

УДК 551.464.649-045.48/.52(262.5)

DOI: 10.15372/KhUR2022373

EDN: DEQUMP

Распределение ртути в поверхностной воде Черного моря и ее концентрирование во взвешенном веществе

А. П. СТЕЦЮК, В. Н. ПОПОВИЧЕВ

*Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН,
Севастополь (Россия)**E-mail: alex-ra-777@mail.ru*

(Поступила 13.05.21; после доработки 02.12.21)

Аннотация

В результате седиментации взвешенные частицы выносят химические загрязнения из поверхностного слоя воды в донные осадки, играя значительную роль в самоочищении вод от ртути. С целью установления характера распределения ртути в поверхностной воде прибрежных и открытых акваторий Черного моря и ее концентрирования во взвешенном веществе измерены концентрации ртути в пробах воды, отобранных в различные сезоны 2018–2019 гг. в поверхностном слое воды Черного моря и определены эмпирические зависимости параметров концентрирования ртути взвешенным веществом от сезонов года и глубин акваторий. Показано, что, независимо от сезонов года, в исследованный период в Черном море преобладала растворенная форма ртути. При этом концентрация растворенной формы ртути в поверхностных водах Черного моря варьировала от 10.0 до 130.0 нг/л и в среднем составляла 54.9 нг/л. Определены коэффициенты накопления ртути взвешенным веществом ($K_{\text{взв}}$), которые изменялись в диапазоне $(0.01–3.33) \cdot 10^6$. Значения $K_{\text{взв}} > 10^6$ свидетельствуют о высокой концентрирующей способности взвешенного вещества морской воды и превалировании седиментации над другими биогеохимическими механизмами самоочищения вод. Проведен анализ формулы расчета процентного пула ртути во взвешенном веществе. Получены значения процентного пула взвешенной формы ртути, составившие от 3.2 до 75.0 % от общего содержания ртути в поверхностной воде Черного моря для его прибрежных и открытых акваторий в разные сезоны года.

Ключевые слова: ртуть, взвешенное вещество, коэффициент накопления, пулы ртути, Черное море

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, Черное море расположено в ртутнорудном поясе Земли [1]. В результате “ртутного дыхания Земли” осуществляется регулярное поступление ртути в окружающую среду. На территории горного Крыма отмечены многочисленные рудопроявления ртути, приуроченные к зонам интенсивной трещиноватости и гидротермальных изменений [2]. В акватории Крымского шельфа наблюдались аномально высокие уровни содержания ртути в воде вплоть до приповерхностных горизонтов [3]. Повышенные концентрации ртути, поступающей по разломам морского дна, обнаружены в воде над

грязевыми вулканами и в местах струйных метановых газовыделений [3, 4]. Водные толщи в местах газовыделений характеризуются широким диапазоном концентрации общей ртути: от 30 до 2676 нг/л [3]. Концентрация ртути в поверхностных водах в Черном море изменяется в пределах от 190 до 580 нг/л и в среднем составляет 310 нг/л [5]. Однако содержание ртути может быть и ниже предельно допустимых концентраций (ПДК), как это было зафиксировано для северо-восточной части Черного моря [6].

Помимо природного поступления ртути, Черное море подвержено сильной антропогенной нагрузке за счет активного судоходства и использования для рекреационных целей. Негативное

влияние на акваторию оказывают сточные воды промышленных и коммунальных предприятий. Большая часть Hg в водной толще Черного моря (85–93 %) имеет антропогенное происхождение [7]. Как было установлено ранее, в шельфовых районах, подверженных большому антропогенному влиянию, значительная роль в формировании полей ртутного загрязнения принадлежит взвешенному веществу [3].

Самоочищение морской воды от радиоактивных и химических загрязнений происходит за счет сложного комплекса физических, химических и биологических факторов, где взвешенное вещество играет одну из определяющих ролей [8, 9]. Как известно, с взвешенными частицами (размером от 0.45 до 20 мкм) связано в $\sim 10^5$ больше ртути, чем с растворенными, независимо от природы взвешенного материала [10]. Перерабатывая и нейтрализуя посторонние примеси, взвешенное вещество способствует самоочищению воды от загрязнения [11]. Содержание металлов в различных гранулометрических фракциях взвешенного вещества увеличивается с уменьшением размера фракций за счет роста удельной поверхности частиц, что способствует выведению тяжелых металлов из водного раствора и увеличению их сорбции на поверхности материала взвеси [12]. В данном контексте весьма важным является изучение процессов сорбции и аккумуляции ртути взвешенным веществом поверхностных вод Черного моря для оперативного реагирования в случаях возникновения неблагоприятных химико-экологических ситуаций.

Обладая большой удельной поверхностью, взвешенное вещество может сорбировать ртуть до высоких уровней в зависимости от ее химических форм [13]. Известно, что ртуть может связываться в нерастворимый сульфид или адсорбироваться на поверхности сульфидных минералов [13]. Опускаясь в результате гравитации, часть взвешенных частиц выносит загрязнения из поверхностного слоя Черного моря, депонируя их в толще донных отложений [14]. Другие частицы не выпадают в осадок, а выводятся из взвешенного состояния вследствие растворения, деструкции, потребления организмами, всплытия с последующим выносом в атмосферу [11]. В состав морского взвешенного вещества входят минеральные и органические частицы, имеющие различное происхождение (терригенное, биогенное, вулканогенное, хемогенное, космогенное). Поступление в атмосферу частиц, которые затем переносятся в море, про-

исходит вследствие захвата воздушными потоками материала суши, в том числе захвата продуктов жизнедеятельности наземных растений и насекомых, вулканических выбросов, выпадения космогенного материала, а также деятельности человека. Размер взвешенного вещества колеблется от 0.1 до 100 мкм [11]. Основная масса взвешенного вещества образуется автохтонно за счет первичной продукции фитопланктона, которая оценивается в 100–110 млрд т/год. Живой материал взвеси сосредоточен в трех группах: фитопланктоне, бактериях и микрозоопланктоне. Главным биопродуцентом взвешенного вещества является фитопланктонный материал, синтезирующийся в верхнем 100–200-метровом водном слое [11].

Исследованиями особенностей осадконакопления на северо-западном шельфе и в глубоководной области западной части Черного моря установлено [15], что взаимосвязь между абсолютными массами донных осадков и первичной продукцией носила линейный характер, обусловленный комплексом биогеографических, гидрологических и гидрохимических условий. Особенности формирования донных осадков в открытой части моря связаны с наличием сероводорода (H_2S) в глубинных водах (глубже 100–200 м). Показано, что из кислородсодержащего слоя в H_2S -зону моря поступает на континентальном склоне – 20, а в глубоководной области – 17 г/(м² · год) органического осадочного вещества. При этом преобладающую долю в осадках составляло минерализованное биогенное осадочное вещество: 54.0 и 68.5 % соответственно.

Органическая взвесь является важным элементом питания для морских организмов. Передача ртути по пищевым цепям может привести к серьезным последствиям. Широко известный пример – болезнь Минамата, вызванная отравлением людей солями метилртути из морепродуктов. Согласно исследованиям, проведенным с использованием радиоизотопных методов, в приповерхностных горизонтах водной толщи Черного моря – в зоне максимального фотосинтеза, происходит заметное концентрирование ртути организмами планктонного сообщества, что характеризуется повышением скорости поглощения ^{203}Hg как мелкими (0.4–1.2 мкм), так и более крупными (более 1.2 мкм) фракциями взвешенного вещества [16].

Экологические процессы, определяющие самоочищение морской среды, являются неспецифическими в отношении химических и радиоактивных загрязнений, однако проследить ми-

грацию последних значительно легче, поскольку они по определению являются мечеными [17]. Поэтому в морской радиоэкологии развивается концепция эквидозиметрии, позволяющая сравнивать биологические эффекты различных загрязнений как ядерной, так и неядерной природы, сопоставляя их действие с величиной аналогичного эффекта, обусловленного только ионизирующим излучением, которое, в отличие от большинства известных химических токсиантов, имеет не столь специфическое влияние на живые организмы и может поэтому применяться в качестве универсального дозового эквивалента [18]. Одним из этапов сопоставления данных величин можно назвать расчет концентрирующей способности взвешенного вещества морской воды, а также пулов химических элементов. Мерой концентрирующей способности гидробионтов в отношении радионуклидов (элементов) служит коэффициент накопления (Кн), тогда как количество изотопа, извлеченного организмами из окружающей среды (пул), есть функция коэффициента накопления Кн и биомассы организмов [19].

Цель наших исследований – изучить распределение ртути в поверхностной воде прибрежных и открытых акваторий Черного моря и ее концентрирование во взвешенном веществе в зависимости от сезона года; для оценки вклада взвешенной формы (ВФ) ртути в общую концентрацию рассчитать процент извлечения ртути взвешенным веществом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вода для исследования была отобрана в рейсах НИС “Профессор Водяницкий” (№ 102, 103, 105, 106, 110, 111) с поверхностного горизонта Черного моря в период 2018–2019 гг. Станции отбора проб показаны на карте, выполненной с помощью программы “Гидролог” (рис. 1) [20].

Пробы отбирались согласно ГОСТ Р 59024–2020 [21]. Пробы морской воды разделяли путем фильтрации под вакуумом через предварительно взвешенные нуклеопоровые фильтры с диаметром пор 0.45 мкм на две части – фильтрат и взвесь на фильтрах. Растворенную форму (РФ) ртути определяли в фильтрате, а взвешенную – на фильтрах. В склянку с фильтратом добавляли при помешивании раствор перманганата калия и серную кислоту в количестве, обеспечивающем полное окисление ртути в двухвалентный ион и разрушение примесей (KMnO_4 – от 5 мл по каплям, и 5 мл 9 М H_2SO_4). Пробу оставляли на 5 мин. Для удаления избытка перманганата калия к пробе добавляли не менее 5 мл гидроксиламина гидрохлорида $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ концентрации 15 г/л.

Фильтры с осажденной взвесью высушивались в естественных условиях и снова взвешивались на микроаналитических весах Sartorius с погрешностью измерения 0.1 мг. Далее по разности масс фильтров после и до фильтрации вычислялась сухая масса взвешенного вещества. Фильтр с сухой взвесью подвергался обработке по ГОСТ 26927–86 (атомно-абсорбционный ме-

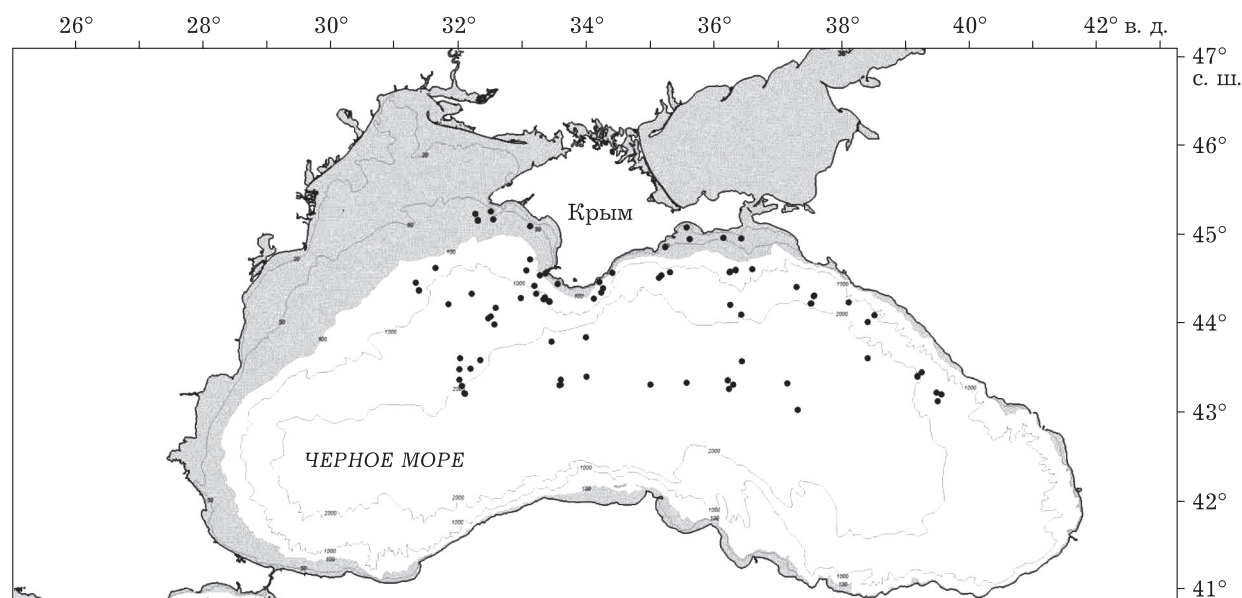


Рис. 1. Карта отбора проб в Черном море в 2018–2019 гг.

тод определения ртути) [22]. Деструкция взвеси проводилась смесью кислот (10 мл 9 М H_2SO_4 и 5 мл HNO_3 на пробу). Далее пробы нагревали при температуре 60 °С, потом охлаждали и добавляли при помешивании раствор KMnO_4 в количестве, обеспечивающем полное окисление исследуемого образца (от 15 до 20 мл раствора концентрации 50 г/л). Раствор должен приобрести коричневую окраску. Через 10–15 мин пробы фильтровали. Далее к пробе добавляли до 5 мл раствора гидроксиламина гидрохлорида концентрации 15 г/л (раствор должен стать совершенно прозрачным). Для проведения атомно-абсорбционного анализа к 100 мл отфильтрованного образца добавляли разбавленную серную кислоту (1 : 1 по объему с H_2O) в объеме 5 мл.

Измерения концентрации ртути проводились с помощью анализатора Hiranuma-1 (Hiranuma Sangyo Co. Ltd, Япония) методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

Ионы ртути восстанавливали дихлоридом олова (в склянку приливали 10 мл раствора SnCl_2 концентрации 100 г/л) в металлическую форму и сразу вводили барботер (аэратор) анализатора ртути Hiranuma-1.

При добавлении SnCl_2 ртуть восстанавливается в металлическую форму. Испаряясь, ртуть циркулирует по системе аэратора. Количество ее определяли по шкале анализатора ртути при длине волны 253.7 нм [23]. Для калибровки прибора использовали стандартный образец растворов ионов ртути(II) ГСО 7879–2001. Сперва была проведена “холостая калибровка” (100 мл дистиллированной воды + 5 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1 по объему с H_2O)), затем калибровка с использованием серии растворов с концентрацией ртути 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1 мкг/л (по 10 повторов для каждой концентрации). В холостой пробе ртуть не обнаружена. По анализу серии градуировочных растворов установлена воспроизводимость результатов с относительной ошибкой, не превышающей 2 %. Для оценки влияния матрицы использовали метод стандартных добавок при разных диапазонах концентраций ртути. По измеренным концентрациям ртути в морской воде с добавками ртути в диапазоне 0–100 нг/л нами получена относительная погрешность 6,8 %. При этом предел обнаружения, рассчитанный по градуировочному графику, составил 2,7 нг/л. Среднюю относительную ошибку для концентрации ВФ ртути (нг/г) определяли с учетом относительных погрешностей концентраций ртути и взвешенного вещества. Ее значение составило 24 %. Достоверность анализа проверя-

ли с помощью референсного материала – комплекта СДПС-1. Процент извлечения относительно аттестованного значения в референсном образце составил 23 %. Чувствительность анализатора ртути Hiranuma-1 – 0,01 мкг.

Концентрация РФ ртути в воде определялась на литр, а во взвешенном веществе – на литр и в пересчете на грамм сухой массы. Анализ результатов проводили по 94 пробам, не считая повторности. За окончательный результат принимали среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

Коэффициент накопления ртути взвешенным веществом ($K_{\text{взв}}$) рассчитывался по формуле [14]:

$$K_{\text{взв}} = 1000 C_{\text{взв}} / C_{\text{w}} \quad (1)$$

где $C_{\text{взв}}$ – удельная концентрация ртути во взвешенном веществе, нг/г; C_{w} – концентрация РФ ртути в воде, нг/л.

Пул ртути во взвеси ($\Pi_{\text{взв}}$, %) – процент извлечения ртути взвешенным веществом из водной среды, рассчитывался по формуле [19, 24]:

$$\Pi_{\text{взв}} (\%) = \frac{m_{\text{уд}} K_{\text{взв}}}{(m_{\text{уд}} K_{\text{взв}} + 1)} \cdot 100 \quad (2)$$

где $m_{\text{уд}}$ – удельная масса сухой взвеси морской воды в частях на 1 млн (например, г/м³ или мг/л).

Ниже будет показана функциональная связь формул (1) и (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2, а представлены средние концентрации общей формы (ОФ) ртути в 2018–2019 гг., рассортированные по сезонам. Такое разделение показало, что максимальная средняя концентрация ОФ ртути приходилась на лето 2018 г., а минимальная – на весну 2019 г. При этом в летний период 2018 г. средняя концентрация ОФ ртути превышала ПДК, равную 100 нг/л. Средние концентрации обеих форм ртути в 2018 г. заметно превышали таковые ее значения в 2019 г. (см. рис. 2, а).

Результаты свидетельствуют о превалировании РФ ртути почти на всех станциях исследования. Расчет по сезонам процентного вклада средних значений РФ ртути в ОФ показал варьирование в диапазоне от 63 до 88 % (см. рис. 2, б). Процентный вклад средних значений ВФ ртути составил соответственно от 37 до 12 % от ее ОФ. Максимальный вклад среднего значения РФ ртути и соответственно минимальный вклад ВФ ртути выявлен в осенний период 2018 г. Минимальный вклад среднего значения

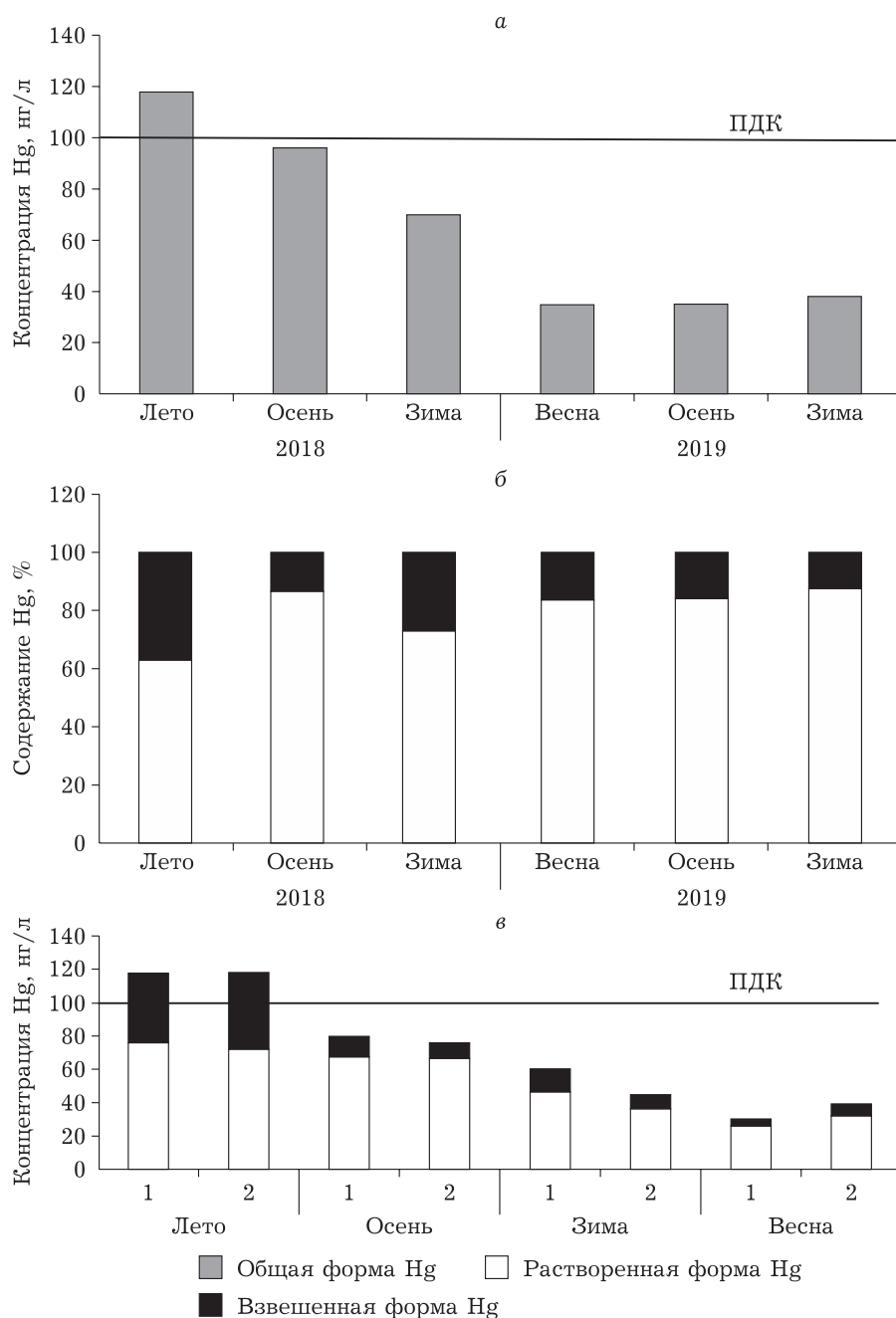


Рис. 2. а – Средние значения общей формы ртути в 2018–2019 гг.; б – процентный вклад средних значений растворенной и взвешенной форм ртути в общую в период 2018–2019 гг.; в – средние значения концентраций растворенной и взвешенной форм ртути в разные сезоны года на мелководных (1) и глубоководных станциях (2) в Черном море. ПДК – предельно допустимая концентрация.

РФ ртути с соответствующим максимальным вкладом ВФ зафиксирован для летнего периода 2018 г. Повышенный процентный вклад ВФ ртути обусловлен, на наш взгляд, увеличением в летний период первично-продукционного процесса создания органического вещества фитопланктоном (как биотического компонента взвеси) в фотическом слое Черного моря [25].

В летний период средние концентрации соответствующих форм ртути были примерно равны независимо от глубины станции и суммарно превышали ПДК для морской воды (см. рис. 2, в). Осенью средние концентрации РФ и ВФ ртути также оставались примерно равными в мелководных и глубоководных акваториях Черного моря, но в сумме не превышали ПДК.

ТАБЛИЦА 1

Средние значения показателей накопления ртути в поверхностной воде Черного моря в период 2018–2019 гг.

Сезон года	Глубины станций, м	$m_{уд}$, мг/л	Показатели накопления ртути		
			$C_{взв}$, нг/г сухой массы	$Kн_{взв}$, $n \cdot 10^6$	$\Pi_{взв}$, %
Лето	31–109	1.7 (0.3–4.4)	31 500 (3800–115 700)	0.57 (0.05–2.33)	33.7 (6.8–75.0)
	643–2200	1.3 (0.9–2.1)	38 300 (7200–84 500)	0.57 (0.19–1.36)	38.7 (25.4–60.0)
Осень	9–92	1.4 (0.3–9.2)	16 400 (1300–47 500)	0.28 (0.01–0.56)	17.7 (3.2–33.3)
	595–2150	1.0 (0.1–2.4)	32 300 (1500–248 000)	0.41 (0.03–1.91)	13.2 (4.4–28.6)
Зима	23–96	0.9 (0.2–2.5)	19 800 (1500–62 000)	0.47 (0.05–1.50)	19.9 (6.7–58.8)
	517–2168	0.9 (0.1–4.0)	32 700 (1300–99 200)	0.92 (0.06–2.00)	17.5 (9.1–37.5)
Весна	20–88	0.5 (0.1–1.6)	16 800 (2800–37 200)	0.89 (0.10–2.50)	17.3 (9.1–33.3)
	220–2200	0.5 (0.1–1.2)	28 300 (3800–124 000)	1.09 (0.19–3.33)	18.9 (9.1–26.83)

Примечания. 1. $m_{уд}$ – концентрация взвеси; $C_{взв}$ – удельная концентрация ртути во взвеси; $Kн_{взв}$ – коэффициент накопления ртути взвесью; $\Pi_{взв}$ – пул ртути во взвеси. 2. В скобках указаны диапазоны варьирования.

Зимой в глубоководных акваториях средние значения концентраций всех форм ртути были ниже, чем на мелководье, а весной – наоборот.

В табл. 1 представлены средние значения и диапазоны варьирования концентрации сухой взвеси ($m_{уд}$), а также удельной концентрации ртути во взвеси ($C_{взв}$). Видно, что максимальная средняя концентрация взвешенного вещества в период 2018–2019 гг. была в летний сезон в прибрежной акватории Черного моря (1.7 мг/л). В предыдущих исследованиях (2011–2017 гг.) максимальная концентрация взвешенного вещества пришлось на весенний период в прибрежной акватории Черного моря [26]. Из этого следует, что установленное нами данное распределение взвешенного вещества не всегда зависит от сезона года.

Учитывая концентрацию взвеси ($m_{уд}$, мг/л) и содержание в ней ртути ($C_{взв}$, нг/л), рассчитана удельная концентрация ртути в сухой массе взвешенного вещества ($C_{взв}$, нг/г сухой массы) (см. табл. 1).

Средние удельные концентрации ртути во взвешенном веществе, как правило, были выше в глубоководной акватории, чем в мелководье в пределах каждого сезона (см. табл. 1). Средняя минимальная величина удельной концентрации ртути во взвеси (нг/г сухой массы) для мелководных станций приурочена к осеннему периоду (16 400), а максимальная – к летнему (31 500), а для глубоководных станций средний минимум этой величины (28 300) зафиксирован весной, а средний максимум (38 300) – летом, т. е. летний период для мелководных и глубоководных акваторий Черного моря характеризуется максимальными средними величинами $C_{взв}$. Для оцен-

ки концентрирующей способности взвешенного вещества были рассчитаны коэффициенты накопления ртути взвесью ($Kн_{взв}$), которые варьировали в диапазоне $(0.01–3.33) \cdot 10^6$ с минимальным значением в осенний период в прибрежной акватории и максимальным – весной в глубоководной части Черного моря (см. табл. 1).

Функциональные зависимости $Kн_{взв}$ от $m_{уд}$ показали, что наибольшая величина достоверности аппроксимации ($R^2 = 0.87$) наблюдается для зимнего периода, а наименьшая – для летнего ($R^2 = 0.32$) (рис. 3).

Согласно работе Г. Г. Поликарпова [19], по формуле (2) был рассчитан процентный пул ртути во взвеси ($\Pi_{взв}$). В основе данной формулы находится выражение для расчета коэффициента накопления ($Kн$) радиоизотопа (или химического элемента), характеризующего способность водного организма (гидробионта) накапливать радиоактивные вещества, как отношение его радиоактивности к радиоактивности водной среды: $Kн = C_1/C_2$, (3) где C_1 и C_2 – концентрации радиоизотопа в гидробионте и в водной среде соответственно [19].

Если исходить из процентного распределения элемента между гидробионтами и водной средой, то формулу (3) можно переписать $Kн = C_1/(1/C_2) = (A_1/P_1)(P_2/A_2)$ (4) где P_1 и P_2 – вес организмов и воды соответственно; A_1 и A_2 – активность в организмах и среде соответственно (в %), при $A_1 + A_2 = 100$ %.

Тогда $KнP_1A_2 = A_1P_2$ или $A_1P_2 = KнP_1(100 - A_1)$, или $A_1(P_2 + KнP_1) = KнP_1 \cdot 100$, или $A_1 = (KнP_1 \cdot 100)/(P_2 + KнP_1)$, или $A_1 = (Kн \cdot 100)/(Kн + P_2/P_1)$

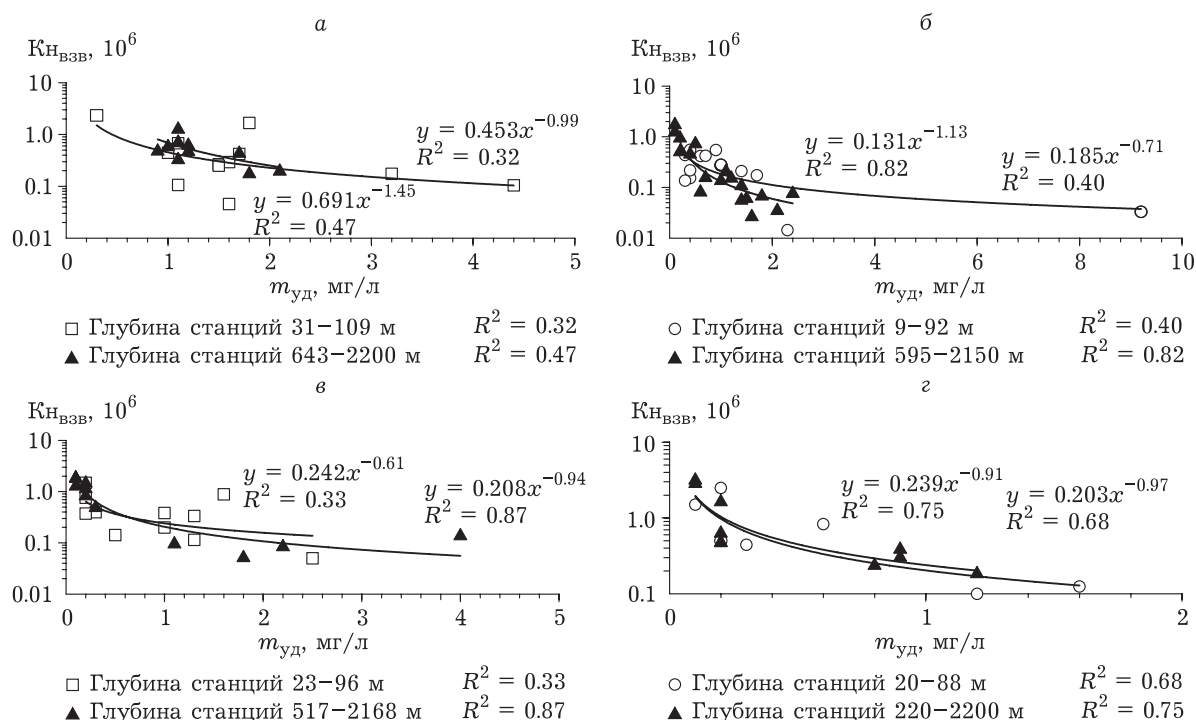


Рис. 3. Зависимости коэффициента накопления ртути взвешенным веществом ($K_{н\text{взв}}$) от удельной сухой массы взвеси ($m_{уд}$) поверхностной воды в разные сезоны года (а – лето; б – осень; в – зима; г – весна) для мелко- и глубоко-водных акваторий Черного моря.

Отсюда $A_1 = K_n / (K_n + P) \cdot 100$, где $P = P_2 / P_1$ [19].

Выражение для вычисления A_1 можно преобразовать к виду [19]

$$A_1 (\%) = \frac{K_n}{\left(K_n + \frac{1}{10^{-6} B} \right)} \cdot 100 \quad (5)$$

где K_n – коэффициент накопления радионуклида; P_1 и P_2 – вес организмов и воды соответственно; $B = P_1 / P_2$; $10^{-6} B$ – концентрация организмов в водной среде в частях на 1 млн, т. е. биомасса (например, г/м³ или мг/л).

С помощью соотношения (5) можно рассчитать зависимость процента извлечения радионуклидов A_1 гидробионтами из водной среды от коэффициентов накопления и биомассы $10^{-6} B$ [19].

Поэтому, следуя приведенным формулам (3–5), используемым в морской радиэкологии [19], для расчета процента извлечения ртути взвешенным веществом или процентного пула ВФ ртути в водной среде, содержащей ВФ и РФ ртути и в сумме составляющих 100 % ($A_1 + A_2 = 100$ %), представим определяемые нами параметры для ртути применительно к выражению (5), которое тождественно преобразовывается в выражение (2). Действительно, если взвешенное вещество в отношении фор-

мул (3–5) играет роль гидробионта, тогда: $m_{взв}$ – аналог P_1 , m_w – аналог P_2 , где масса взвеси ($m_{взв}$, г (сух)), содержащаяся в 1 м³ воды, и масса 1 м³ воды ($m_w = 10^6$ г) соответственно отождествлены с их весом ($P = mg$, где g – ускорение свободного падения, равное 9.8 м/с²). Отсюда, величина $M_{уд}$, равная $m_{взв} / m_w$, является аналогом параметра B в формуле (5), а величина $m_{уд} = 10^{-6} M_{уд}$ – концентрация взвеси или удельная масса сухой взвеси морской воды в частях на 1 млн (г/м³ или мг/л).

Параметр $C_{взв}$ (нг/л) – концентрация ВФ ртути, содержащаяся в единице объема воды, например в 1 л: $C_{взв} = Q_{взв} / V_w$, где $Q_{взв}$ (нг) – количество ВФ ртути; V_w (л) – объем воды.

Соответственно $C_{взв}$ (нг/г (сух)) – удельная концентрация ВФ ртути в нг/г сухой массы: $C_{взв} = Q_{взв} / m_{взв}$, где $m_{взв}$ (г (сух)) – сухая масса взвешенного вещества, осажденного на фильтре во время процедуры фильтрации воды и содержащего $Q_{взв}$ (нг) ВФ ртути.

C_w (нг/л) – концентрация РФ ртути, содержащаяся в единице объема воды, например в 1 л: $C_w = Q_w / V_w$, где Q_w (нг) – количество РФ ртути.

Тогда, согласно формуле (1)

$$K_{н\text{взв}} = C_{взв} / C_w$$

а согласно формулам (3) и (4)

$K_{Н_{ВЗВ}} = (Q_{ВЗВ}/m_{ВЗВ})(m_w/Q_w)$
 где $Q_{ВЗВ}$ и Q_w – аналоги A_1 и A_2 соответственно,
 $Q_{ВЗВ} + Q_w = 100\%$.

Отсюда согласно формуле (5) процентный пул ртути во взвеси

$$\begin{aligned} \Pi_{ВЗВ}(\%) &= Q_{ВЗВ}(\%) = \\ K_{Н_{ВЗВ}} / (K_{Н_{ВЗВ}} + 1/(10^{-6} B)) \cdot 100 &= \\ = K_{Н_{ВЗВ}} / (K_{Н_{ВЗВ}} + 1/(10^{-6} P_1/P_2)) \cdot 100 &= \\ = K_{Н_{ВЗВ}} / (K_{Н_{ВЗВ}} + 1/(10^{-6} m_{ВЗВ}/m_w)) \cdot 100 &= \\ = K_{Н_{ВЗВ}} / (K_{Н_{ВЗВ}} + 1/(10^{-6} M_{уд})) \cdot 100 &= \\ = (10^{-6} M_{уд} K_{Н_{ВЗВ}}) / (10^{-6} M_{уд} K_{Н_{ВЗВ}} + 1) \cdot 100 &= \\ = (m_{уд} K_{Н_{ВЗВ}}) / (m_{уд} K_{Н_{ВЗВ}} + 1) \cdot 100 \end{aligned}$$

а это и есть формула (2).

С другой стороны, поскольку пул ОФ ртути в морской воде равен сумме пулов ВФ и РФ в единице объема воды (1 л) и равен 100 % ($Q_{ВЗВ} + Q_w = 100\%$), то (если $C_{ВЗВ}$ выражать в нг/л, как и C_w) процентный пул ВФ ртути ($\Pi_{ВЗВ}$) вычисляется гораздо проще и быстрее, согласно тождественным преобразованиям

$$\Pi_{ВЗВ}(\%) = Q_{ВЗВ}(\%) = Q_{ВЗВ} / (Q_{ВЗВ} + Q_w) \cdot 100 = C_{ВЗВ} / (C_{ВЗВ} + C_w) \cdot 100$$

т. е. как отношение значений концентраций ВФ ртути к ОФ (содержащей ВФ и РФ), выраженные в нг/л, так как $Q_{ВЗВ} = C_{ВЗВ} V_w$ и $Q_w = C_w V_w$.

В 2018–2019 гг. пул ртути ($\Pi_{ВЗВ}$) с увеличением $K_{Н_{ВЗВ}}$ изменялся с разной статистической достоверностью для разных сезонов (рис. 4). Одна-

ко полученные ранее данные свидетельствуют, что в период 2011–2017 гг. процентная величина извлечения ртути взвесью изменялась практически одинаково для разных сезонов, за исключением весеннего периода в глубоководной акватории [26]. Также было установлено, что при значениях $K_{Н_{ВЗВ}} > 10^6$ практически вся ртуть извлекается взвешенным веществом морской воды, свидетельствуя о его высокой концентрирующей способности. Полученные данные соответствуют литературным, где коэффициенты накопления живым и косным веществом морской среды могут достигать 10^5 – 10^6 единиц [19]. В период 2018–2019 гг. наиболее достоверные зависимости между $K_{Н_{ВЗВ}}$ и $\Pi_{ВЗВ}$ ртути установлены для летнего периода (см. рис. 4, а). Видно, что как для глубоководной акватории, так и для мелководной достоверность аппроксимации (R^2) имела высокую статистическую значимость. Исходя из этого следует, что в летний сезон процентный пул ртути во взвеси в значительной степени определялся высокой величиной коэффициента накопления ртути взвесью, и при его значениях $>10^6$ весьма значимая часть ртути (до 75 %) находилась во взвешенной форме. Полученные значения коэффициентов накопления ртути свидетельствуют о высокой концентрирующей способности взвешенного вещества в отно-

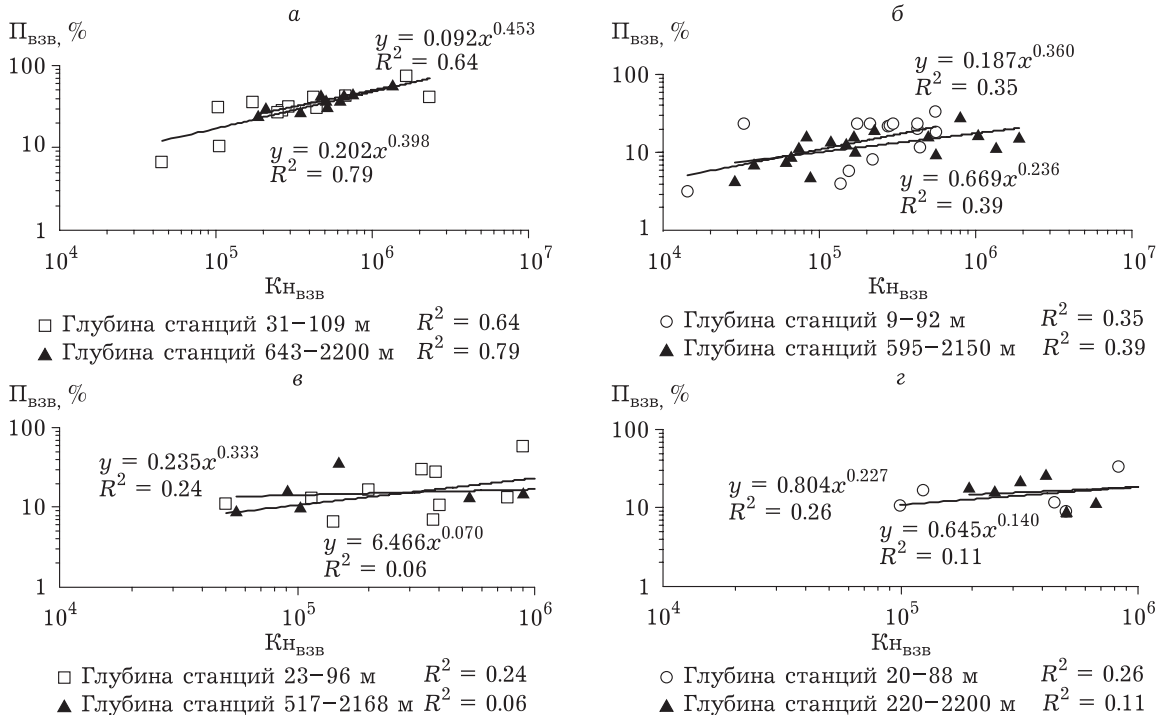


Рис. 4. Зависимости процентного пула ртути во взвеси ($\Pi_{ВЗВ}$) от коэффициента накопления ртути взвешенным веществом ($K_{Н_{ВЗВ}}$) в разные сезоны года (а – лето; б – осень; в – зима; з – весна) для мелко- и глубоководных акваторий Черного моря.

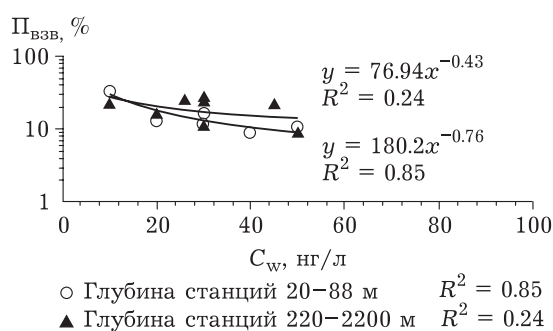


Рис. 5. Зависимость процентного пула взвешенной формы ртути ($\Pi_{\text{взв}}$) от концентрации ее растворенной формы (C_w) в весенний сезон для мелко- и глубоководных акваторий Черного моря.

шении данного токсиканта ($K_{\text{н. взв}} = (0.01-3.33) \cdot 10^6$). В целом, пул ртути во взвеси в исследуемый период составлял от 3.2 до 75.0 % от общего ее содержания в водной среде (см. табл. 1).

Одной из основных задач лимитирования поступления ртути в акватории Черного моря является поиск закономерностей, связывающих седиментационную способность компонентов экосистем в зависимости от их концентрации в воде. Способность морской взвеси сорбировать и аккумулировать химические вещества из воды определяет основные факторы самоочищения. Ранее на примере акватории Крымского шельфа изучалась способность морских взвесей концентрировать ртуть в зависимости от ее содержания в воде в весенний сезон [9]. Для настоящего исследования выбраны данные за весенний период как для глубоководных, так и для мелководных акваторий (рис. 5). Согласно полученным результатам, зависимость изменения пула ртути во взвесах мелководной акватории шельфа от концентрации растворенной ртути в воде имела достаточно достоверно выраженный тренд уменьшения процентного пула ртути во взвесах с увеличением концентрации ртути в воде с $R^2 = 0.85$ (см. рис. 5). В глубоководной акватории аналогичный тренд имел менее выраженную зависимость ($R^2 = 0.24$).

Концентрирующая способность взвешенного вещества представляет высокую значимость в самоочищении вод от ртути, однако она зависит не только от количественных и качественных характеристик самой взвеси, но и от концентрации растворенной формы ртути в воде. Как известно из радиохимии, адсорбция микроколичеств элементов на поверхности твердого тела прямо пропорциональна их концентрации в растворе в широком диапазоне (вплоть до концентраций 10^{-4} – 10^{-3} моль/л) при сохранении посто-

яинства коэффициента адсорбции. Дальнейшее увеличение концентрации элементов в растворе ведет к уменьшению этого коэффициента вследствие насыщения сорбционной емкости адсорбента [19]. В нашем исследовании коэффициенты накопления ртути соответствовали типичному значению для морских вод – 10^5 – 10^6 [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что, независимо от сезонов года, в период 2018–2019 гг. в Черном море превалировала РФ ртути (в среднем 63–88 % от общего содержания ртути). Концентрация РФ ртути в поверхностных водах характеризовалась величинами от 10.0 до 130.0 нг/л и в среднем составляла 54.9 нг/л.

Коэффициент накопления ртути взвешенным веществом ($K_{\text{н. взв}}$) изменялся в диапазоне $(0.01-3.33) \cdot 10^6$ при значениях процентного пула ртути во взвеси от 3.2 до 75.0 %. По данным, полученным за 2018–2019 гг., для извлечения 3.2–75.0 % ртути концентрация сухого взвешенного вещества должна составлять от 0.1 до 9.2 г/м³. Полученный диапазон коэффициентов накопления соответствует литературным данным [10, 19].

Работа выполнена по теме государственного задания “Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем” (проект № 121031500515-8).

Авторы признательны за отбор проб воды в рейсах НИС “Профессор Водяницкий” сотрудникам отдела радиационной и химической биологии ФИЦ ИнБЮМ (Севастополь) Чужиковой-Проскурниной О. Д., Лобко В. В., Параскив А. А., Проскурнину В. Ю., Сидорову И. Г., Решетник Л. В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jonasson I. R., Boyle R. W. Geochemistry of mercury and origins of natural contamination of the environment // The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, 1972, January. P. 1–8.
- Сидоренко А. В. Геология СССР. Том VIII. Крым. Полезные ископаемые. М.: Недра, 1974. 208 с.
- Костова С. К., Поповичев В. Н., Егоров В. Н., Плотицына О. В., Артемов Ю. Г. Распределение ртути в воде и донных отложениях в местах локализации струйных метановых газовыделений со дна Черного моря // Морской эколог. журн. 2006. Т. 5, № 2. С. 47–56.
- Шнюков Е. Ф., Гнатенко Г. И., Нестеровский В. А., Гнатенко О. В. Грязевой вулканизм Керченско-Таманского региона. Киев: Наук. думка, 1992. 200 с.
- Радиохеомозология Черного моря / под ред. Г. Г. Поликарпова, Н. С. Рисика. Киев: Наук. думка, 1977. 232 с.

- 6 Евсеева А. И., Кораблина И. В., Геворкян Ж. В., Каталевский Н. И., Горгола Л. Г. Оценка загрязнения воды и донных отложений Кавказского района Черного моря тяжелыми металлами и мышьяком в современный период // Водные биоресурсы и среда обитания. 2020. Т. 3, № 3. С. 7–16.
- 7 Rosati G., Heimbürger L. E., Melaku Canu D., Lagane C., Laffont L., Rijkenberg M. J. A., Gerringa L. J. A., Solidoro C., Gencarelli C. N., Hedgecock I. M., De Baar H. J. W., Sonke J. E. Mercury in the Black Sea: New insights from measurements and numerical modeling // *Global Biogeochem. Cycles*. 2018. Vol. 32, No. 4. P. 529–550.
- 8 Егоров В. Н., Гулин С. Б., Игнатов Е. И., Поповичев В. Н., Малахова Л. В., Плотицына О. В., Стецюк А. П., Артемов Ю. Г. Биогехимические и геоэкологические аспекты загрязнения ртутью Черного моря // Сб. трудов Второго Междунар. симп. “Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты”, Новосибирск, 21–25 сентября 2015. С. 145–150.
- 9 Стецюк А. П., Егоров В. Н. Способность морских взвесей концентрировать ртуть в зависимости от ее содержания в акваториях шельфа // Системы контроля окружающей среды. 2018. № 13 (33). С. 123–132.
- 10 Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. М.: Мир, 1987. 285 с.
- 11 Витюк Д. М. Взвешенное вещество и его биогенные компоненты. Киев: Наук. думка, 1983. 212 с.
- 12 Папина Т. С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем // Экология. Сер. аналит. обзоров мировой лит-ры. 2001. № 62. С. 1–58.
- 13 Gilles J. E., Bancroft G. M. Heavy metal adsorption by sulphide mineral surface // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1986. Vol. 50, No 7. P. 1455–1463.
- 14 Поликарпов Г. Г., Егоров В. Н. Морская динамическая радиохеомоэкология. М.: Энергоатомиздат, 1986. 176 с.
- 15 Терещенко Н. Н., Пархоменко А. В. Особенности формирования скоростей осадконакопления и абсолютных масс донных осадков в западной части Черного моря // *Океанология*. 2021. Т. 61, № 4. С. 572–584.
- 16 Костова С. К., Егоров В. Н., Поповичев В. Н. Экологические аспекты изучения загрязнения Черного моря ртутью / Чтения памяти Н. В. Тимофеева-Ресовского. Севастополь: ИнБЮМ, 2000. С. 216–226.
- 17 Гулин С. Б. Действие ионизирующего излучения и ртути на черноморские одноклеточные водоросли // *Морской эколог. журн.* 2013. Т. 12, № 3. С. 31–38.
- 18 Polikarpov G. G. Conceptual model of responses of organisms, populations and ecosystems to all possible dose rates of ionizing radiation in the environment // *Radiation Protection Dosimetry*. 1998. Vol. 75, No. 1–4. P. 181–185.
- 19 Поликарпов Г. Г. Радиоэкология морских организмов. М.: Атомиздат, 1964. 295 с.
- 20 Belokopytov V. N. “Oceanographer”: Applied software for oceanographic surveys // *International Symposium on Information Technology in Oceanography*, Goa, India, 12–16 October, 1998. P. 79.
- 21 ГОСТ 59024–2020. Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ, 2020. 32 с.
- 22 ГОСТ 26927–86. Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002.
- 23 Instruction manual HG-1, Mercury analyzer, Hiranuma Sangyo Co. Ltd, 1982.
- 24 Егоров В. Н. Биогехимические механизмы реализации компенсационного гомеостаза в черноморских экосистемах // *Морской эколог. журн.* 2012. Т. 11, № 4. С. 5–17.
- 25 Егоров В. Н., Поповичев В. Н., Гулин С. Б., Бобко Н. И., Родионова Н. Ю., Царина Т. В., Марченко Ю. Г. Влияние первичной продукции фитопланктона на оборот биогенных элементов в прибрежной акватории г. Севастополя (Черное море) // *Биология моря*. 2018. Т. 44, № 3. С. 207–214.
- 26 Стецюк А. П. Концентрирование ртути во взвешенном веществе пены и воды Черного моря // *Морской биолог. журн.* 2020. Т. 5, № 3. С. 74–84.