

УДК 551.464.3 (268.45)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОНОВЫХ ЗНАЧЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ Hg, Zn, Pb И Cr В ВОДНЫХ МАССАХ БАРЕНЦЕВА МОРЯ

© 2018 М.А. Новиков, Д.М. Драганов

Полярный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии им. Н.М. Книповича (ФГБНУ «ПИНРО»), Мурманск, 183038; e-mail: mnovik@pinro.ru

На основе многолетних данных выполнена оценка фоновых уровней содержания Hg, Zn, Pb и Cr в поверхностном слое воды Баренцева моря. Обработаны данные по 655 станциям, выполненным в Полярном НИИ морского рыбного хозяйства и океанографии им. Книповича (ПИНРО) в период с 1999 г. по 2015 г. Для решения задачи оценки уровня естественного природного фона использовались методы математической статистики и геопространственного анализа. Применен разработанный в ПИНРО комплексный подход к выведению значений фоновых показателей содержания микроэлементов в морской воде. Фоновые значения исследованных металлов рассчитывали отдельно для каждой из четырех основных водных масс Баренцева моря: атлантической, арктической и двух прибрежных (мурманской и восточной). Представлены карты распределения изученных металлов в концентрациях, превышающих фоновые уровни. Сделан вывод о техногенном загрязнении изученными металлами вод прибрежной зоны северного берега Кольского полуострова, района Центральной впадины и др.

Ключевые слова: Баренцево море, вода, тяжелые металлы, элементный состав, загрязнение.

ВВЕДЕНИЕ

Микроэлементный состав воды Баренцева и других морей России в основном изучается в связи с решением задачи выявления и оценки уровня техногенного загрязнения (Диагностический ..., 2011; Корнеев и др., 2008; АМАР, 2005). При анализе содержания загрязняющих веществ важно отделить антропогенную составляющую от фоновых значений. При определении фоновых уровней содержания микроэлементов используются различные подходы. В геохимии в качестве фоновых уровней в основном применяются величины кларков — рассчитанные средние значения содержания элементов в земной коре (Виноградов, 1962). На основе средних значений концентраций определены фоновые уровни ряда микроэлементов и поллютантов в придонной воде Баренцева моря (Иванов и др., 1997; 1999). Однако, кларк элемента — это неоднозначный показатель, величина которого может сильно различаться у разных авторов в зависимости от методики расчетов, что представляет собой определенную проблему, особенно в случае природной воды (Касимов, Власов, 2015; Химия ..., 1979). Другой известный подход —

установление содержания микроэлементов в условно чистых морских водах данного региона, например, Норвежского моря (Bakke et al., 2007). Это, по существу, — региональный геохимический фон. Основной недостаток данного подхода заключается в выборе района «условно чистых вод» и проблеме экстраполяции полученных значений на отдаленные от него акватории. Ранее мы проанализировали упомянутые подходы к установлению фоновых уровней и предложили для вод Баренцева моря свой, базирующийся на комплексном применении методов математической статистики и геопространственного анализа (Новиков, Драганов, 2017).

Цель работы — установление региональных фоновых уровней содержания Hg, Zn, Pb и Cr в воде Баренцева моря. Основной предпосылкой для наших исследований является наличие собственной обширной базы данных по содержанию тяжелых металлов (ТМ) в поверхностном слое моря. Фоновые характеристики рассматриваются нами для каждой из четырех основных водных масс (ВМ) Баренцева моря. Для выполнения поставленной задачи мы, опираясь на известные данные и подход специалистов ПИНРО к выделению ВМ (Ожигин, Ившин, 1999),

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОНОВЫХ ЗНАЧЕНИЙ

картографировали условные границы 5-ти типов вод на акватории Баренцева моря (рис. 1, 2). В основе выделения ВМ лежат параметры температуры и солёности, обработанные с использованием кластерного анализа. Названия ВМ тра-

диционно даны на основе их происхождения или географической локализации. Важной особенностью вод сравнительно мелководного Баренцева моря является их полное перемешивание на основной акватории в зимний период в результате

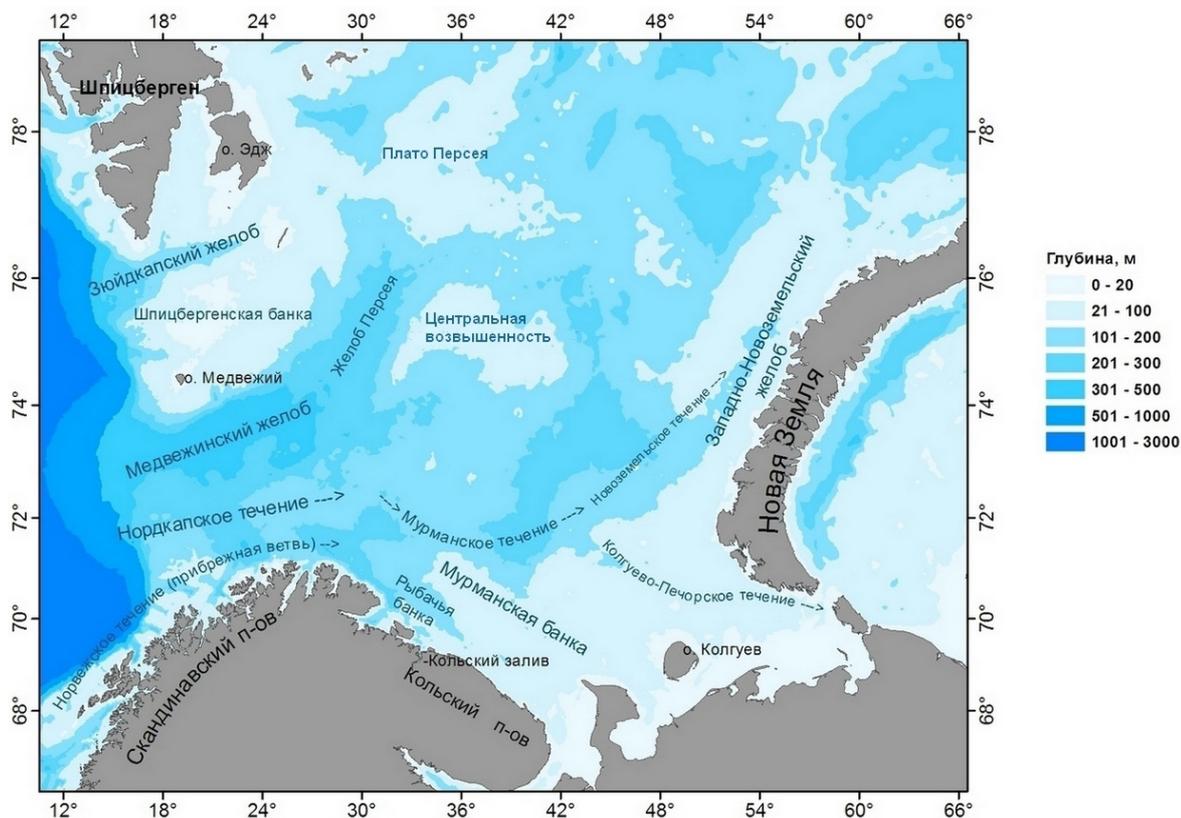


Рис. 1. Карта района исследований.

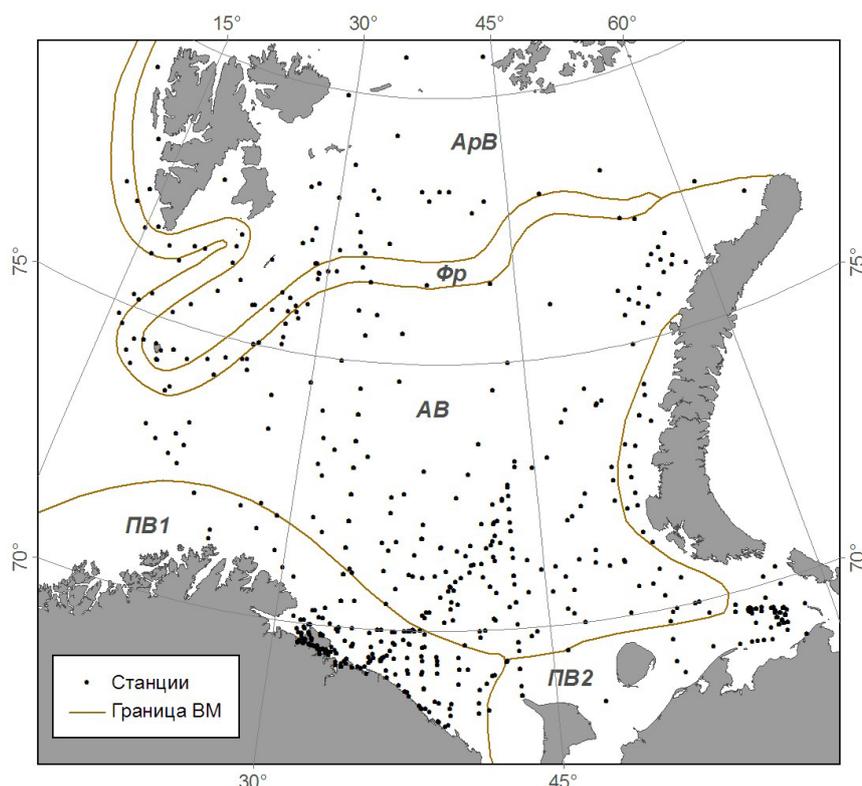


Рис. 2. Выполненные станции и границы основных водных массы Баренцева моря. АВ — атлантические и собственно баренцевоморские воды, АрВ — арктические воды, ПВ1 — мурманские и норвежские прибрежные воды, ПВ2 — восточные прибрежные воды, Фр — воды фронтальной зоны.

конвекции. Полярный фронт не является собственно водной массой — это зона трансформации вод различного происхождения. По этой причине в последующих расчетах фоновых уровней содержания ТМ фронтальная зона отдельно не рассматривалась. Существование указанных ВМ в Баренцевом море носит устойчивый характер, их границы относительно стабильны в сезонном и межгодовом аспекте (Ожигин, Ившин, 1999; Ожигин и др., 2016).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Материалом для исследований служили пробы поверхностного слоя морской воды (0–2 м), отобранные сотрудниками ПИНРО в морских экспедициях по исследованию состояния морских биологических ресурсов и среды их обитания. Основной объем данных был получен с использованием научно-исследовательских судов ПИНРО: «Смоленск», «Вильнюс», «Фритъоф Нансен», «Профессор Бойко» и др. Пробы воды отбирали пластиковым батометром Нискина объемом 5 или 10 л. Всего за период с 1999 г. по 2015 г. включительно было обработано 655 станций на содержание ртути, цинка, свинца и хрома в нефилтрованной морской воде. На каждой станции отбирали по 1–2 пробы, поэтому максимальное число измерений концентраций отдельных ТМ доходило до 903. Станции выполняли в различное время года, но преимущественно в феврале-марте и августе-сентябре. Уровни содержания Zn, Pb и Cr в воде Баренцева моря определяли в лаборатории прикладной экологии и токсикологии ФГБНУ «ПИНРО» методом атомно-абсорбционной спектроскопии в соответствии с методическим руководством ПНД Ф 14.1:2.214-06. Общую ртуть определяли методом непламенной атомно-абсорбционной

спектрофотометрии на гидридной приставке к атомно-абсорбционному спектрофотометру фирмы «Shimadzu», модель AA-6800 (Япония) с использованием многоуровневой калибровки методом «холодного пара». Полученные значения концентраций ТМ в воде выражали в мкг/л.

Статистический анализ полученных данных выполняли в среде пакета прикладной статистики R. Кроме основных статистических процедур, был выполнен корреляционный анализ — оценка связи содержания Hg, Zn, Pb и Cr в воде Баренцева моря по данным за период с 1999 г. по 2015 г. включительно.

В целях пространственного анализа данных выполняли комплексные карты-схемы распределения высоких уровней содержания металлов в воде Баренцева моря, а также средних значений содержания ТМ в узлах регулярной сетки с шагом 2° по долготе и 1° по широте. Под высокими понимали уровни содержания ТМ, превышающие установленные фоновые значения. Картографирование, включая геостатистический анализ, выполняли в среде ГИС-приложения ArcGIS 10. В качестве базовой карты использовалась стандартная карта береговой линии из базы данных ArcGIS 10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований была выполнена сортировка базы данных по содержанию Hg, Zn, Pb и Cr в воде Баренцева моря с целью группировки информации по ВМ.

В ходе статистической обработки данных по металлам и ВМ был оценен закон распределения случайных величин, вычислены средние арифметические значения концентраций ТМ, величины стандартного отклонения (СО) и стандартной ошибки среднего арифметического (СОС), а также значения 95 перцентиля (квантиля) (табл. 1).

Таблица 1. Статистические показатели содержания ТМ в водных массах Баренцева моря

| Металл | Водные массы, мкг/л | | | |
|--------|--|---|--|---|
| | АрВ | АВ | ПВ 1 | ПВ 2 |
| Hg | 0.0107 ± 0.002 95% = 0.05 (n = 69) | 0.0172 ± 0.001 95% = 0.07 (n = 353) | 0.0247 ± 0.006 95% = 0.08 (n = 349) | 0.0179 ± 0.003 95% = 0.061 (n = 80) |
| Zn | 11.632 ± 1.064 95% = 24.2 (n = 46) | 13.949 ± 0.963 95% = 40.1 (n = 215) | 26.726 ± 2.613 95% = 93 (n = 206) | 15.393 ± 2.186 95% = 45.1 (n = 41) |
| Pb | 0.097 ± 0.031 95 % = 0.5 (n = 77) | 0.179 ± 0.015 95% = 0.7 (n = 393) | 0.238 ± 0.024 9 % = 1.2 (n = 353) | 0.380 ± 0.08 95% = 2.3 (n = 80) |
| Cr | 1.9476 ± 0.298 95% = 5.65 (n = 46) | 2.5291 ± 0.124 95% = 5.1 (n = 215) | 2.7087 ± 0.148 95% = 5.825 (n = 206) | 2.1666 ± 0.282 95% = 4.6 (n = 35) |

Примечание. Построчно сверху вниз приведены: среднее арифметическое ± стандартная ошибка среднего, значение 95-го перцентиля, количество измерений (в скобках). Примененные обозначения водных масс представлены на рис. 2.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОНОВЫХ ЗНАЧЕНИЙ

Для сведения отметим, что для Кольского п-ова и прилегающих к нему районов Скандинавского п-ова среднее содержание в материнской горной породе Zn составляет 20.9 мкг/г (с интерквартильным размахом от 14 до 31 мкг/г), Cr — 28.2 (21–41), Pb — 1.6 (1.3–2.7) и Hg — 0.015 (0.011–0.021) (n = 598–606) (Reimann et al., 1998). В целях определения фонового значения вначале использовали величину верхней границы доверительного интервала (ДИ) для генеральной совокупности, то есть сумму среднего арифметического значения и удвоенной величины СОС, что соответствовало 95% уровню значимости (95% ДИ). Затем в качестве фонового уровня мы рассмотрели вычисленную по нашим данным величину 95 перцентиля. Указанные величины фоновых значений для каждой из ВМ и дополнительная справочная информация приведены в табл. 2.

Фоновые уровни, рекомендованные Норвежским государственным агентством по контролю загрязнения окружающей среды (Statens forurensningstilyn, SFT) (Bakke et al., 2007), неожиданно малы и зачастую более чем на порядок меньше значений, предложенных нами даже на уровне верхней границы ДИ (табл. 2). Кроме того, норвежские значения для Hg и Zn заметно ниже кларков рассматриваемых ТМ в морской воде, приведенных в отечественной научной литературе (Иванов и др., 1997; Химия ..., 1979). Таким образом, фоновые уровни, предложенные SFT, использовать в практической работе по оценке загрязнения воды Баренцева моря металлами представляется не продуктивным. Если применить фоновые уровни, предложенные Институтом океанологии АН СССР (Химия ..., 1979) для Zn, Pb и Cr для оценки фактического состояния вод Баренцева моря в 1999–2015 гг., то окажется, что основную часть его акватории следует считать сильно загрязненной, так как все полученные нами средние значения концентраций будут значительно выше фона (табл. 1, 2). Содержание Hg можно считать относительно

небольшим для всех баренцевоморских вод, кроме мурманских прибрежных (ПВ1). Значение фонового показателя, предложенного институтом «ВНИИОкеангеология» (Иванов и др., 1997) для Pb весьма близко к нашим результатам (средним значениям), а вот для Cr оно на порядок ниже. Весьма непростая ситуация складывается с Zn. Рассчитанные нами контрольные концентрации Zn близки к значению ПДК (предельно допустимая концентрация) для этого металла, которая в морских водах составляет 50 мкг/л (табл. 2). При этом кларковые значения Zn, взятые из опубликованных источников, представляются для Баренцева моря абсолютно не актуальными.

Таким образом, подтверждается объективная необходимость расчета и обоснования новых фоновых значений на основе современного состояния Баренцева моря (Новиков, Драганов, 2017). Посмотрим насколько эффективно использование приведенных нами фоновых величин, основанных на верхней границе ДИ (табл. 2). Для оценки ситуации с фоновыми значениями мы применили геопространственный анализ с использованием ГИС-технологий в среде ArcGIS 10 и анализ корреляций между металлами.

На карте (рис. 3) показано, что количество значений, превышающих фоновый уровень — верхнюю границу ДИ для среднего арифметического, достаточно велико. Для каждой ВМ применены рассчитанные нами фоновые концентрации ТМ (табл. 2). Превышающие фон значения достаточно равномерно распределены среди всех станций для каждой из выделенных ВМ.

Анализ распределения ТМ на карте (рис. 3) не дает веских оснований утверждать, что она соответствует реальному техногенному загрязнению Баренцева моря Hg, Zn, Pb и Cr. Сомнения вызывает относительно равномерный характер распределения «загрязнения» по акватории. Участки, не затронутые «загрязнением», отсутствуют только в северо-восточной части моря.

Таблица 2. Предлагаемые фоновые значения содержания ряда ТМ в воде различных водных масс Баренцева моря.

| Металл | Фоновые уровни: на основе значения верхней границы доверительного интервала и 95 перцентиля (в скобках), мкг/л | | | | Фоновый уровень, предложенный SFT (Bakke et al., 2007), мкг/л | Кларки элементов в морской воде по (Иванов и др., 1997), мкг/л | Кларки элементов в морской воде по (Химия ..., 1977), мкг/л |
|--------|--|--------------|--------------|--------------|---|--|---|
| | АрВ | АВ | ПВ 1 | ПВ 2 | | | |
| Hg | 0.015 (0.05) | 0.019 (0.07) | 0.036 (0.08) | 0.024 (0.06) | < 0.001 | - | 0.03 |
| Zn | 13.8 (24) | 15.9 (40) | 32 (93) | 19.8 (45) | < 1.5 | 1.1 | 5.0 |
| Pb | 0.16 (0.5) | 0.21 (0.7) | 0.29 (1.2) | 0.54 (2.3) | - | 0.3 | 0.03 |
| Cr | 2.54 (5.6) | 2.78 (5.1) | 3.0 (5.8) | 2.73 (4.6) | < 0.2 | - | 0.25 |

Примечание. Примененные обозначения водных масс представлены на рис. 2.

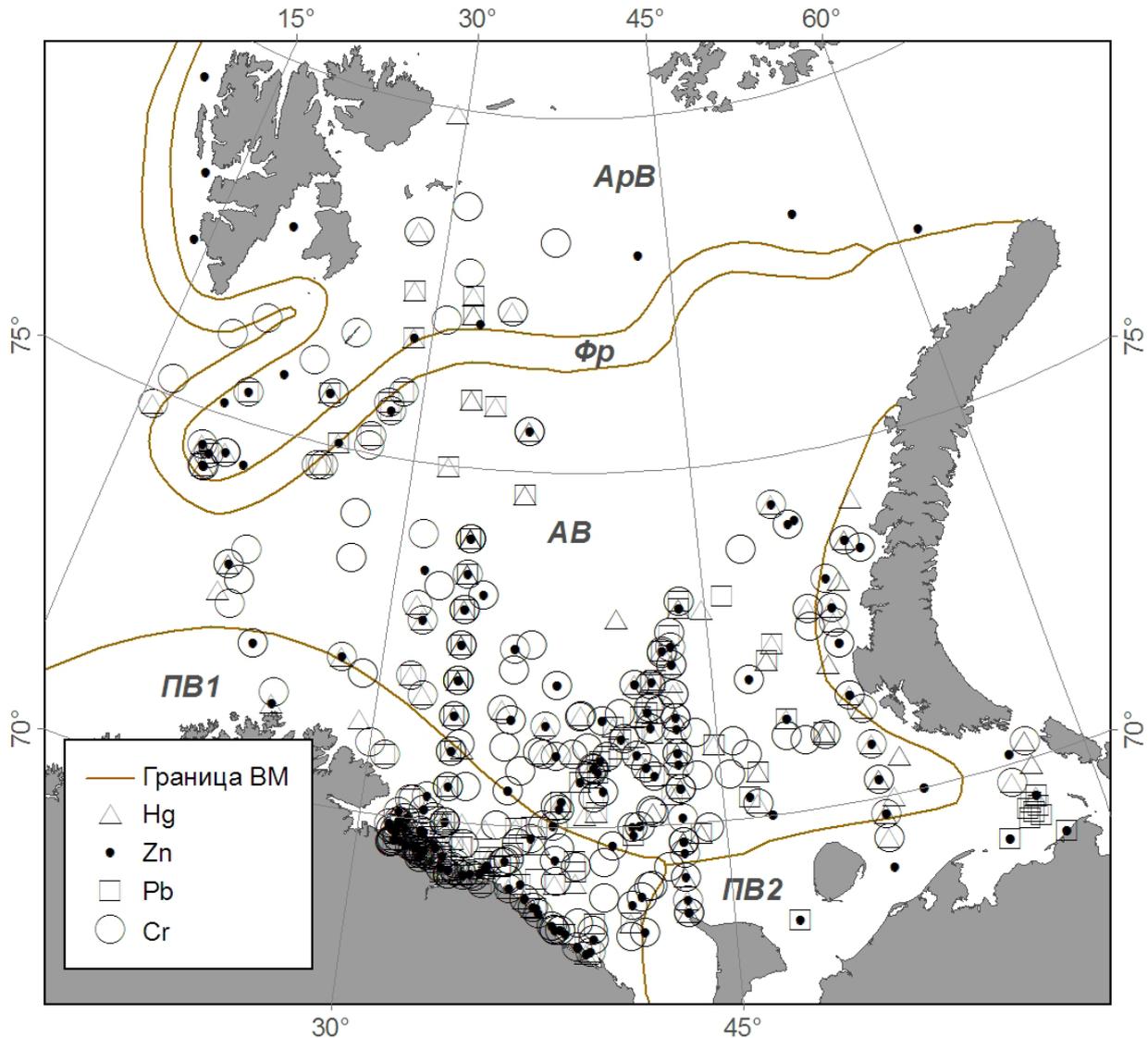


Рис. 3. Распределение значений содержания ТМ в воде поверхностного слоя Баренцева моря, превышающих фоновый уровень — верхняя граница ДИ. Расшифровка буквенных обозначений представлена на рис. 2.

Рассмотрим данные корреляционного анализа. Корреляция содержаний ТМ в воде может говорить об общем источнике их поступления. Анализ показал, что корреляция между исследованными ТМ в подавляющем большинстве случаев слабая или вообще отсутствует. Средний уровень корреляции отмечен только для пары Pb-Hg (коэффициент корреляции Спирмена $r_s = 0.52$) в АрВ и пары Pb-Zn (коэффициент Пирсона $r = 0.57$) в ПВ2. Из наших данных следует, что совместное присутствие Pb и Hg в АрВ встречается часто (рис. 3). Это вместе с указанным уровнем корреляции может свидетельствовать в пользу совместного поступления этих металлов в морскую воду в результате загрязнения. Аналогичное заключение можно сделать и в отношении пары Pb-Zn в водах ПВ2. Сочетание Hg со Pb свидетельствует в пользу загрязнения осадками, поступаю-

щими из атмосферы (Диагностический ..., 2011; Химия ..., 1972). Свинец поступает в Арктический регион преимущественно с аэрозолями из Центральной и Восточной Европы (Шевченко и др., 2009). Ртуть может переноситься на дальние расстояния в газообразном виде. Согласно данным из работы (Диагностический ..., 2011) до 94.4 % Hg попадает в Арктику в результате трансграничного переноса.

Отсутствие заметной корреляции, но постоянное совместное присутствие на карте (рис. 3) «комплексов» из всех четырех металлов на разрезе «Кольский меридиан» (33°30' в.д.) и трех Hg-Zn-Cr на меридиональном разрезе «Канинский» (43°15' в.д.) говорит в пользу отображения на карте рассеянного техногенного загрязнения ТМ. Это утверждение основано на объяснении того наблюдаемого факта, что изучаемые ТМ очевидно хорошо коррелируют в случае высоких

значений (показаны на карте) и почти не коррелируют в случае малых (не отражены на карте). Отсюда низкий рассчитанный общий коэффициент корреляции. Приведенное предположение реализуется в отношении атлантических (АВ) и мурманских прибрежных (ПВ1) вод. С другой стороны, распространение исследованных четырех ТМ по акватории Баренцева моря носит относительно равномерный, континуальный характер, кроме северо-восточной его части. Особенно хорошо равномерный характер распространения ТМ в концентрациях, превышающих значение верхней границы ДИ, просматривается для Hg и Сг. Районы локализации загрязнения наблюдаются только в ПВ1 и южной части АВ. Таким образом, картина распространения изученных ТМ в концентрациях, превышающих верхнюю границу ДИ (рис. 3) с точки зрения загрязнения акватории не дает возможности четко проследить локализацию устойчивого загрязнения акватории Баренцева моря. Имеющееся локальное техногенное загрязнение накладывается на региональный геохимический фон — рассеянное, слабое, неустойчивое загрязнение.

Выполненный нами статистический анализ показал, что закон распределения величин концентраций, изученных ТМ во всех ВМ Баренцева моря отличался от нормального, кроме распределения Сг в ПВ2. Это обстоятельство затрудняет применение параметрических критериев, которыми, кстати, являются среднее арифметическое, СО, СОС и ДИ, но в какой-то мере компенсируется большим объемом данных. С другой стороны, говорит о том, что определение фонового уровня дополнительно усложняется влиянием на распределение случайной величины сильных внешних факторов. Эти факторы: импактное техногенное загрязнение, сезонная и межгодовая изменчивость, связанная, в том числе, с неравномерным поступлением загрязнения от различных глобальных и региональных источников (принос течением, атмосферные осадки, таяние льда).

В соответствии с подходом, предложенным нами ранее, с целью уменьшения влияния перечисленных выше факторов на распределение концентраций ТМ по акватории Баренцева моря мы выполнили расчеты их средних значений для элементарных акваторий — трапеций регулярной градусной сетки (Новиков Драганов, 2017). Расчет средних концентраций проводился в среде приложения ArcGIS 10 с шагом 2° по долготе и 1° по широте. Каждой трапеции присваивалось среднее значение измеренных концентраций на охватываемых ею станциях отбора. Если на той или иной элементарной акватории (участке) пробы не отбирались, то расчетное значение для нее отсутствует.

Классификация данных на картах средних значений Zn и Pb (за период с 1999 по 2015 гг.) выполнялась методом естественных границ, встроенным в среду ArcGIS 10 (оптимизация по Дженку), позволяющим минимизировать вариации данных в пределах каждого класса (рис. 4, 5). Здесь важно отметить, что полученные нижние границы для 5-го класса значений близки к значениям 95 перцентиля (табл. 2).

Число элементарных участков с высокой средней концентрацией Zn в воде наиболее велико в южной части моря (рис. 4). Положительные аномалии содержания Zn четко просматриваются в прибрежной зоне Кольского п-ова. Также видно, что в прилегающей к Шпицбергену акватории в западной части моря почти не встречаются районы с низкими концентрациями Zn. Особенности распределения Pb в морской воде иные. Из сравнения рис. 3 и 5 следует, что Pb преимущественно концентрируется в районе фронтальной зоны, по периферии «языка» АрВ в северо-западной части моря. Это устойчивое явление. Кроме того, отмечается повышенное среднее содержание Pb в водах Печорского моря, не характерное там для остальных ТМ. Картина распределения средних значений Hg и Сг по акватории Баренцева моря в целом не добавляет новой информации, за исключением трудно объяснимой устойчивой положительной аномалии Hg (5 смежных участков с концентрацией выше 0.04 мкг/л) в водах района Центральной возвышенности.

Таким образом, пространственный анализ средних значений концентраций ТМ позволил выявить некоторые новые закономерности их распределения по акватории Баренцева моря, вероятно связанные с техногенным загрязнением (рис. 4, 5). Природная сезонная динамика концентраций Hg, Zn, Pb и Сг, очевидно, невелика, т.к. роль этих металлов в природных гидробиологических процессах весьма скромная (Мур, Рамамурти, 1987). Величина терригенного стока в Баренцево море также очень незначительна и может оказывать некоторое влияние на микроэлементный состав воды только в прибрежных ВМ (Митяев, 2014; Ожигин и др., 2016). Микроэлементный состав основной массы вод Баренцева моря формируется водами Атлантического океана. Баренцево море, по существу, «проточный» водоем, вода в нем обновляется почти полностью за период примерно 1–2 года (Ожигин, Ившин, 1999; Ожигин и др., 2016; Рожков и др., 2008). Состав атлантической ВМ почти полностью определяется водами Нордкапского течения, идущего с запада из Норвежского моря. АрВ на севере моря в основном представлены местными водами, формирующимися на мелководьях вокруг архипелагов Шпицберген

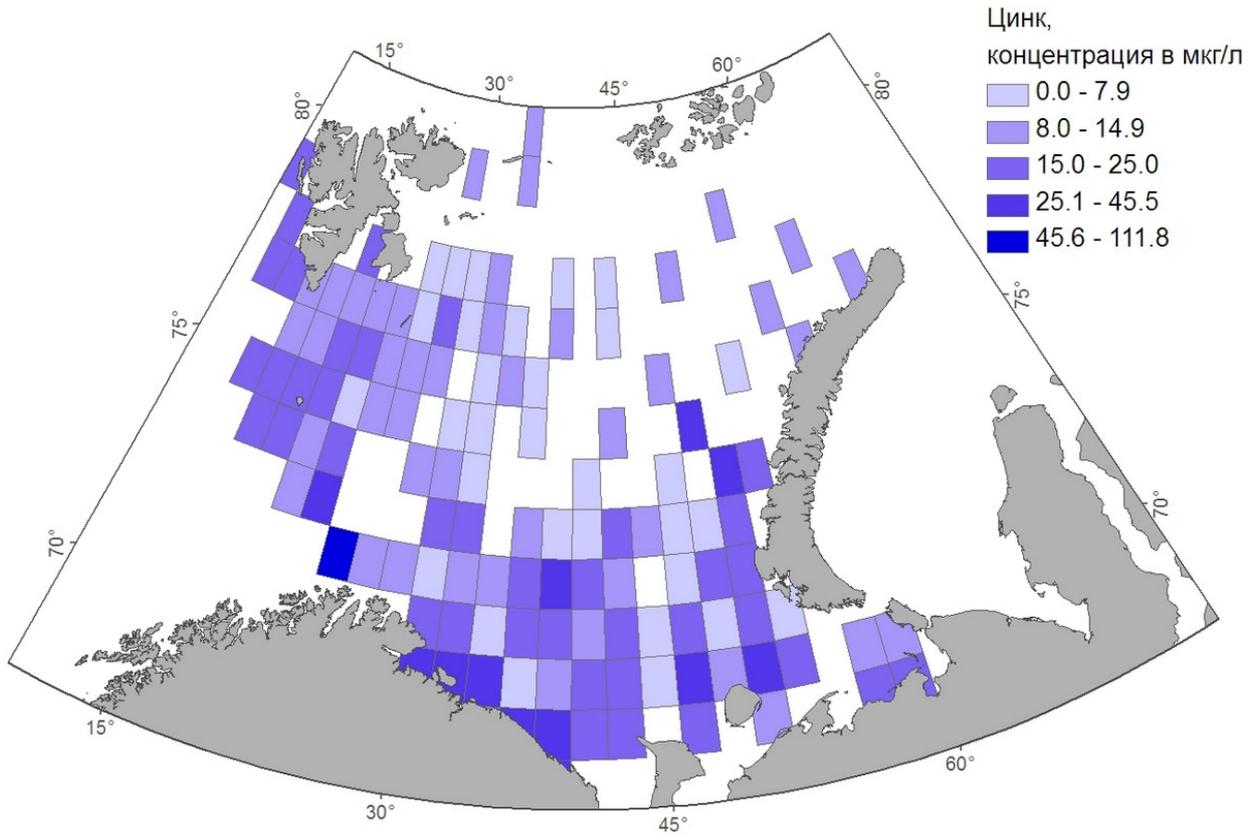


Рис. 4. Распределение средних значений содержания Zn в воде поверхностного слоя Баренцева моря по трапециям регулярной сетки географических координат.

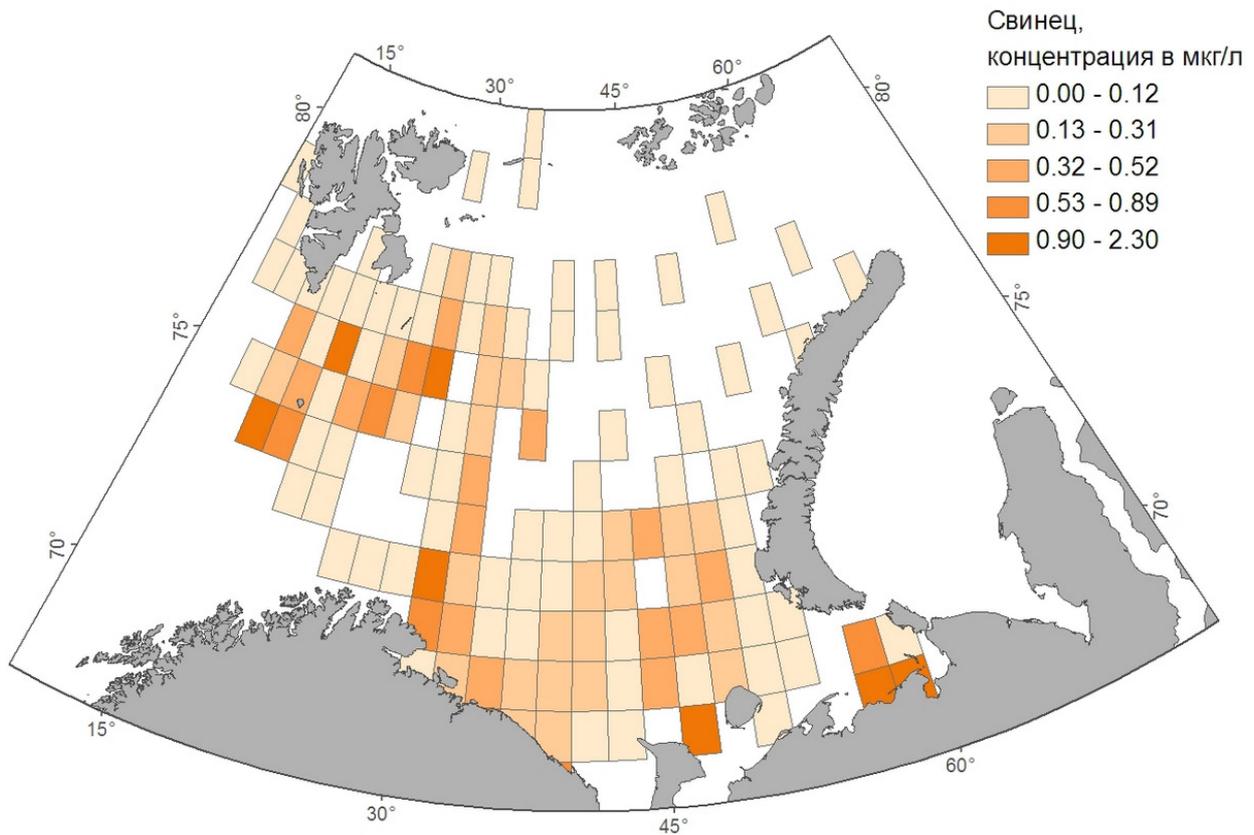


Рис. 5. Распределение средних значений содержания Pb в воде поверхностного слоя Баренцева моря по трапециям регулярной сетки географических координат.

и Земля Франца-Иосифа (Ожигин и др., 2016). В формирование состава этих вод основной вклад, вероятно, вносят факторы морского ледового седиментогенеза (Лисицын, 2010), таяния и схода ледников на островах обоих архипелагов (эрозия и экзарация). В мелководных зонах моря (плато Персея, поднятие Адмиралтейства) определенную роль в качества источника микроэлементов играют процессы донной абразии (Гуревич, 2002).

Для окончательного решения задачи: отделить значительное техногенное загрязнение от регионального фона, мы рассмотрели более высокий фоновый уровень — значение 95 перцентиля (табл. 2). Этот показатель часто используется в литохимии для определения контрастных геохимических аномалий (Гуревич, 2002; Новиков, Жилин, 2016).

Анализ карты, представленной на рис. 6, показывает, что при использовании величины 95 перцентиля, результат фактически отражает распределение загрязнения ТМ по акватории моря. На карте (рис. 6) хорошо прослеживаются

районы повышенного содержания металлов — контрастные положительные геохимические аномалии (КПГА). Во-первых, в северо-западной части моря — это граничные акватории двух ВМ — атлантической и арктической, прилегающие с обеих сторон к фронтальной зоне. Эта ситуация хорошо просматривается и на рис. 3, только там она выглядит несколько «размытой». Накопление загрязнения во фронтальной зоне явление закономерное (Морские ..., 2014; Ожигин и др., 2016).

Во-вторых, в южной части моря хорошо прослеживается загрязнение прибрежной зоны Кольского п-ова — техногенная аномалия. Загрязнение юго-восточной части Баренцева моря (ПВ2) не велико. Здесь, вероятно, имеет место только локальное импактное загрязнение.

В-третьих, в пределах атлантической ВМ имеет место обширная акватория, подверженная устойчивому загрязнению. Это область Центрального желоба. Стойкое загрязнение воды и донных отложений этого района хорошо известно из научной литературы, в том числе и

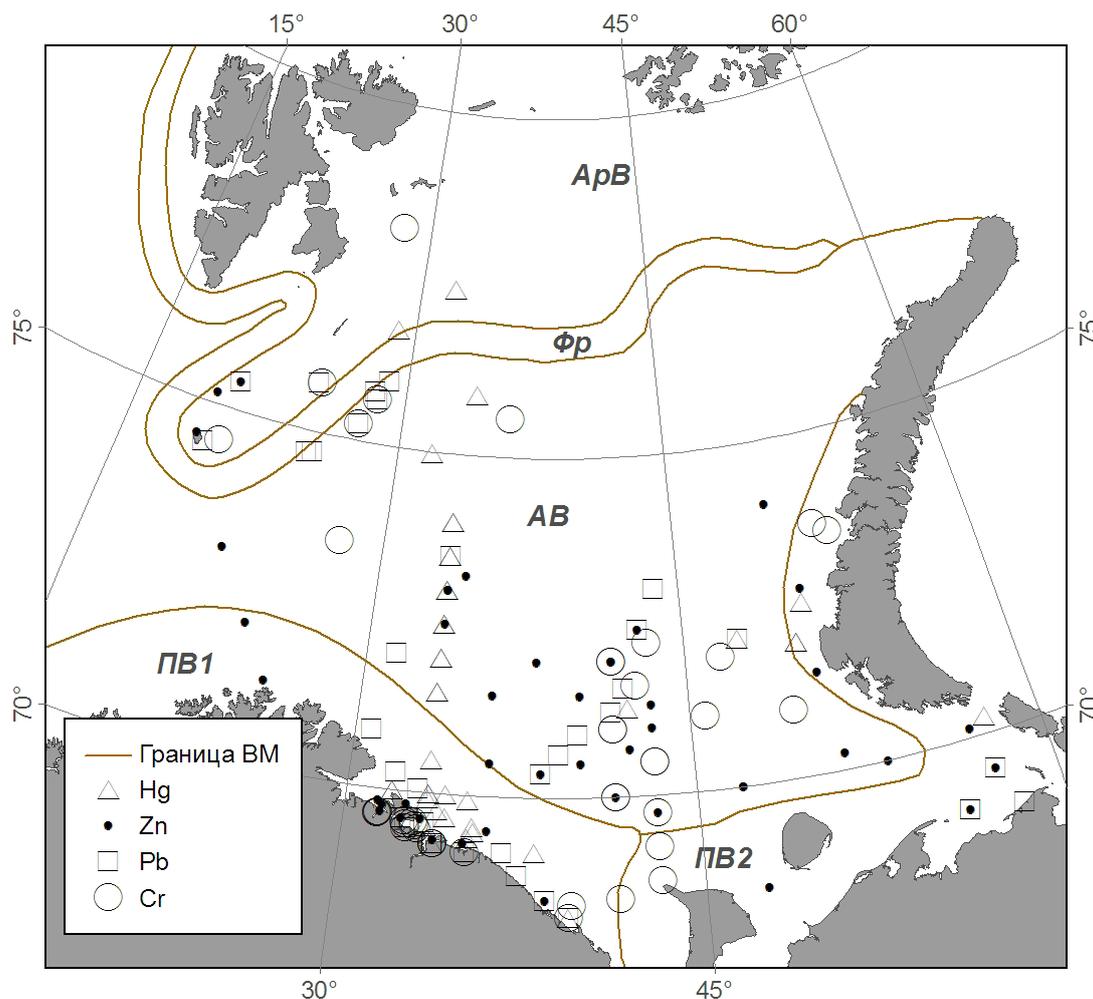


Рис. 6. Распределение значений содержания ТМ в воде поверхностного слоя Баренцева моря, превышающих фоновый уровень — 95 перцентиль (квантиль). Расшифровка буквенных обозначений представлена на рис. 2.

наших публикаций (Геология ..., 2009; Гуревич, 2002; Новиков, 2017; Новиков, Драганов, 2017; Новиков, Жилин, 2016). В районе расположенного здесь Штокмановского газоконденсатного месторождения ранее отмечали локальные КППА по некоторым металлам, в частности, свинцу в придонной воде, появление которых связывали с неотектоникой и разломными структурами в Баренцевом море (Корнеев и др., 2008). Однако, на основании наших данных (рис. 3–5) трудно сказать что-то определенное про наличие в этом районе природных КППА в отношении изученных ТМ. Поскольку удастся проследить траекторию переноса некоторых ТМ течением (Новиков, Драганов, 2017), а также учитывая имеющиеся сведения о загрязнении Центрального желоба органическими поллютантами (Геология ..., 2009), можно уверенно говорить только о техногенной КППА.

В-четвертых, существует область загрязнения воды Hg и Zn в районе разреза «Кольский меридиан» (33°30' в.д.). Станции разреза в последние годы выполнялись неоднократно в один и тот же период — в феврале. Очевидно, загрязнение этого района носит регулярный характер и является отражением реальной ситуации приноса загрязнения течением с запада из Норвежского моря в Баренцево в сезон окончания европейской зимы (Новиков, Драганов, 2017). Важно, что в случае донных отложений стойкое загрязнение осадков на разрезе «Кольский меридиан» не отмечено (Новиков, 2016).

Таким образом, карта распространения Hg, Zn, Pb и Cr в концентрациях, превышающих уровень величины 95 перцентиля (рис. 6), подтверждает известные представления о загрязнении Баренцева моря. Величина 95 перцентиля может рассматриваться в качестве надежного критерия уровня загрязнения воды, превышающего региональный техногенный фон. Концентрации Hg, Zn, Pb и Cr в воде Баренцева моря, превышающие эти значения (табл. 2) для отдельных ВМ, следует рассматривать как аномальные, как достоверный признак наличия техногенного загрязнения.

Ситуация с Zn требует отдельного пояснения. Измеренные в воде Баренцева моря концентрации Zn широко варьируют: от 0.01 до 294.0 мкг/л. Концентрации Zn на уровне 95 перцентиля для всех ВМ весьма близки к ПДК, а в случае ПВ1 превышают ее почти в 1.9 раза. При этом 12 % проб воды в ПВ1 имеют концентрации Zn превышающие ПДК. Все это говорит об устойчивом загрязнении вод Баренцева моря этим металлом, особенно заметное в прибрежной зоне. Считают (Шевченко и др., 2009; АМАР, 2005), что основным источником поступления Zn в воды высоких широт является дальний перенос аэрозолей. Так, по данным, приводимым

В.В. Добровольским (2003), накопление Zn и Pb в ледниках Гренландии в 3–4 раза превышает накопление других ТМ; средняя концентрация Zn в снеговом покрове о. Шпицберген достаточно высока и составляет 31.1 мкг/л.

Ранее нами высказывалось мнение об устойчивом загрязнении узкой прибрежной полосы донных отложений и вод Кольского п-ова к западу от Кольского залива (Новиков, 2017; Новиков, Жилин, 2016). Вклад естественной природной составляющей в повышение концентраций Hg, Zn, Pb и Cr, по-видимому, невелик. Во-первых, объем терригенного стока на северном берегу Кольского п-ова очень мал (Митяев, 2014). Во-вторых, соотношение содержания металлов в ряду Zn/Pb/Cr в материнской горной породе Кольского п-ова составляет 1/0.08/1.35 (Reimann et al., 1998), а в мурманской прибрежной ВМ (ПВ1) 1/0.01/0.10 (табл. 1), что существенно различается. В-третьих, в результате абразии берегов Баренцева моря в его воды поступает менее 1 % литогенного материала; Мурманское побережье более чем на 90 % состоит из архейских пород — гранитоидов (Митяев, 2014). Поскольку локализация загрязнения не ограничена районом выхода из Кольского залива, а, напротив, гораздо четче проявляется к западу от него, то очевидно, что повышенные концентрации Hg, Zn, Pb и Cr в ПВ1 обусловлены поступлением в район загрязненных вод Норвежского прибрежного течения.

По мнению В.И. Гуревича (2002), поступление цинка на Баренцевский шельф связано исключительно с ветвями Норвежского течения, так как в воде восточной части Баренцева моря повышенных концентраций Zn не установлено. В отношении юго-западной части моря это утверждение полностью согласуется с нашим данными.

Анализ карты загрязнения металлами (рис. 6) и наших ранее опубликованных данных (Новиков, Драганов, 2017) дает основания рассмотреть еще одну потенциальную КППА. А именно район о. Медвежий и западной оконечности Шпицбергенской банки, где обнаружено аномальное содержание Zn, Pb, Cr, Ni, Cu и Cd. Известно, что расположенный севернее этого о-ва Зюйдкапский желоб — одна из главных зон диффузной сейсмичности на западной окраине Баренцево-морского шельфа (Pirli et al., 2010). Последняя связана с грязевым вулканизмом. Тем не менее, именно в Зюйдкапском желобе КППА на наших картах (рис. 3–6) не просматривается. В районе о. Медвежий также имеют место источники естественных газопроявлений. Здесь, как и в Зюйдкапском желобе, расположены большие поля покмарков, обычно связываемых с активными (взрывными) процессами разложения газогидратов, имевшими место в постледниковый период

(Бондур, Кузнецова, 2014; Andreassen et al., 2017; Chand et al., 2012). Согласно данным норвежских ученых у берегов о-ва проходит своеобразная подводная линия вечной мерзлоты; в «жерлах» покмарков и в настоящее время наблюдается высачивание метана (Andreassen et al., 2017; Chand et al., 2008). Однако, причина появления этой, вероятно, природной КППА металлов, нам до конца не понятна потому, что состав вод, омывающих этот остров, в основном формируется холодным Медвежинским течением, идущим с северо-востока из Ледовитого океана (Ожигин и др., 2016).

Атмосферный перенос над Баренцевым морем характеризуется регулярным движением атлантических циклонов вдоль оси о. Медвежий — архипелаг Новая Земля. При смещении центра Исландской депрессии в юго-восточном направлении движение циклонов происходит от Шотландии и далее вдоль побережья Норвегии в направлении Баренцева моря. В северной части моря зимой господствуют восточный и северо-восточный ветры, а в южной юго-западного и южного направлений (Ожигин и др., 2016). Ветры приносят в регион Баренцева моря загрязненные аэрозоли и осадки (Шевченко и др., 2009; АМАР, 2005).

Необходимо добавить, что в исследованных ВМ, например в АрВ, отмечены высокие корреляции в парах ТМ, в том числе, фоновые концентрации которых предложены нами ранее (Новиков, Драганов, 2017): Cr-Ni ($r_s = 0.85$) и Pb-Co ($r_s = 0.84$), Pb-Cd ($r_s = 0.79$), Zn-Cd ($r = 0.73$), Zn-Cu ($r = 0.62$). Hg одинаково хорошо коррелирует с Pb, Cd и Co ($r_s = 0.52-0.55$). Hg, Pb и Cd — металлы, для которых характерно глобальное распространение в Арктике, связанное с дальним атмосферным переносом (Диагностический ..., 2011; Химия ..., 1972; АМАР, 2005). Для Zn также характерно глобальное распространение, но преимущественно океаническим путем (Диагностический ..., 2011; АМАР, 2005). Полученные корреляции свидетельствуют в пользу высказанного выше предположения о преимущественно антропогенном происхождении отмеченных в водах Баренцева моря КППА.

Впрочем, не следует сбрасывать со счетов возможность обогащения придонных вод Баренцева моря на отдельных станциях микроэлементами в результате разгрузки на дне эндогенных газово-флюидных источников, сипов, грязевых вулканов типа «Хаакон Мосби» и т.п. (Бондур, Кузнецова, 2012; Шакиров и др., 2013; Chand et al., 2008).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Примененный комплексный методический подход позволил рекомендовать новые значения

фоновых концентраций Hg, Zn, Pb и Cr в водах Баренцева моря для 4-х основных водных масс.

В качестве фонового уровня незагрязненных морских вод предлагается использовать величину верхней границы доверительного интервала среднего арифметического генеральной совокупности (табл. 2). Концентрации Hg, Zn, Pb и Cr на этом уровне или ниже, характеризуют природный устойчивый геохимический фон, практически не содержащий техногенной компоненты. Такие чистые поверхностные воды характерны только северо-восточной части Баренцева моря.

Надежным критерием присутствия антропогенного загрязнения является величина концентраций Hg, Zn, Pb, и Cr на уровне 95 перцентиля (табл. 2). Концентрации, превышающие этот уровень, следует рассматривать как локальные техногенные аномалии — антропогенное загрязнение.

Между указанными значениями располагаются концентрации металлов, характеризующие лабильную компоненту регионального геохимического фона — незначительное, рассеянное, неустойчивое загрязнение, характеризующееся сезонной изменчивостью. В случае лабильной компоненты регионального фона отделить ее техногенную составляющую от природной представляется весьма затруднительным. Воды Баренцева моря, содержащие Hg, Zn, Pb и Cr в таких концентрациях, можно считать условно чистыми.

Превышающие фоновый уровень концентрации ТМ локализованы в атлантической водной массе (АВ) — в южной и центральной частях Баренцева моря, в норвежской и мурманской прибрежной водной массе (ПВ1) в основном в узкой прибрежной полосе (рис. 6). Высокие концентрации Hg, Zn, Pb и Cr в воде также характерны для акваторий ВМ, прилегающих к фронтальной зоне. Перечисленные участки акватории следует считать относительно загрязненными. Загрязненной, очевидно, следует считать и саму фронтальную зону. Отмеченный уровень загрязнения в целом следует считать невысоким, за исключением прибрежных вод Западного Мурмана (к западу от Кольского залива).

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГБНУ «ПИНРО» А.Ю. Жилину и А.М. Лаптевой за помощь при проведении лабораторных исследований, замечания и консультации.

Список литературы

Бондур В.Г., Кузнецова Т.В., Воробьев В.Е. и др. Выявление газопроявлений на шельфе России по данным космической съемки //

- Георесурсы. Геоэнергетика. Геополитика. 2014. № 1(9). С. 1–23.
- Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // *Геохимия*. 1962. № 7. С. 555–571.
- Виноградова А.А., Иванова Ю.А.* Загрязнение воздушной среды в центральной Карелии при дальнем переносе антропогенных примесей в атмосфере // *Изв. РАН. Сер. Географическая*. 2013. № 5. С. 98–108.
- Геология и геоэкология континентальных окраин Евразии. Вып. 1 / Ред. Ю.М. Пуцаровский, Ю.Г. Леонов, Г.Г. Матишов и др. М.: ГЕОС, 2009. 201 с.
- Гуревич В.И.* Современный седиментогенез и геоэкология Западно-Арктического шельфа Евразии. М.: Научный мир, 2002. 135 с.
- Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Сандмиров С.С.* Тенденции изменений химического состава донных отложений пресноводных субарктических и арктических водоемов под влиянием природных и антропогенных факторов // *Труды КНЦ РАН*. 2012. Т. 2 (9). С. 55–88.
- Диагностический анализ состояния окружающей среды Арктической зоны Российской Федерации (Расширенное резюме) / Отв. ред. Моргунов Б.А. М.: Научный мир, 2011. 200 с.
- Добровольский А.Д.* Об определении водных масс // *Океанология*. 1961. Т. № 1. С. 12–24.
- Добровольский А.Д., Залогин Б.С.* Моря СССР. М.: Изд-во МГУ, 1982. 192 с.
- Иванов Г.И., Грамберг И.С., Крюков В.Д.* Уровни концентраций загрязняющих веществ в придонной морской среде Западно-арктического шельфа // *ДАН*. 1997. Т. 355. № 3. С. 365–368.
- Иванов Г.И., Грамберг И.С., Пономаренко Т.В.* Уровни концентраций загрязняющих веществ в придонной морской среде Печорского моря // *ДАН*. 1999. Т. 365. № 5. С. 689–692.
- Касимов Н.С., Власов Д.В.* Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии // *Вестник Московского ун-та. Сер. 5. География*. 2015. № 2. С. 7–17.
- Корнеев О.Ю., Рыбалко А.Е., Федорова Н.К.* Федеральный мониторинг геологической среды Западноарктического шельфа — состояние, объекты и перспектива // *Нефть и газ арктического шельфа — 2008: Материалы междунар. конф.* Мурманск: ММБИ КНЦ РАН, 2008. Секция 5. Экология, мониторинг и охрана окружающей среды. С. 179–182.
- Лисицын А.П.* Новый тип седиментогенеза в Арктике — ледовый морской, новый подход к исследованию процессов // *Геология и геофизика*. 2010. Т. 51. № 1. С. 18–60.
- Митяев М.В.* Мурманское побережье (геолого-морфологические и климатические особенности, современные геологические процессы). Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2014. 226 с.
- Морские экосистемы и сообщества в условиях современных климатических изменений / Отв. ред. Г.Г. Матишов. Мурманский морской биологический Ин-т КНЦ РАН. СПб.: Реноме, 2014. 456 с.
- Мур Дж. В., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния. М.: Мир, 1987. 288 с.
- Новиков М.А., Драганов Д.М.* Методические подходы к определению фоновых значений уровней содержания микроэлементов в водных массах Баренцева моря // *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле*. 2017. Вып. 34. № 2. С. С. 37–48.
- Новиков М.А., Жилин А.Ю.* Характер распределения тяжелых металлов в донных отложениях Баренцева моря (по результатам статистического анализа) // *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле*. 2016. Вып. 29. № 1. С. 78–88.
- Новиков М.А.* К вопросу о фоновых значениях уровней содержания тяжелых металлов в донных отложениях Баренцева моря // *Вестник МГТУ*. 2017. Т. 20. № 1/2. С. 280–288.
- Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. М.: Изд-во ВНИРО, 2011. 257 с.
- Ожигин В.К., Ившин В.А.* Водные массы Баренцева моря. Мурманск: Изд-во ПИНРО, 1999. 48 с.
- Ожигин В.К., Ившин В.А., Трофимов А.Г. и др.* Воды Баренцева моря: структура, циркуляция, изменчивость. Мурманск: ПИНРО, 2016. 260 с.
- ПНД Ф 14.1:2.214-06 Методика выполнения измерений массовой концентрации железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома и свинца в пробах природных и сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. М., 2006. 11 с.
- Рожков А.Ю., Дмитриенко И.А., Баух Д., Тимохов Л.А.* Изменение свойств баренцевоморской ветви атлантических вод в котловине Нансена под влиянием атмосферной циркуляции над Баренцевым морем // *ДАН*. 2008. Т. 418. № 3. С.401–406.
- Химия океана. Т. 2. Химия вод океана / Отв. ред. О.К. Бордовский, В.Н. Иваненков. М.: Наука, 1979. 536с.
- Химия окружающей среды / Под ред. А.П. Цыганкова. М.: Химия, 1982. 672 с.

- Шакиров Р.Б., Сорочинская А.В., Обжиров А.И.* Газогеохимические аномалии в осадках Восточно-Сибирского моря // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2013. № 1. Вып. 21. С. 98–110.
- Шевченко В.П., Виноградова А.А., Луцицын А.П. и др.* Атмосферные аэрозоли как источник осадочного вещества и загрязнений в Северном Ледовитом океане // Система моря Лаптевых и прилегающих морей Арктики. Современное состояние и история развития. М.: Изд-во Московского ун-та, 2009. С. 150–172.
- Яценко И.Г.* Пространственное распределение парафинистых нефтей и особенности их физико-химических свойств // Вестник ЦКР Роснедра. 2011. № 1. С. 40–46.
- АМАР Assessment 2002: Heavy Metals in the Arctic. Oslo: Arctic Monitoring and Assessment programme (АМАР), 2005. 265 p.
- Andreassen K., Hubbard A., Winsborrow M. et al.* Massive blow-out craters formed by hydrate-controlled methane expulsion from the Arctic seafloor // Science. 2017. V. 356. Iss. 6341. P. 948–953.
- Bakke T., Breedveld G., Kællgvist T. et al.* Veileder for klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann — Revidering av klassifisering av metaller og organiske miljøgifter i vann og sedimenter // SFT Veiledning, 2007. 12 p. (in Norwegian).
- Chand S., Mienert J., Andreassen K. et al.* Gas hydrate stability zone modelling in areas of salt tectonics and pockmarks of the Barents Sea suggests an active hydrocarbon venting system // Marine and Petroleum Geology. 2008. V. 25. № 7. P. 625–636.
- Chand S., Thorsnes T., Rise L. et al.* Multiple episodes of fluid flow in the SW Barents Sea (Loppa High) evidenced by gas flares, pockmarks and gas hydrate accumulation // Earth and Planetary Science Letters. 2012. V. 331–332. P. 305–314.
- Pirli M., Schweitzer J., Ottemöller L. et al.* Preliminary Analysis of the 21 February 2008, Svalbard (Norway), Seismic Sequence // Seismological Research Letters. 2010. V. 81, № 1. P. 63–75.
- Reimann C., Åyräs M., Chekushin V. et al.* Environmental geochemical atlas of the Central Barents region. Trondheim, Norway: Grytting AS, 1998. 745 p.

ESTIMATION OF BACKGROUND VALUES OF THE Hg, Zn, Pb AND Cr CONTENT IN THE WATER MASSES OF THE BARENTS SEA

M.A. Novikov, D.M. Draganov

*Knipovich Polar Research Institute of Marine Fisheries and Oceanography (PINRO),
Murmansk, 183038; e-mail: mnovik@pinro.ru*

The long-term data was used to estimate background levels of the Hg, Zn, Pb and Cr content in the upper layers of the Barents Sea. The data from 655 stations collected by PINRO over the period 1999–2015 was processed. Methods of mathematical statistics, as well as methods of geospatial analysis were used to estimate the level of natural environmental background. The existing integrated approach was used to derive background values of the microelements content in the seawaters. Background values for Hg, Zn, Pb and Cr were determined for each of the four main water masses of the Barents Sea: Atlantic, Arctic and two coastal water masses (the Murmansk and the eastern). The paper presents maps of distribution of the studied trace metals showing their concentrations that exceed the background levels. The authors conclude that waters in coastal areas along the northern coast of the Kola Peninsula, the Central Trench area and others are technogenically polluted with heavy metals.

Keywords: Barents Sea, seawater, heavy metals, elemental composition, contamination.