибрежных акваторий Японского моря (Шулькин, 2007).

Пул МЭ на взвесах в районе мидийной фермы составил от 70 мкг до 24 мг на м^2 водного столба; значения были минимальными для Mo (70 мкг) и Co (100 мкг) и максимальными — для Zn (24 мг) и Pb (12 мг). Значения пула позволили рассчитать поток самоочищения вод от МЭ с помощью взвешенного вещества. Похожие данные по вертикальному потоку большинства исследуемых нами МЭ были получены для юго-восточной части Чёрного моря (Ergül et al., 2008), а также для побережья Кавказа (Денисов и Латун, 2018). Периоды оборота металлов в Азовском море приведены в (Матишов и др., 2017); в данной работе были показаны закономерности концентрирования тяжёлых металлов донными отложениями, на основании чего было охарактеризовано седиментационное самоочищение вод. В этой же публикации было продемонстрировано, что период седиментационного оборота тяжёлого металла в водной среде (T_{TE} , лет) отражает масштабы времени протекания процессов седиментационного самоочищения вод. Разную продолжительность биогеохимических циклов для разных МЭ можно объяснить отличиями в их концентрациях в растворе и в долях биодоступных форм (Demina, 2011). Предложенные нами схемы расчётов показали, что за сутки в районе морской фермы только за счёт седиментационных процессов происходит очищение вод от значительного количества токсичных элементов, что, несомненно, вносит весомый вклад в мелиорацию прибрежной акватории. Если учесть, что в этой акватории размещено марихозьяйство по выращиванию моллюсков-фильтраторов, можно заключить, что взвешенное вещество является ещё и дополнительным фактором, обеспечивающим безопасность продукции аквакультуры.

Предложенный нами расчёт периода седиментационного оборота МЭ в водной среде ($T_{\text{по}}$, сут) (табл. 2) отражает масштабы времени протекания процессов седиментационного самоочищения вод морской фермы, а также оценки постоянных времени седиментационного обмена пулов содержания МЭ во всём слое воды исследуемой акватории. Это позволит подойти к решению проблемы экологического нормирования антропогенного пресса на морские акватории, в том числе нормирования предельно допустимых потоков поступления МЭ в акватории рекреационных зон. Наряду с известными данными о значительном вкладе

морских ферм по выращиванию двустворчатых моллюсков в процессы самоочищения прибрежных акваторий, следует учитывать и другой важный фактор — участие взвешенного вещества в этих процессах.

Заключение. В работе представлены оценки роли взвешенного вещества в районах размещения морской фермы как биогеохимического барьера, способствующего процессу самоочищения морской акватории от микроэлементов. На основе полученных данных по содержанию микроэлементов в морской воде и взвешенном веществе акватории размещения морской фермы определены потоки их седиментационного оборота и предложен метод оценки процесса самоочищения вод от тяжёлых металлов (Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd и Pb) и мышьяка (As) с учётом санитарно-гигиенических норм. С практической точки зрения полученные результаты могут быть использованы при разработке критериев нормирования предельно допустимых потоков загрязнения вод в других акваториях функционирования морских ферм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Правительства Севастополя в рамках научного проекта № 20-44-925001, а также по темам государственного задания ФИЦ ИнБЮМ «Молекулярные и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем» (№ 121031500515-8) и «Исследование механизмов управления продукционными процессами в биотехнологических комплексах с целью разработки научных основ получения биологически активных веществ и технических продуктов морского генезиса» (№ 121030300149-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Буфетова М. В. Оценка способности взвесей Азовского моря концентрировать тяжёлые металлы // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря*. 2022. № 1. С. 55–65. [Bufetova M. V. Assessment of the ability of suspended matter in the Sea of Azov to concentrate heavy metals. *Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea*, 2022, no. 1, pp. 55–65. (in Russ.)]. <https://doi.org/10.22449/2413-5577-2022-1-55-65>
2. Витюк Д. М. *Взвешенное вещество и его биогенные компоненты*. Киев : Наукова думка, 1983. 212 с. [Vityuk D. M. *Vzveshennoe veshchestvo i ego biogennye komponenty*. Kyiv : Naukova dumka, 1983, 212 p. (in Russ.)]
3. Губанов В. И., Мальченко Ю. А., Куфтаркова Е. А., Ковригина Н. П. Диагноз современного состояния вод Севастопольского взморья (Чёрное море) по результатам мониторинга гидрохимических характеристик // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. 2004. Вып. 10. С. 141–148. [Gubanov V. I., Mal'chenko Yu. A., Kuftarkova E. A., Kovrigina N. P. Diagnosis of modern state of coastal water Sevastopol (the Black Sea) according to monitoring of chemical parameters. *Ekologicheskaya bezopasnost' pribrezhnoi i shel'fovoi zon i kompleksnoe ispol'zovanie resursov shel'fa*, 2004, iss. 10, pp. 141–148. (in Russ.)]
4. Гулин С. Б., Сидоров И. Г., Гулина Л. В. Биогенная седиментация в Чёрном море: радиотрассерное исследование // *Морской экологический журнал*. 2013. Т. 12, № 2. С. 19–25. [Gulin S. B., Sidorov I. G., Gulina L. V. Biogenic sedimentation in the Black Sea: Radiotracer-derived study. *Morskoy ekologicheskij zhurnal*, 2013, vol. 12, no. 2, pp. 19–25. (in Russ.)]
5. Демина Л. Л. Количественная оценка роли живого вещества в геохимической миграции микроэлементов в океане // *Геохимия*. 2015. [Т. 53], № 3. С. 224–240. [Demina L. L. Quantification of the role of organisms in the geochemical migration of trace metals in the ocean. *Geochemistry International*, 2015, vol. 53, no. 3, pp. 224–240. (in Russ.)]. <https://doi.org/10.7868/S0016752515030048>
6. Денисов В. И., Латун В. В. Потоки химических элементов в составе осаждающегося взвешенного вещества на шельфе Чёрного моря (по данным седиментационных ловушек) // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки*. 2018. № 4 (200). С. 77–85. [Denisov V. I., Latun V. V. Flows of chemical elements in suspended matter fluxes in the shallow area of the Black Sea shelf (according to the sediment traps data). *Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskii region. Natural science*, 2018,

- по. 4 (200), pp. 77–85. (in Russ.)]. <https://doi.org/10.23683/0321-3005-2018-4-77-85>
7. Егоров В. Н. *Теория радиоизотопного и химического гомеостаза морских экосистем*. Севастополь : ФИЦ ИнБЮМ, 2019. 356 с. [Egorov V. N. *Theory of Radioisotope and Chemical Homeostasis of Marine Ecosystems*. Sevastopol : FITs InBYuM, 2019, 356 p. (in Russ.)]. <https://doi.org/10.21072/978-5-6042938-5-0>
 8. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. *Экстракционное концентрирование*. Москва : Химия, 1971. 272 с. [Zolotov Yu. A., Kuzmin N. M. *Ekstraktsionnoe kontsentrirovanie*. Moscow : Khimiya, 1971, 272 p. (in Russ.)]
 9. Иванов В. Н., Субботин А. А., Губанов В. И., Куфтаркова Е. А., Немировский М. С., Пархоменко А. В. Гидрохимический режим вод Севастопольского взморья и его перспективы для хозяйственного использования // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. 2002. № 2 (7). С. 134–143. [Ivanov V. N., Subbotin A. A., Gubanov V. I., Kuftarkova E. A., Nemirovsky M. S., Parkhomenko A. V. Hydrochemical regime of Sevastopol coastal waters and its prospects for economical using. *Ekologicheskaya bezopasnost' pribrezhnoi i shel'fovoi zon i kompleksnoe ispol'zovanie resursov shel'fa*, 2002, no. 2 (7), pp. 134–143. (in Russ.)]
 10. Касимов Н. С., Власов Д. В. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии // *Вестник Московского университета. Серия 5: География*. 2015. № 2. С. 7–17. [Kasimov N. S., Vlasov D. V. Clarkes of chemical elements as comparison standards in ecogeochemistry. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 5: Geografiya*, 2015, no. 2, pp. 7–17. (in Russ.)]
 11. Куфтаркова Е. А., Губанов В. И., Ковригина Н. П., Еремин И. Ю., Сеничева М. И. Экологическая оценка современного состояния вод в районе взаимодействия Севастопольской бухты с прилегающей частью моря // *Морской экологический журнал*. 2006. Т. 5, № 1. С. 72–91. [Kuftarkova E. A., Gubanov V. I., Kovrigina N. P., Eremin I. Yu., Senicheva M. I. Ecological assessment of modern state of waters in the region of interaction of the Sevastopol Bay and part of the sea contiguous to it. *Morskoj ekologicheskij zhurnal*, 2006, vol. 5, no. 1, pp. 72–91. (in Russ.)]
 12. Ломакин П. Д., Чепыженко А. И., Чепыженко А. А. Оценка полей суммарной взвеси и растворённого органического вещества в бухтах крымского побережья на основе данных оптических измерений // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. 2007. № 15. С. 168–176. [Lomakin P. D., Chepyzhenko A. I., Chepyzhenko A. A. Estimation to concentrations of total suspension and dissolved organic matter of the artificial origin in the bays of the Crimea according to optical measurements. *Ekologicheskaya bezopasnost' pribrezhnoi i shel'fovoi zon i kompleksnoe ispol'zovanie resursov shel'fa*, 2007, no. 15, pp. 168–176. (in Russ.)]
 13. Малахова Л. В., Проскурнин В. Ю., Егоров В. Н., Чужикова-Проскурнина О. Д., Бобко Н. И. Микроэлементы в воде реки Чёрной и оценка их поступления с речным потоком в Севастопольскую бухту в зимний сезон 2020 г. // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря*. 2020. № 3. С. 77–94. [Malakhova L. V., Proskurnin V. Yu., Egorov V. N., Chuzhikova-Proskurnina O. D., Bobko N. I. Trace elements in the Chernaya River water and evaluation of their income with the riverine inflow into the Sevastopol Bay in winter 2020. *Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea*, 2020, no. 3, pp. 77–94. (in Russ.)]. <https://doi.org/10.22449/2413-5577-2020-3-77-94>
 14. Матишов Г. Г., Буфетова М. В., Егоров В. Н. Нормирование потоков поступления тяжёлых металлов в Азовское море по оценкам интенсивности седиментационного самоочищения вод // *Наука Юга России*. 2017. Т. 13, № 1. С. 44–58. [Matishov G. G., Bufetova M. V., Egorov V. N. The regulation of flows of heavy metals into the Sea of Azov according to the intensity of sedimentation of water self-purification. *Nauka Yuga Rossii [Science in the South Russia]*, 2017, vol. 13, no. 1, pp. 44–58. (in Russ.)]. <https://doi.org/10.23885/2500-0640-2017-13-1-44-58>
 15. Митропольский А. Ю., Безбородов А. А., Овсяный Е. И. *Геохимия Чёрного моря*. Киев : Наукова думка, 1982. 114 с. [Mitropolsky A. Yu., Bezborodov A. A., Ovsyanyi E. I. *Geokhimiya Chernogo morya*. Kyiv : Naukova dumka, 1982, 114 p. (in Russ.)]

16. Митропольський О. Ю., Наседкін Є. І., Осокіна Н. П. *Екогеохімія Чорного моря*. Київ : Академперіодика, 2006. 279 с. [Mitropolsky O. Yu., Nasedkin E. I., Osokina N. P. *Ekoheokhimiia Chornoho moria*. Kyiv : Akadempriodika, 2006, 279 p. (in Ukr.)]
17. Немировский М. С., Еремин И. Ю. Динамика вод рейда Севастополя // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. 2003. № 9. С. 59–66. [Nemirovsky M. S., Eremin I. Yu. Water dynamics near Sevastopol city. *Ekologicheskaya bezopasnost' pribrezhnoi i shel'fovoi zon i kompleksnoe ispol'zovanie resursov shel'fa*, 2003, no. 9, pp. 59–66. (in Russ.)]
18. *Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения*. Приказ Министерства сельского хозяйства РФ от 13.12.2016 № 552. [Normativy kachestva vody vodnykh ob'ektov rybokhozyaistvennogo znacheniya, v tom chisle normativy predel'no dopustimyykh kontsentratsii vrednykh veshchestv v vodakh vodnykh ob'ektov rybokhozyaistvennogo znacheniya. Prikaz Ministerstva sel'skogo khozyaistva RF ot 13.12.2016 no. 552. (in Russ.)]
19. Овсяный Е. И., Романов А. С., Миньковская Р. Я., Красновид И. И., Озюменко Б. А., Цымбал И. М. Основные источники загрязнения морской среды Севастопольского региона // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. 2001. № 2. С. 138–152. [Ovsyanyi E. I., Romanov A. S., Minkovskaya R. Ya., Krasnovid I. I., Ozyumenko B. A., Tsymbal I. M. Basic polluting sources of sea near Sevastopol. *Ekologicheskaya bezopasnost' pribrezhnoi i shel'fovoi zon i kompleksnoe ispol'zovanie resursov shel'fa*, 2001, no. 2, pp. 138–152. (in Russ.)]
20. Патин С. А., Морозов Н. П. *Микроэлементы в морских организмах и экосистемах*. Москва : Пищевая промышленность, 1981. 153 с. [Patin S. A., Morozov N. P. *Mikroelementy v morskikh organizmakh i ekosistemakh*. Moscow : Pishchevaya promyshlennost', 1981, 153 p. (in Russ.)]
21. Поспелова Н. В., Егоров В. Н., Челядина Н. С., Нехорошев М. В. Содержание меди в органах и тканях *Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819 и поток её седиментационного депонирования в донные осадки в хозяйствах черноморской аквакультуры // *Морской биологический журнал*. 2018. Т. 3, № 4. С. 64–75. [Pospelova N. V., Egorov V. N., Chelyadina N. S., Nekhoroshev M. V. The copper content in the organs and tissues of *Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819 and the flow of its sedimentary deposition into bottom sediments in the farms of the Black Sea aquaculture. *Morskoj biologicheskij zhurnal*, 2018, vol. 3, no. 4, pp. 64–75. (in Russ.)]. <https://doi.org/10.21072/mbj.2018.03.4.07>
22. Поспелова Н. В., Приймак А. С. Особенности питания мидии *Mytilus galloprovincialis* Lam., культивируемой в прибрежье г. Севастополя // *Труды Карадагской научной станции им. Т. И. Вяземского – природного заповедника РАН*. 2021. Т. 6, № 1 (17). С. 24–34. [Pospelova N. V., Priimak A. S. The feeding of *Mytilus galloprovincialis* Lam. cultivating in coastal waters of Sevastopol. *Proceedings of the T. I. Vyazemsky Karadag Scientific Station – Nature Reserve of the Russian Academy of Sciences*, 2021, vol. 6, no. 1 (17), pp. 24–34. (in Russ.)]. <https://doi.org/10.21072/eco.2021.17.03>
23. Рябушко Л. И., Балычева Д. С., Поповичев В. Н., Фирсов Ю. К., Рябушко В. И. Продукционные характеристики фитоперифитона экспериментальных стеклянных пластин и фитопланктона в Карантинной бухте (крымское побережье Чёрного моря) // *Альгология*. 2014. Т. 24, № 4. С. 504–517. [Ryabushko L. I., Balycheva D. S., Popovichev V. N., Firsov Yu. K., Ryabushko V. I. The productive characteristics of experimental glass plates phytoperiphyton and phytoplankton in the Karantinnaya Bay (Crimean coastal waters of the Black Sea). *Algologiya*, 2014, vol. 24, no. 4, pp. 504–517. (in Russ.)]
24. Севостьянова М. В., Павленко Л. Ф., Кораблина И. В. Современный уровень загрязнения акватории Чёрного моря нефтепродуктами и тяжёлыми металлами // *Морские биологические исследования: достижения и перспективы* : в 3 томах : сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием,

- приуроч. к 145-летию Севастопольской биологической станции, Севастополь, 19–24 сентября 2016 г. Севастополь, 2016. Т. 3. С. 210–213. [Sevost'yanova M. V., Pavlenko L. F., Kobrablina I. V. Current level of the Black Sea pollution by oil and heavy metals. In: *Morskije biologicheskie issledovaniya: dostizheniya i perspektivy* : v 3 tomakh : sb. materialov Vseros. nauch.-prakt. konf. s mezhdunar. uchastiem, priuroch. k 145-letiyu Sevastopol'skoi biologicheskoi stantsii, Sevastopol, 19–24 Sept., 2016. Sevastopol, 2016, vol. 3, pp. 210–213. (in Russ.)]
25. Совга Е. Е., Мезенцева И. В. Экологическое состояние центральной части акватории Севастопольской бухты в зависимости от уровня антропогенной нагрузки // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря*. 2019. № 3. С. 52–60. [Sovga E. E., Mezentseva I. V. Ecological condition of the central part of Sevastopol Bay depending on the anthropogenic load level. *Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea*, 2019, no. 3, pp. 52–60. (in Russ.)]. <https://doi.org/10.22449/2413-5577-2019-3-52-60>
 26. Стецюк А. П. Концентрирование ртути во взвешенном веществе пены и воды Чёрного моря // *Морской биологический журнал*. 2020. Т. 5, № 3. С. 74–84. [Stetsiuk A. P. Mercury accumulation in suspended matter of foam and water of the Black Sea. *Morskoy biologicheskij zhurnal*, 2020, vol. 5, no. 3, pp. 74–84. (in Russ.)]. <https://doi.org/10.21072/mbj.2020.05.3.07>
 27. Студеникина Е. И., Алдакимова А. Я., Губина Г. С. *Фитопланктон Азовского моря в условиях антропогенных воздействий*. Ростов-на-Дону : Эверест, 1999. 175 с. [Studenikina E. I., Aldakimova A. Ya., Gubin G. S. *Fitoplankton Azovskogo morya v usloviyakh antropogennykh vozdeistvii*. Rostov-on-Don : Everest, 1999, 175 p. (in Russ.)]
 28. Шулькин В. М. *Тяжёлые металлы в речных и прибрежно-морских экосистемах* : автореф. дис. ... д-ра геогр. наук : 25.00.36. Владивосток, 2007. 37 с. [Shulkin V. M. *Tyazhelye metally v rechnykh i pribrezhno-morskikh ekosistemakh* : avtoref. dis. ... d-ra geogr. nauk : 25.00.36. Vladivostok, 2007, 37 p. (in Russ.)]
 29. Boran M., Altinok I. A review of heavy metals in water, sediment and living organisms in the Black Sea. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2010, vol. 10, no. 4, pp. 565–572. <https://doi.org/10.4194/trjfas.2010.0418>
 30. Dellwig O., Beck M., Lemke A., Lunau M., Kolditz K., Schnetger B., Brumsack H.-J. Non-conservative behaviour of molybdenum in coastal waters: Coupling geochemical, biological, and sedimentological processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, vol. 71, iss. 11, pp. 2745–2761. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.03.014>
 31. Demina L. L. Estimation of the role of global biological filters in the geochemical migration of trace elements in the ocean: The marginal filter of the ocean. *Doklady Earth Sciences*, 2011, vol. 439, pt. 1, pp. 981–985. <https://doi.org/10.1134/S1028334X11070038>
 32. Duce R. A., Liss P. S., Merrill J. T., Atlas E. L., Buat-Menard P., Hicks B. B., Miller J. M., Prospero J. M., Arimoto R., Church T. M., Ellis W., Galloway J. N., Hansen L., Jickells T. D., Knap A. H., Reinhardt K. H., Schneider B., Soudine A., Tokos J. J., Tsunogai S., Wollast R., Zhou M. The atmospheric input of trace species to the World Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 1991, vol. 5, iss. 3, pp. 193–259. <https://doi.org/10.1029/91GB01778>
 33. Ergül H. A., Topcuoğlu S., Ölmez E., Kırbaşoğlu Ç. Heavy metals in sinking particles and bottom sediments from the eastern Turkish coast of the Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2008, vol. 78, iss. 2, pp. 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2008.01.006>
 34. Howarth R. W., Marino R., Lane J., Cole J. J. Nitrogen fixation in freshwater, estuarine, and marine ecosystems. 2. Biogeochemical controls. *Limnology and Oceanography*, 1988, vol. 33, iss. 4, pt. 2, pp. 688–701. <https://doi.org/10.4319/lo.1988.33.4part2.0688>
 35. Howarth R. W., Cole J. J. Molybdenum availability, nitrogen limitation, and phytoplankton growth in natural waters. *Science*, 1985, vol. 229, iss. 4714, pp. 653–655. <https://doi.org/10.1126/science.229.4714.653>
 36. Kapranov S. V., Kovrigina N. P., Troshchenko O. A., Rodionova N. Yu. Long-term variations of thermohaline and hydrochemical characteristics in the mussel farm area in the coastal waters off Sevastopol (Black Sea) in 2001–2018. *Continental Shelf Research*, 2020,

- vol. 206, art. no. 104185 (16 p.). <https://doi.org/10.1016/j.csr.2020.104185>
37. Kukushkin A. S., Parkhomenko A. V. Spatiotemporal variability of suspended particulate matter in the surface layer of the open part of the Black Sea. *Oceanology*, 2021, vol. 61, no. 2, pp. 272–282. <https://doi.org/10.1134/S0001437021010124>
38. Nägler T. F., Neubert N., Böttcher M. E., Dellwig O., Schnetger B. Molybdenum isotope fractionation in pelagic euxinia: Evidence from the modern Black and Baltic seas. *Chemical Geology*, 2011, vol. 289, iss. 1–2, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.07.001>
39. Orekhova N. A., Varenik A. V. Current hydrochemical regime of the Sevastopol Bay. *Physical Oceanography*, 2018, vol. 25, no. 2, pp. 124–135. <https://doi.org/10.22449/1573-160X-2018-2-124-135>
40. Smedley P. L., Kinniburgh D. G. Molybdenum in natural waters: A review of occurrence, distributions and controls. *Applied Geochemistry*, 2017, vol. 84, pp. 387–432. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.008>
41. Ryabushko V. I., Prazukin A. V., Gureeva E. V., Bobko N. I., Kovrigina N. P., Nekhoroshev M. V. Fucoxanthin and heavy metals in brown algae of genus *Cystoseira* C. Agardh from water areas with different anthropogenic influences (Black Sea). *Morskoy biologicheskij zhurnal*, 2017, vol. 2, no. 2, pp. 70–79. <https://doi.org/10.21072/mbj.2017.02.2.07>
42. Salomons W., Förstner U. *Metals in the Hydrocycle*. Berlin ; Heidelberg ; New York ; Tokyo : Springer-Verlag, 1984, 352 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-69325-0>
43. Theodosi C., Stavrakakis S., Koulaki F., Stavrakaki I., Moncheva S., Papathanasiou E., Sanchez-Vidal A., Koçak M., Mihalopoulos N. The significance of atmospheric inputs of major and trace metals to the Black Sea. *Journal of Marine Systems*, 2013, vols 109–110, pp. 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2012.02.016>
44. Turner A., Millward G. E. Suspended particles: Their role in estuarine biogeochemical cycles. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2002, vol. 55, iss. 6, pp. 857–883. <https://doi.org/10.1006/ecss.2002.1033>
45. Yiğiterhan O., Murray J. W., Tuğrul S. Trace metal composition of suspended particulate matter in the water column of the Black Sea. *Marine Chemistry*, 2011, vol. 126, iss. 1–4, pp. 207–228. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2011.05.006>

**SUSPENDED PARTICULATE MATTER
AS A BIOCHEMICAL BARRIER TO HEAVY METALS
IN MARINE FARM AREAS
(SEVASTOPOL, THE BLACK SEA)**

N. V. Pospelova, V. N. Egorov, V. Yu. Proskurnin, and A. S. Priymak

A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS, Sevastopol, Russian Federation
E-mail: nvpospelova@mail.ru

For recreational zones and marine farm areas, the investigation of chemical fluxes in coastal marine areas is of certain relevance. To study the role of suspended particulate matter in formation of biogeochemical barriers in marine farm areas, a method was proposed for estimating the fluxes of sedimentary self-purification of water from heavy metals (Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, and Pb) and arsenic (As). Based on the literature data on radioisotope dating of bottom sediments and the sedimentation rate, as well as considering our own estimates of the specific gravity of suspended particulate matter in water and concentrations of dissolved and suspended forms of heavy metals and As in the marine environment, the fluxes of biogeochemical self-purification of a marine farm water area from these trace elements were determined. As shown, the proposed methodological base is applicable for ecological regulation of coastal recreational zones in terms of pollution by trace elements.

Keywords: Black Sea, pollution, trace elements, self-purification, ecological regulation, suspended particulate matter, aquaculture