

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ И ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД В ДОННЫХ ОСАДКАХ МЕЛКОВОДНЫХ БУХТ ЗАЛИВА ПЕТРА ВЕЛИКОГО

© 2023 г. А. А. Рюмина^а, *, П. Я. Тищенко^а, Е. М. Шкирникова^а

^аТихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
ул. Балтийская, 43, Владивосток, 690041 Россия

*e-mail: Ryumina.aa@poi.dvo.ru

Поступила в редакцию 05.08.2022 г.

После доработки 29.12.2022 г.

Принята к публикации 30.12.2022 г.

Основной особенностью лабильных тяжелых металлов является их высокая способность к биоаккумуляции и биоассимиляции в природных средах. При высоких концентрациях они вызывают токсический эффект на живые организмы. Особенно ярко такие процессы наблюдаются в прибрежных мелководных зонах морских акваторий, наиболее сильно подверженных антропогенному воздействию. В статье приводятся содержания тяжелых металлов, концентрации органического углерода и гранулометрический состав кернов донных осадков из трех мелководных бухт залива Петра Великого, две из которых (бухта Воевода и Новгородская) имеют значительные площади, покрытые морской травой *Zostera marina* L. (зостера морская – ЗМ). Данные вертикального распределения тяжелых металлов и органического углерода в изученных кернах показали, что наибольшие содержания Zn и Cu (до 204 и 91 мг/кг соответственно) наблюдались в образцах из бухты Воевода, а наибольшие концентрации Mn и Pb (до 344 и 45 мг/кг соответственно) – в бухте Новгородской, где произрастают луга морской травы ЗМ. Наибольшее содержание Cr, Ni и Co (до 69, 31 и 13 мг/кг соответственно) отмечено в заливе Угловой, где морские травы практически отсутствуют. Помимо этого в бухте Воевода обнаружена линейная зависимость между концентрацией Zn, Pb, Cu и Ni и содержанием органического углерода.

Ключевые слова: тяжелые металлы, органическое вещество, геохимия донных отложений, *Zostera marina* L., залив Петра Великого

DOI: 10.31857/S0016752523060080, EDN: DTBUZX

ВВЕДЕНИЕ

Современный интерес к тяжелым металлам (ТМ) в прибрежных акваториях Мирового океана обусловлен их важной ролью в биохимических (Chelomin et al., 1995) и геохимических процессах (Шулькин, 2004). Некоторые из ТМ (Fe, Mn, Zn, Cu, Co) входят в состав структурных элементов клеток и относятся к "биогенным микроэлементам" (Шулькин, 2004). Они оказывают влияние на первичную продукцию фитопланктона (Morel et al., 1991; Sunda, 2012). Особенность поведения ТМ в окружающей среде состоит в их способности к биоаккумуляции и при высоких концентрациях они вызывают токсический эффект на живые организмы (Ковековдова, 2011; Feng et al., 2020). По этой причине вводится понятие порогового уровня концентрации ТМ, при котором или ниже которого биологический эффект маловероятен (Шулькин, 2004). Прямые наблюдения концентраций ТМ в морских водах осложнены аналитическими проблемами, которые возникают из-за чрезвычайно низких фоновых концен-

траций этих элементов в морской воде (Wong et al., 1983). Поэтому рядом исследователей предложено проводить мониторинг экологического состояния морской среды, основываясь на способности ТМ накапливаться в живых организмах. В качестве индикаторов состояния загрязнения морской среды ТМ, как правило, используется их содержание в моллюсках (Goldberg, 1986; Христофорова и др., 1994; Шулькин, 2004), макроводорослях (Христофорова, 1989; Коженкова, 2000; Riosmena-Rodríguez et al., 2010; Чернова, Коженкова, 2016) и морских травах (Sanz-Lázaro et al., 2012; Richir et al., 2013; Христофорова и др., 2018), включая *Zostera marina* L. (зостера морская, ЗМ) (Brix, Lyngby, 1982; Lyngby, Brix, 1989; Шишлова, 2002; Чернова, 2012; Hosokawa et al., 2016; Arici, Bat, 2020). Одно из важных достоинств ЗМ в качестве интегрального индикатора состояния прибрежной экосистемы состоит в том, что она является ключевым элементом, оказывающим влияние на состояние многих живых организмов в воде, на границе вода-дно и в верхнем слое дон-

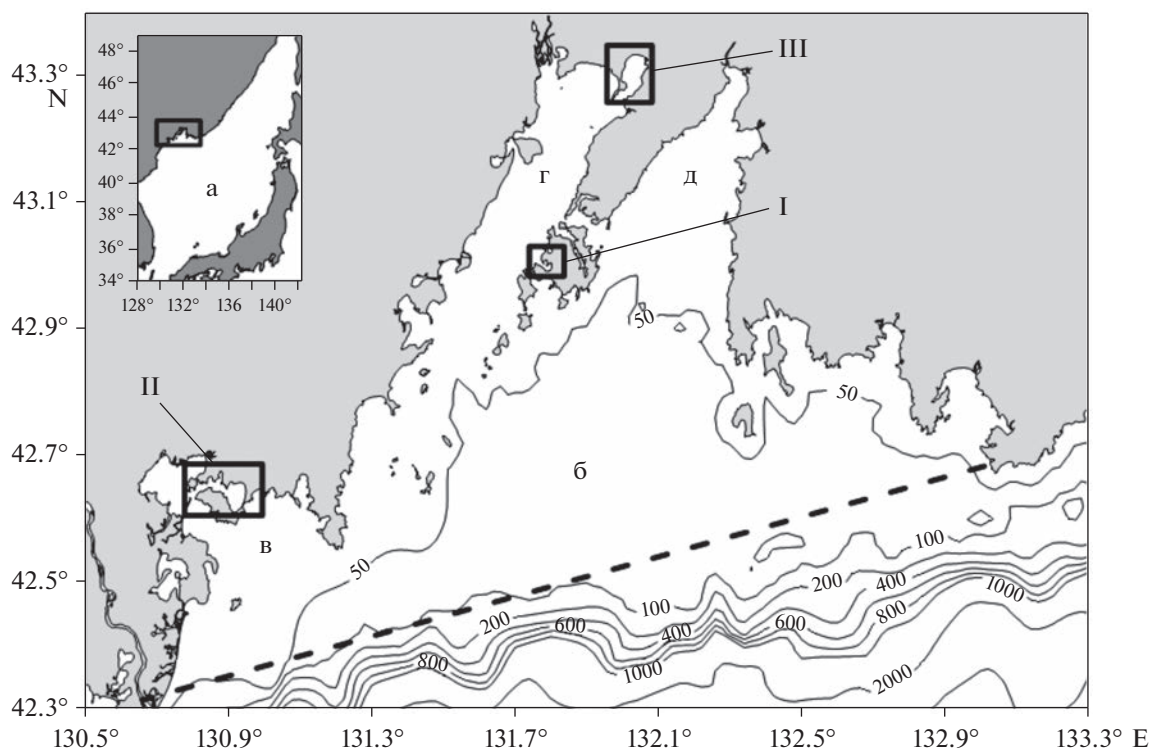


Рис. 1. Географическое положение изучаемого района: а — Японское море; б — залив Петра Великого; в — залив Посыета; г — Амурский залив; д — Уссурийский залив. I — бухта Воевода; II — бухта Новгородская; III — залив Угловой. Пунктирная линия указывает внешнюю границу залива.

ных отложений, что широко обсуждается в литературе (Larkum et al., 2006). Одной из важных особенностей ЗМ является ее чрезвычайно высокая продуктивность (McRoy, 1974; Бергер, 2011). Предыдущие исследования показали способность накапливать ТМ в листьях, стебле, корневище и корнях (Brix, Lyngby, 1982; Lyngby, Brix, 1989; Шишлова, 2002; Arici, Bat, 2020). Очевидно, что при столь высокой продукции и способности к биоаккумуляции ЗМ, следует ожидать накопление ТМ в донных осадках покрытых лугами ЗМ, поскольку опавшие листья будут обогащать донные осадки не только органическим углеродом, но и ТМ. Этой проблеме посвящена данная статья.

Целью данной работы является исследование вертикального распределения ТМ (Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, Co, Mn) и органического углерода в донных осадках трех мелководных бухт залива Петра Великого, две из которых (Воевода и Новгородская) имеют значительные площади, покрытые ЗМ, в третьей (залив Угловой) морские травы практически отсутствуют.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Бухта Воевода и залив Угловой являются мелководными бассейнами второго порядка Амурского залива, а бухта Новгородская — бассейн

второго порядка залива Посыета (рис. 1). Площадь исследуемых бассейнов равна 4, 31 и 42 км² для бухт Воевода, Новгородская и залива Угловой, соответственно. Глубины большей части акваторий бухт менее 5 м, а для залива Угловой максимальная глубина 3.6 м. Их географическое описание дано в Лоции (1996). Более подробное гидрологическое описание этих бассейнов можно найти в работах (Барабаншиков и др., 2018; Григорьева, 2012; Раков, 2010). Бухты Воевода и Новгородская частично покрыты лугами ЗМ. В заливе Угловой в 80-е годы прошлого века присутствовали луга ЗМ (Раков, 2010), в настоящее время они исчезли (Тищенко и др., 2021).

Для каждого из бассейнов, отбор донных осадков осуществляли прямоточной геологической трубкой (1 м) в двух местах — в зарослях травы и в ее отсутствии (для бухт). Точные координаты геохимических станций, дата отбора кернов, глубина места и длина керна приведены в табл. 1.

На всех станциях перед взятием керна проводили подводное фотографирование дна. После взятия керна, трубку с керном помещали в теплоизоляционный тубус и доставляли в лабораторию, где керн фотографировали. Каждый керн был разделен на 7–9 интервалов опробования по 5–13 см каждый и на 3 фракции в зависимости от размера частиц (меньше 0.2 мм, от 0.2 до 0.5 мм и

Таблица 1. Дата, координаты, длина керна – h , глубина места – H и наличие морской травы в местах отбора кернов

Бассейн	№ ст.	Дата	Широта	Долгота	h , см	H , м	Зостера
Воевода	1	16/09/2019	43.0072°	131.7858°	68	4.6	Да
Воевода	2	18/09/2019	42.9980°	131.7926°	73	5.5	Нет
Новгородская	3	30/09/2019	42.6355°	130.9222°	87	4.4	Да
Новгородская	4	25/09/2019	42.6554°	130.8721°	83	5.4	Нет
Угловой	5	07/10/2019	43.3124°	132.0150°	80	1.7	Нет
Угловой	6	09/10/2019	43.2437°	131.9775°	86	2.0	Нет

больше 0.5 мм). Разделение на гранулометрические фракции осуществлялось ситовым методом. Анализу подвергались две фракции: 1 – размер частиц меньше 0.2 мм, 2 – размер частиц от 0.2 до 0.5 мм.

Содержание ТМ (Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, Co, Mn) в пробах определялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии на аппарате AA-3600 (Shimadzu, Япония). Подготовку проб к атомно-абсорбционному определению элементов проводили в соответствии с методикой количественного химического анализа почв, донных отложений, осадков сточных вод и отходов (ПНД Ф 16.1:2.2:3.3.36-2002) методом кислотного разложения.

Органический углерод ($C_{орг}$) в твердой фазе осадков был измерен на анализаторе TOC-VCPN с приставкой для сжигания твердых проб SSM-5000A (Shimadzu, Япония). Калибровку прибора проводили с помощью стандартов СДО-3 “известковый ил”, ГСО 1758-80, точность оценивали из параллельных измерений, она составляла $\pm 3\%$ от измеряемой величины. Результат дан как процентное содержание углерода в сухом осадке.

Гранулометрический анализ выполнялся на лазерном анализаторе частиц Analysette 22 Nano-Tec (Fritsch, Германия). Пробы естественной влажности гомогенизировались. Для создания дисперсионной среды применяли поверхностно-активное вещество ПАВ-901 (Fritsch, Германия). Калибровка анализатора размера частиц осуществлялась с использованием сертифицированного стандарта F-500 (Fritsch, Германия). Гранулометрический анализ был выполнен в кернах каждого бассейна для поверхностного (0–9 см для залива Угловой, 0–10 см для бухты Воевода и Новгородской), среднего (36–45 см для залива Угловой, 21–30 см для бухты Воевода и 40–50 см для бухты Новгородской) и нижнего горизонтов (72–83 см для залива Угловой, 45–55 см для бухты Воевода и 80–92 см для бухты Новгородской).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для бухт Воевода и Новгородской были подняты керны темно-серого, почти черного цвета с харак-

терным запахом сероводорода. В заливе Угловой осадки были серого цвета, чрезвычайно тонкодисперсные и однородные. Гранулометрический анализ для поверхностного, среднего и нижнего горизонта кернов из исследуемых бухт показал (рис. 2), что гравийная фракция отсутствует во всех образцах. Псаммитовая фракция присутствует во всех образцах бухты Воевода (от 1.4 до 17.1%) и в поверхностном слое для бухты Новгородской (3.6%). Алевриты преобладают для бухты Воевода. В образцах из бухты Новгородской в поверхностном слое преобладает алевритовая фракция (74.0%), но с увеличением глубины керна начинает повышаться содержание пелитовой фракции. В образцах из залива Угловой преобладает пелитовая фракция (от 54.8 до 73.0%).

Основной материал по содержанию ТМ и органического углерода, полученный для фракций < 0.2 мм и $0.2 < 0.5$ мм приведен в табл. 4, в качестве приложения. Нами не были выполнены анализы на фульво – и гуминовые кислоты во фракциях донных осадков из-за нехватки материала. Такие анализы были выполнены для осадка в целом (Тищенко и др., 2022; Тищенко и др., 2022а) (рис. 3). Из рисунка видно, что донные осадки в бухтах содержат больше $C_{орг}$ и суммы фульвовых и гуминовых кислот в сравнении с заливом Угловой, хотя доля пелитовой фракции в осадках залива Угловой существенно выше (рис. 2). В соответствии с работой (Иванов и др., 2020) следовало бы ожидать более высоких значений $C_{орг}$ в осадках залива Угловой, поскольку осадки залива содержат высокую долю пелитовой фракции. Это кажущееся противоречие обусловлено тем, что основным источником $C_{орг}$ в донные осадки бухт является ЗМ. Более того, участки, покрытые лугами ЗМ, содержат более высокие концентрации $C_{орг}$ в сравнении с участками, на которых отсутствуют луга ЗМ. Суммарное содержание фульво – и гуминовых кислот составляет около 35% от общего содержания $C_{орг}$. Они играют важную роль в образовании органических комплексов и, соответственно, в миграции этих элементов в природных средах (Mantoura et al., 1978). Следует отметить, что для верхних горизонтов донных отложений бухты Вое-

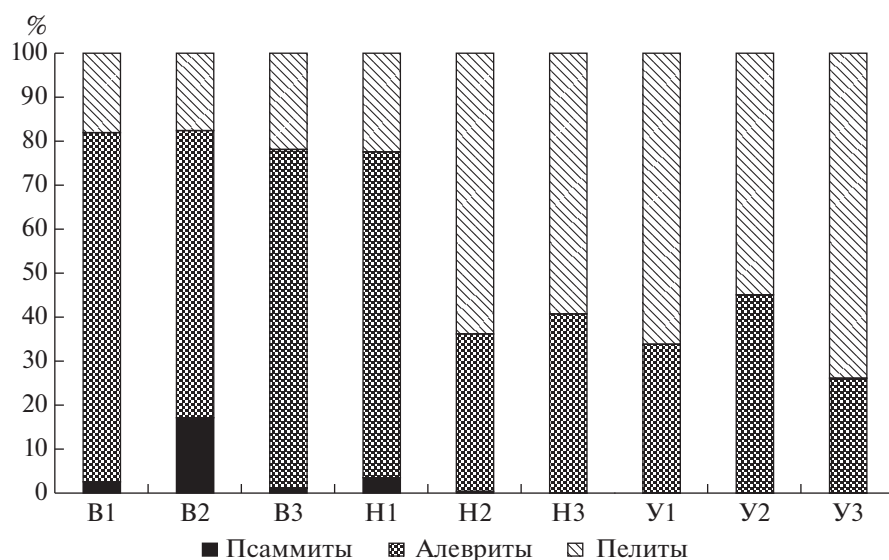


Рис. 2. Гранулометрический состав донных осадков. Поверхностный слой обозначен цифрой 1 для бухт Воевода (В), Новгородской (Н) и залива Угловой (У) соответственно. Средний горизонт в исследуемых ядрах обозначен цифрой 2, а нижний – цифрой 3.

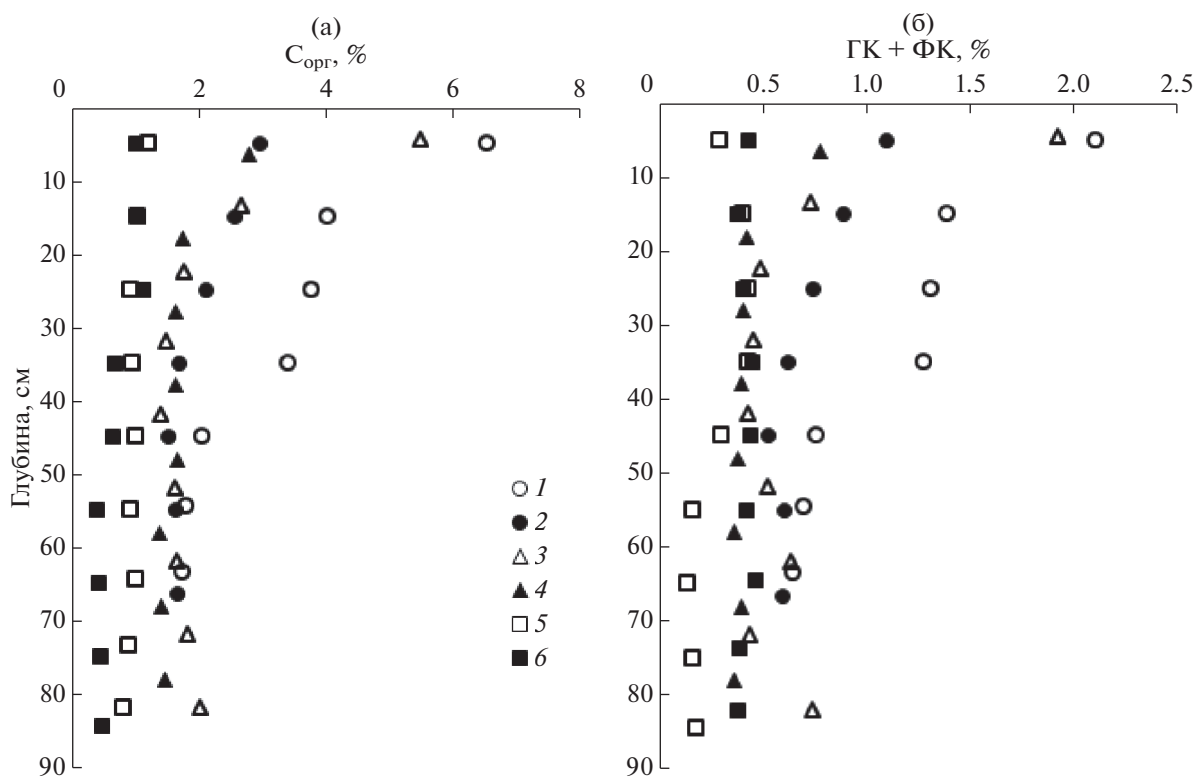


Рис. 3. Осредненные по гранулометрическому составу вертикальные профили: (а) органического углерода ($C_{орг}, \%$) и (б) суммы гуминовых и фульвовых кислот, как процентное содержание углерода в сухом осадке в бухтах Воевода (1, 2), Новгородская (3, 4), заливе Угловой (5, 6). Номера символов соответствуют номерам станций из табл. 1.

вода, в пределах 45 см, происходит трехкратное уменьшение $C_{орг}$ и содержания гуминовых и фульвовых кислот в осадке (рис. 3). Это уменьшение невозможно за счет анаэробного микробиологического разложения органического веще-

ства, а по всей видимости $C_{орг}$ употребляется в пищу бентосом или корнями ЗМ, что уже ранее отмечалось (Тищенко и др., 2020).

Вертикальное распределение цинка и марганца в донных осадках исследуемых бассейнов для

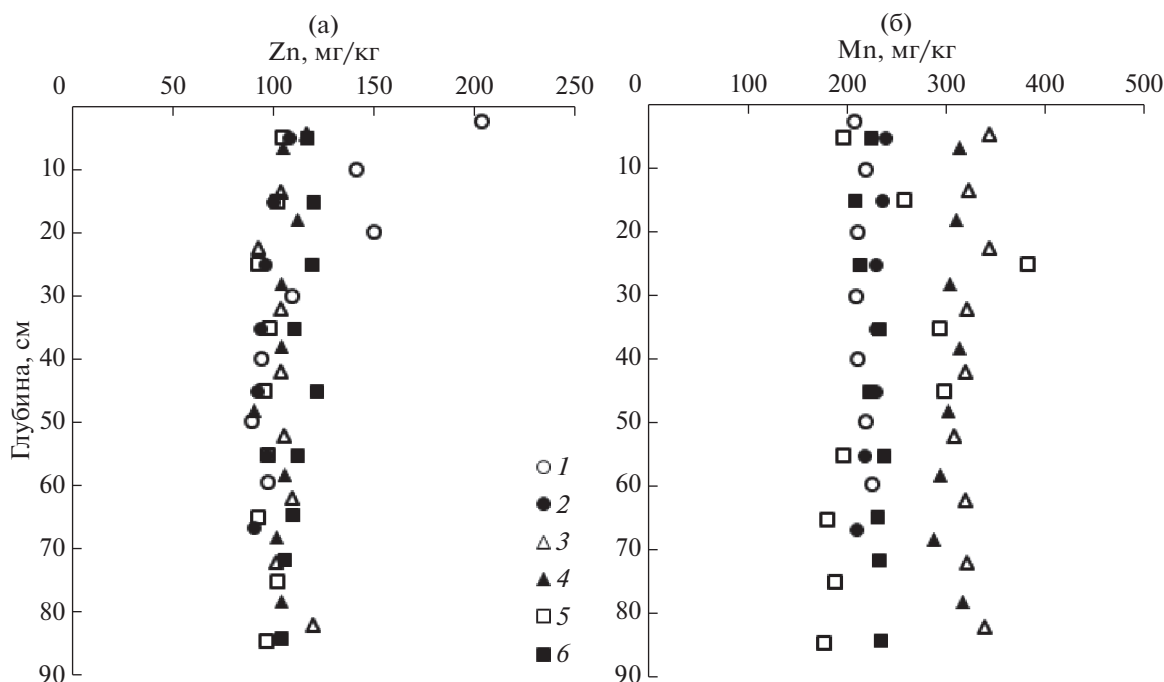


Рис. 4. Вертикальные профили содержания цинка (а) и марганца (б) в сухом осадке (мг/кг) в бухтах Воевода (1, 2), Новгородская (3, 4), заливе Угловой (5, 6). Номера символов соответствуют номерам станций табл. 1. Данные для фракции с размером частиц менее 0.2 мм.

фракции частиц менее 0.2 мм существенно отличается (рис. 4). Распределение марганца мало зависит от глубины осадка для бухты Воевода и Новгородской, но значительно отличается между этими бассейнами. Для ст. 5 залива Угловой зафиксировано сначала повышение содержания марганца, а затем его уменьшение с увеличением глубины осадка. Высокие концентрации характерны также для осадков бухты Новгородская. Следует отметить, что в листьях и корнях ЗМ, взятой из бухты Экспедиции, которая находится по соседству с бухтой Новгородской, также отмечались высокие концентрации марганца, в сравнении с другими бассейнами залива Петра Великого (Чернова, 2012). Из рис. 4 видно, что содержание цинка для всех бассейнов примерно одинаковое для глубины осадка более 50 см. Однако для верхнего слоя донных отложений бухты Воевода (ст. 1) концентрация цинка существенно выше, чем в остальных бассейнах. Профиль концентрации цинка в донных осадках бухты Воевода похож на вертикальное распределение $C_{орг}$. Для более детального рассмотрения данного явления были построены зависимости концентраций цинка и других металлов от $C_{орг}$ (рис. 5) для бухты Воевода.

Рис. 5 ясно демонстрирует общую тенденцию увеличения содержания ТМ с ростом $C_{орг}$ для донных осадков бухты Воевода, причем более мелкая фракция (меньше 0.2 мм), как правило,

содержит более высокие концентрации углерода и ТМ. Для этой тенденции есть исключение, которое отмечено в таблице приложения и не приведено на рис. 5, причину которого мы не знаем. На рисунке наблюдаются практически линейные зависимости Pb, Cu, Zn от $C_{орг}$, в отличие от Cr, Ni, Co. Этот результат согласуется с классификацией распределения ТМ в донных отложениях, приведенной в работе (Иванов и др., 2020). В соответствии с этой работой распределение ТМ в донных отложениях регламентировано формами их соединений с органической и неорганической матрицей. Первая группа ТМ (Zn, Cu, Pb) представлена элементами с высокими коэффициентами биологического накопления в гидробионтах, что обуславливает их поступление в донные отложения с детритом. Вторая группа состоит из рассеянных ТМ, поступающих в водные экосистемы с аллохтонным поверхностным стоком в составе высокодисперсных частиц взвесей (Cr, Ni, Co), а также такие типоморфные элементы, как железо и марганец (Иванов и др., 2020).

Для ТМ первой группы (Pb, Cu, Zn), а также Ni в донных осадках покрытых ЗМ обнаружена зависимость близкая к линейной, между концентрацией металлов и содержанием органического углерода (табл. 2). Эту корреляционную связь можно объяснить физиологическими особенностями ЗМ. В ее листьях синтезируется полисахарид — зостерин. Это вещество является природным ли-

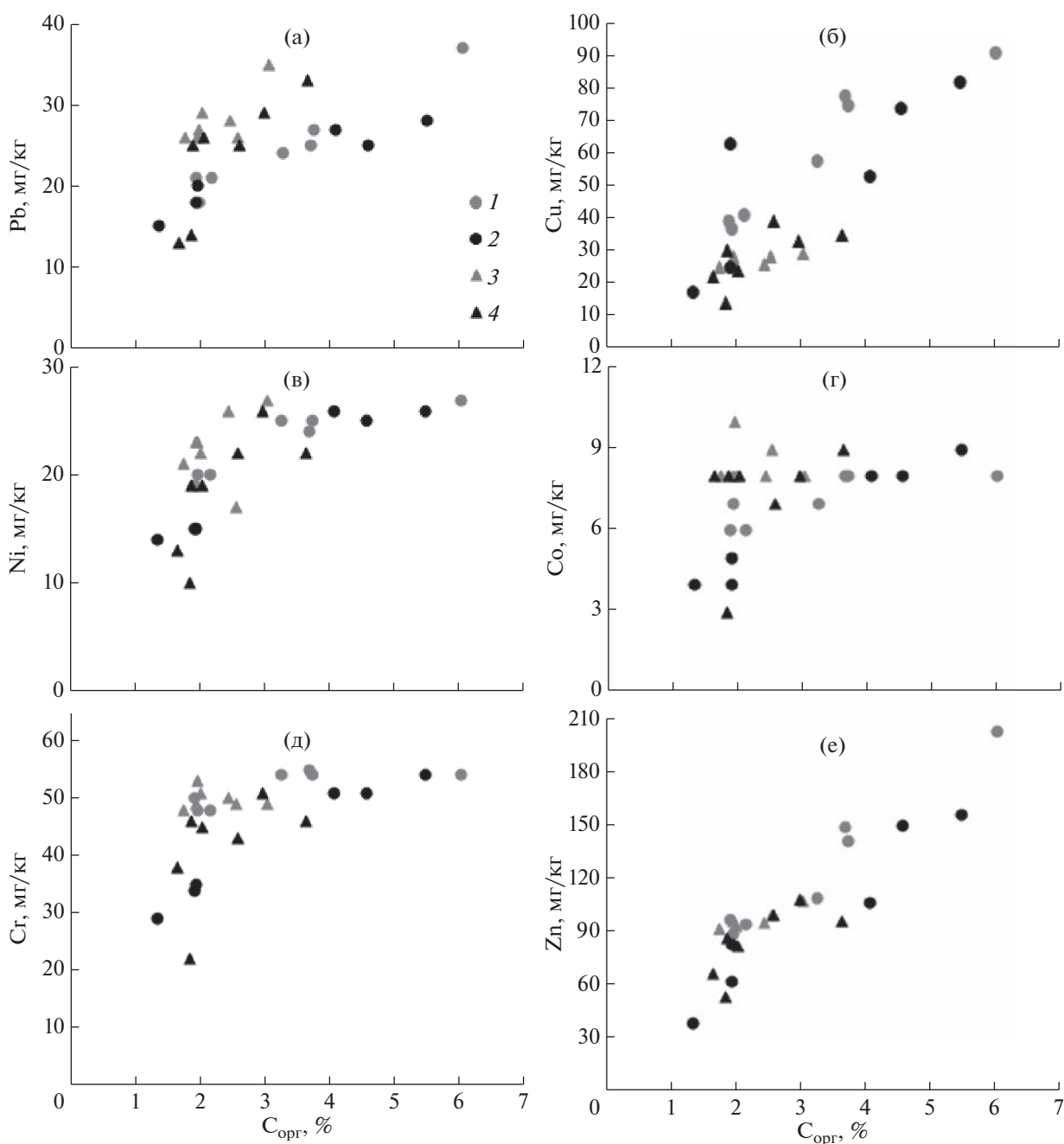


Рис. 5. Зависимость содержания ТМ в донных осадках бухты Воевода покрытых лугами ЗМ (1, 2) и в отсутствии травы (3, 4). Серые символы соответствуют фракции с размером частиц меньше 0.2 мм; черные символы соответствуют фракции с размером частиц от 0.2 до 0.5 мм.

гандом по отношению к ТМ (Macias-Zamora et al., 2008; Khozhaenko et al., 2015). При отмирании травы органокомплексы обогащают донные осадки ТМ и органическим углеродом (Hart, 1982).

Очевидно, что линейный характер зависимости между содержанием ТМ и $C_{\text{орг}}$ возникает при соблюдении ряда условий. Одно из условий состоит в том, что основным источником поступле-

ния органического углерода и ТМ в донные осадки является ЗМ. Другим условием является мобилизация органического углерода и ТМ из донных осадков, которая происходит в одинаковых пропорциях. В общем случае такая ситуация, по-видимому, реализуется редко в силу разных причин. Во-первых, с разной интенсивностью происходит накопление ТМ в корнях, корневищах, ли-

Таблица 2. Коэффициенты корреляции между концентрациями ТМ во фракции менее 0.2 мм и органическим углеродом в керне отобранном из бухты Воевода в месте произрастания ЗМ

B1	Pb	Cu	Zn	Ni	Co	Cr	Mn	C _{орг}
Pb	1							
Cu	0.90	1.00						
Zn	0.96	0.95	1.00					
Ni	0.85	0.92	0.84	1.00				
Co	0.67	0.89	0.79	0.84	1.00			
Cr	0.68	0.87	0.73	0.88	0.79	1.00		
Mn	−0.52	−0.53	−0.49	−0.63	−0.36	−0.42	1.00	
C _{орг}	0.98	0.94	0.98	0.91	0.78	0.74	−0.59	1.00

ствах и стеблях ЗМ, что отмечалось многими исследователями (Чернова, 2020; Шишлова, 2002; Brix, Lyngby, 2002). Поэтому вклад в поток органического углерода и ТМ разными компонентами ЗМ (листья, стебель, корневище, корень) будет разный для разного возраста ЗМ и разного сезона. Во-вторых, инфауна с разной степенью интенсивности мобилизует органический углерод и ТМ из донных осадков в собственную биомассу и осуществляет перенос микроэлементов из донных осадков в придонную воду посредством биотурбации/биоиррегаии (Schaller, 2014). Таким образом, сочетание особенностей накопления ТМ ЗМ с особенностями их мобилизации из донных осадков, в итоге будет приводить к разным зависимостям, представленным на рис. 5 и к разным коэффициентам корреляции (табл. 2).

Более сложный характер зависимостей концентраций ТМ Pb, Cu, Ni, Co, Cr, Zn от C_{орг} для фракции менее 0.2 мм наблюдается для трех исследуемых бассейнов (рис. 6). Содержание органического углерода в заливе Угловой находится в узких границах (1–2%). Накопление ТМ донными осадками залива осуществляется, по-видимому, через адсорбцию на взвеси, т.к. никакой зависимости от органического углерода для этого бассейна нет. На ст. 6 зафиксированы самые высокие концентрации никеля, кобальта, хрома (рис. 6в, 6г, 6д) и марганца на ст. 5 (рис. 4). По-видимому, в отношении этих металлов данный бассейн подвергается антропогенному загрязнению, что уже отмечалось ранее (Петухов и др., 2019).

Водообмен залива Угловой с Амурским заливом является чрезвычайно важным фактором самоочищения залива Угловой. Ограничения водообмена обусловленные строительством гидротехнических сооружений, установленных в 1982 (дюкер) и 2012 (низководный мост) годах могут быть причиной увеличения концентрации тяжелых метал-

лов в донных осадках залива. В работе (Вашенко и др., 2010), посвященной оценке уровня загрязнения донных осадков Амурского залива и их потенциальной токсичности, представлены данные по содержанию таких ТМ, как цинк, медь, никель, хром и свинец в поверхностном слое донных осадков залива Угловой в период с 1999–2005 г. (табл. 3).

Донные осадки в бухте Новгородской обогащены марганцем (рис. 2б) и свинцом (рис. 6а). В отличие от бухты Воевода, концентрации тяжелых металлов в донных осадках бухты Новгородской не проявляют заметной тенденции к росту с увеличением C_{орг}, даже для ст. 3, где присутствуют поля ЗМ. Очевидно, помимо ЗМ существуют дополнительные факторы, которые оказывают влияние на накопления микроэлементов в донных осадках. Одним из факторов может быть динамика вод, что отмечалось ранее (Чернова, 2012). Действительно, бухта Новгородская является более открытым бассейном по отношению к ветровому воздействию и, соответственно, характеризуется более интенсивной динамикой вод в сравнении с бухтой Воевода.

Для проверки высказанных предположений требуются дополнительные исследования содержания ТМ не только в донных осадках, но и в ЗМ.

Таблица 3. Средние значения концентраций ТМ (мг/кг) для залива Угловой по ранее опубликованным данным и данным, полученным в представленной работе для поверхностного горизонта донных осадков

Станция	Zn	Cu	Ni	Cr	Pb
Угловой (2005)	90.0	15.7	22.0	36.6	16.3
Ст. 5	105	30	19	49	28
Ст. 6	117	28	30	67	19

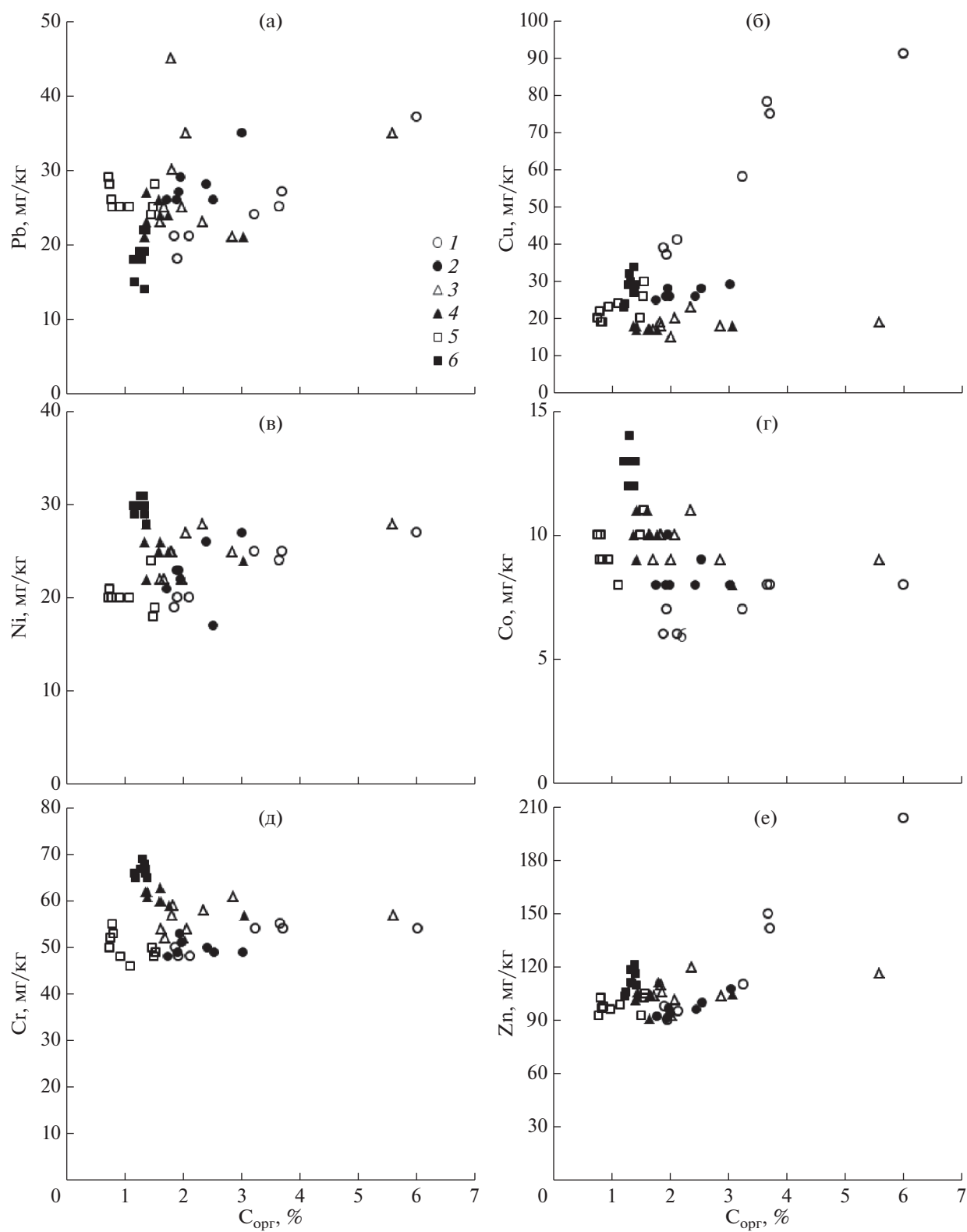


Рис. 6. Зависимости концентраций ТМ Pb, Cu, Ni, Co, Cr, Zn от C_{org} для фракции 0.2 мм в донных осадках бухт Воевода (1, 2), Новгородская (3, 4) и залива Угловой (5, 6).

Таблица 4. Содержание ТМ (мг/кг) и органического углерода (%) в донных осадках мелководных бухт залива Петра Великого

Интервал опробования, см	Pb	Cu	Ni	Co	Cr	Zn	Mn	C _{орг}	Pb	Cu	Ni	Co	Cr	Zn	Mn	C _{орг}
Фракция меньше 0.2 мм									Фракция от 0.2 до 0.5 мм							
Станция 1																
0–5	37	91	27	8	54	204	208	6.01	21	48	9	4	43	116	90	8.26
5–15	27	75	25	8	54	142	219	3.72	28	82	26	9	54	157	202	5.46
15–25	25	78	24	8	55	150	211	3.67	25	74	25	8	51	151	189	4.55
25–35	24	58	25	7	54	110	209	3.24	27	53	26	8	51	107	178	4.06
35–45	21	41	20	6	48	95	211	2.13	18	25	15	4	34	63	133	1.91
45–54.5	18	37	20	7	48	90	219	1.94	15	17	14	4	29	39	115	1.33
54.5–64.5	21	39	19	6	50	98	225	1.89	20	63	15	5	35	84	160	1.92
Станция 2																
0–10	35	29	27	8	49	108	238	3.03	33	35	22	9	46	97	215	3.62
10–20	26	28	17	9	49	100	235	2.54	29	33	26	8	51	109	226	2.96
20–30	28	26	26	8	50	96	229	2.43	25	39	22	7	43	100	206	2.57
30–40	29	26	22	8	51	94	229	1.99	26	24	19	8	45	83	207	2.02
40–50	26	25	21	8	48	92	228	1.74	25	30	19	8	46	87	206	1.85
50–60	27	28	23	10	53	97	218	1.95	13	22	13	8	38	67	191	1.65
60–73	26	26	23	8	49	91	210	1.92	14	14	10	3	22	54	145	1.83
Станция 3																
0–9	35	19	28	9	57	117	344	5.59	—	—	—	—	—	—	—	7.27
9–18	21	18	25	9	61	104	323	2.85	—	—	—	—	—	—	—	6.23
18–27	25	15	22	9	52	93	343	2.01	16	5	3	4	10	67	306	0.63
27–37	25	17	22	9	52	104	321	1.69	22	8	13	7	20	100	419	1.91
37–47	23	17	22	10	54	104	319	1.63	16	10	11	7	27	137	418	2.16
47–57	30	18	25	10	59	106	308	1.83	10	12	17	11	40	88	318	3.41
57–67	45	19	25	10	57	110	320	1.82	13	11	14	6	31	69	274	5.52
67–77	35	20	27	10	54	102	321	2.06	25	18	24	10	49	87	292	4.22
78–87	23	23	28	11	58	120	339	2.35	—	—	—	—	—	—	—	4.41
Станция 4																
0–13	21	18	24	8	57	105	313	3.05	26	15	15	7	32	87	288	6.03
13–23	24	17	25	10	59	112	309	1.76	23	16	18	8	45	119	335	2.44
23–33	26	17	25	11	60	104	303	1.60	25	8	11	4	17	80	331	5.63
33–43	24	17	26	10	60	104	312	1.64	41	5	5	4	13	58	238	8.68
43–53	26	17	25	10	63	91	302	1.62	22	5	7	3	8	74	318	—
53–63	27	18	28	9	61	106	293	1.40	20	9	8	4	14	88	383	3.73
63–73	21	18	26	10	62	102	287	1.37	41	9	8	5	23	104	386	—
73–83	23	17	22	11	62	104	316	1.40	26	9	8	4	15	103	448	2.53
Станция 5																
0–10	28	30	19	11	49	105	197	1.55	4	11	13	4	16	47	72	0.63
10–20	25	26	18	11	48	103	258	1.52	6	6	5	3	8	23	53	0.32
20–30	24	20	24	10	50	93	383	1.48	6	10	13	7	34	46	193	1.21
30–40	25	24	20	8	46	99	294	1.11	н/о	6	11	4	14	22	83	0.46
40–50	25	23	20	9	48	96	298	0.94	3	3	7	4	15	10	50	0.20
50–60	25	19	20	9	53	98	197	0.83	6	3	4	4	9	11	46	0.15
60–70	29	20	20	10	50	93	180	0.75	4	5	3	4	9	14	43	0.16
70–80	28	22	21	9	52	103	188	0.78	9	6	5	3	11	15	54	0.22
80–89	26	19	20	10	55	97	177	0.80	6	24	5	5	9	18	74	0.13
Станция 6																
0–10	19	28	30	13	67	117	224	1.37	2	13	11	7.4	16	35	120	0.7
10–20	14	27	29	13	66	120	208	1.36	0.2	6	7	6.6	9	19	100	0.71
20–30	19	29	30	12	67	119	213	1.28	4	6	6	6.5	16	30	110	0.53
30–40	18	30	30	13	69	111	232	1.31	15	26	19	9.3	44	60	180	—
40–50	22	34	31	12	68	122	222	1.35	—	—	—	—	—	—	—	0.73
50–60	19	32	31	14	67	112	236	1.29	8	21	10	7.7	25	30	140	0.74
60–69	22	29	28	13	65	110	231	1.39	22	26	27	12.3	56	103	220	1.97
65–78	15	24	29	13	65	106	232	1.20	7	18	6	6.1	22	31	120	0.47
79–89	18	23	30	13	66	104	234	1.18	15	11	14	8.4	21	60	140	1.27

Примечания. н/о — не обнаружено; знак “—” обозначает что было недостаточно материала для проведения анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Донные осадки в бухтах Воевода и Новгородская содержат больше $C_{орг}$ и суммы фульвовых и гуминовых кислот в сравнении с заливом Угловой, хотя доля пелитовой фракции в осадках залива Угловой существенно выше. Это кажущееся противоречие обусловлено тем, что основным источником $C_{орг}$ в донные осадки бухт является ЗМ. Более того, участки, покрытые лугами ЗМ, содержат более высокие концентрации $C_{орг}$, в сравнении с участками на которых отсутствуют луга ЗМ.

Наибольшее содержание цинка и меди наблюдалось в образцах из бухты Воевода, где произрастают луга морской травы ЗМ. Также в этой бухте наблюдаются практически линейные зависимости меди, цинка, свинца и никеля от органического углерода. Меди и цинк относятся к элементам с высокими коэффициентами биологического накопления в гидробионтах, что обуславливает их поступление в донные отложения с детритом. Эту корреляционную связь можно объяснить физиологическими особенностями ЗМ. В ее листьях синтезируется полисахарид — зостерин. Это вещество является природным лигандом по отношению к ТМ.

Наибольшее содержание хрома, никеля и кобальта отмечено на станциях в заливе Угловой. Эти металлы относятся к группе рассеянных ТМ, поступающих в водные экосистемы с аллохтонным поверхностным стоком в составе высокодисперсных частиц взвесей. Ограничения водообмена, обусловленные строительством гидротехнических сооружений, установленных в 1982 (дюкер) и 2012 (низководный мост) годах, могут быть причиной увеличения концентрации тяжелых металлов в донных осадках залива.

Наибольшие концентрации марганца и свинца обнаружены в бухте Новгородской. Распределение марганца по глубине осадка равномерно и не зависит от содержания органического углерода. Природа его происхождения требует дальнейших исследований.

Авторы благодарят ведущего инженера лаборатории гидрохимии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева Наталью Александровну Середу за всестороннюю поддержку и внушительную помощь в лабораторных исследованиях. Также авторы выражают благодарность научному редактору В.Ю. Русакову и рецензентам за помощь в правках и улучшении статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, № 20-05-00381-а и программы фундаментальных научных исследований, тема № 121-021500052-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Барабанщиков Ю.А., Тищенко П.Я., Семкин П.Ю., Михайлик Т.А., Косьяненко А.А. (2018) Условия образования лечебных грязей в бухте Воевода (Амурский залив, Японское море). *Известия ТИНРО*. **192**, 167-176.
- Бергер В.Я. (2011) О продукции зостеры *Zostera Marina Linnaeus*, 1753 в Белом море. *Биология моря*. **37**(5), 362-366.
- Вашенко М.А., Жадан П.М., Альмяшова Т.Н., Ковалева А.Л., Слинько Е.Н. (2010) Оценка уровня загрязнения донных осадков Амурского залива (Японского моря) и их потенциальной токсичности. *Биология моря*. **36**(5), 354-361.
- Григорьева Н.И. (2012) Залив Посыета: физико-географическая характеристика, климат, гидрологический режим. *Современное экологическое состояние залива Петра Великого Японского моря* (Под ред. Христофоровой Н.К.). Владивосток: Изд. дом ДВФУ, 31-61.
- Иванов Д.В., Валиев В.С., Зиганшин И.И., Шамаев Д.Е., Паймикина Э.Е., Марасов А.А., Маланин В.В., Хасанов Р.Р., Унковская М.А. (2020) Структурная взаимосвязь гранулометрического состава, содержания органического вещества и тяжелых металлов в донных отложениях. *Гидроэкология*. (2), 23-30.
- Ковековдова Л.Т., (2011) Микроэлементы в морских промысловых объектах Дальнего Востока России. Автореферат дис. ... докт. биол. наук. Владивосток: ТИНРО-Центр, 40 с.
- Коженкова С.И., (2000) Мониторинг состояния прибрежно-морских вод Приморья по содержанию тяжелых металлов в бурых водорослях: Автореферат дис. ... канд. биол. наук. Владивосток: ИБМ, 24 с.
- Лоция северо-западного берега Японского моря* (1996) СПб.: ГУНИО МО, 354 с.
- Петухов В.И., Петрова Е.А., Лосев О.В. (2019) Загрязнение вод залива Угловой тяжелыми металлами и нефтепродуктами в феврале 2010–2016 гг. *Водные ресурсы*. **46**(1), 102-113.
- Раков В.А. (2010) Распространение и экология устричных рифов северной части Амурского залива. *Экологический вестник*. (4), 21-30.
- Тищенко П.Я., Борисенко Г.В., Барабанщиков Ю.А., Павлова Г.Ю., Рюмина А.А., Сагалаев С.Г., Семкин П.Ю., Тищенко П.П., Уланова О.А., Швецова М.Г., Шкирникова Е.М. (2022) Оценка потоков биогенных веществ на границе раздела вода-дно в мелководных бассейнах залива Петра Великого (Японское море). *Геохимия*. 2022. **67**(9), 881-895.
- Tischenko P.Y., Borisenko G.V., Barabanshchikov Y.A., Pavlova G.Y., Ryumina A.A., Sagalaev S.G., Semkin P.Y., Tischenko P.P., Ulanova O.A., Shvetsova M.G., Shkirnikova E.M. (2022) Estimation of Nutrient Fluxes on the Interface Bottom Water–Sediments in Shallow Bights of the Peter the Great Bay, Sea of Japan. *Geochim. Int.* 2022. **60**(9), 891-904.
- Тищенко П.Я., Шкирникова Е.М., Горячев В.А., Рюмина А.А., Сагалаев С.Г., Тищенко П.П., Уланова О.А., Тибенко Е.Ю. (2022) Депонированный органический углерод мелководных бухт залива Петра Великого (Японское море). *Геохимия*. 2022а. **67**(10), 1004-1012.

- Tischenko P.Y., Shkirnikova E.M., Goryachev V.A., Ryumina A.A., Sagalaev S.G., Tischenko P.P., Ulanova O.A., Tibenko E.Y. (2022) Accumulated Organic Carbon in the Sediments of Shallow Bights of the Peter the Great Bay, Sea of Japan. *Geochem. Int.* 2022a. **60**(10), 1005–1013.
- Тищенко П.Я., Барабанщиков Ю.А., Павлова Г.Ю., Рюмина А.А., Сагалаев С.Г., Семкин П.Ю., Тищенко П.П., Уланова О.А., Швецова М.Г., Шкирникова Е.М., Тибенко Е.Ю. (2021) Гидрохимическое состояние залива Угловой (Амурский залив) в разные сезоны. *Известия ТИНРО*. **201**(1), 138–157.
- Тищенко П.Я., Ходоренко Н.Д., Барабанщиков Ю.А., Волкова Т.И., Марьяш А.А., Михайлик Т.А., Павлова Г.Ю., Сагалаев С.Г., Семкин П.Ю., Тищенко П.П., Швецова М.Г., Шкирникова Е.М. (2020) Диагенез органического вещества в осадках покрытых зарослями zostеры морской (*Zostera marina* L.). *Океанология*. **60**(3), 393–406.
- Христофорова Н.К., Емельянов А.А., Ефимов А.В. (2018) Биоиндикация загрязнения прибрежно-морских вод о. Русского (залив Петра Великого, Японское море) тяжелыми металлами. *Известия ТИНРО*. **192**, 157–166.
- Христофорова Н.К., Шулькин В.М., Кавун В.Я., Чернова Е.Н. (1994) Тяжелые металлы в промысловых и культивируемых моллюсках залива Петра Великого. Владивосток: Дальнаука, 296 с.
- Христофорова Н. К. (1989) *Биоиндикация и мониторинг загрязнения вод тяжелыми металлами*. Ленинград: Наука, 192 с.
- Шишлова М.А., (2002) Зостера морская (*Zostera marina* L.) как индикатор загрязнения среды тяжелыми металлами. Дис. ... канд. биол. наук. Владивосток: ИБМ, 145 с.
- Шулькин В.М. (2004) Металлы в экосистемах морских мелководий. Владивосток: Дальнаука, 278 с.
- Чернова Е.Н. (2012) Фоновые концентрации металлов в Зостере морской из залива Петра Великого и оценка его современного экологического состояния. *Современное экологическое состояние залива Петра Великого Японского моря* (Под ред. Христофоровой Н.К.). Владивосток: Изд. дом ДВФУ, 382–396.
- Чернова Е.Н., Коженкова С.И. (2016) Определение пороговых концентраций металлов в водорослях-индикаторах прибрежных вод северо-западной части Японского моря. *Океанология*. **56**(3), 393–402.
- Arici E., Bat L. (2020) Sediment-water interactions with eelgrass (*Zostera* spp.) from Sinop shores of the Black Sea. *Caspian J. Environ. Sci.* **18**(2), 123–130.
- Brix H., Lyngby J.E. (1982) The distribution of cadmium copper, lead and zinc in eelgrass (*Zostera marina* L.). *Sci. Total Envir.* **24**, 51–63.
- Chelomin V.P., Bobkova E.A., Lukyanova O.N., Chelmasova N.M. (1995) Cadmium-induced alterations in essential trace element homeostasis in the tissues of scallop *Mizuhopecten yessoensis*. *Camp. Biochem. Physiol.* **110C**(3), 329–335.
- Feng W., Wang Z., Xu H., Zhang D., Zhang H., Zhu W. (2020) Species-specific bioaccumulation of trace metals among fish species from Xincun Lagoon, South China Sea. *Sci. Rep.* **10** (21800).
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-77917-y>
- Goldberg E.D. (1986) The mussel watch concept. *Environ. Monit. Assess.* **7**, 91–103.
- Hart B.T. (1982) Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review. *Hydrobiologia*. **91**, 299–313.
- Hosokawa S., Konuma S., Nakamura Y. (2016) Accumulation of trace metal elements (Cu, Zn, Cd and Pb) in surface sediment via decomposed seagrass leaves: A mesocosm experiment using *Zostera marina* L. *PLoS ONE*. **11**(6),
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0157983>
- Khozhaenko E.V., Khotimchenko R.Y., Kovalev V.V., Khotimchenko M.Y., Podkorytova E.A. (2015) Metal Binding Activity of Pectin Isolated from Seagrass *Zostera marina* and Its Derivatives. *Rus. J. Mar. Biol.* **41**(6), 485–489.
- Lyngby J.E., Brix H. (1989) Heavy metals in eelgrass (*Zostera marina* L.) during growth and decomposition. *Hydrobiologia*. **176/177**, 189–196.
- Macias-Zamora J.V., Sanchez-Osorio J.L., Rios-Mendoza L.M., Ramirez-Alvarez N., Huerta-Diaz M.A., Lopez-Sanchez D. (2008) Trace metals in sediments and *Zostera marina* of San Ignacio and Ojo de Liebre Lagoons in the Central Pacific Coast of Baja California, Mexico. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **55**, 218–228.
- Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley J.P. (1978) The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine Coastal Mar. Sci.* **6**, 387–408.
- McRoy C.P. (1974) Seagrass productivity: carbon uptake experiments in eelgrass, *Zostera marina*. *Aquaculture*. **4**, 131–137.
- Morel F.M.M., Hudson R.J.M., Price N.M. (1991) Limitation of productivity by trace metals in the sea. *Limnol. Oceanogr.* **36**(8), 1742–1755.
- Riosmena-Rodríguez R., Talavera-Sáenz A., Acosta-Vargas B., Gardner S.C. (2010) Heavy metals dynamics in seaweeds and seagrasses in Bahía Magdalena, B.C.S., México. *J. Appl. Phycol.* **22**, 283–291.
- Sanz-Lázaro C., Malea P., Apostolaki E.T., Kalantzi I., Mar'in A., Karakassis I. (2012) The role of the seagrass *Posidonia oceanica* in the cycling of trace elements. *Biogeochemistry*. **9**, 2497–2507.
- Schaller J. (2014) Bioturbation/bioirrigation by *Chironomus plumosus* as main factor controlling elemental remobilization from aquatic sediments? *Chemosphere*. **107**, 336–343.
- Larkum A.W.D., Orth R.J., Duarte C.M. (2006) *Seagrasses: Biology, Ecology and Conservation*. Netherlands: Springer, 691 p.
- Sunda W.G. (2012) Feedback interactions between trace metal nutrients and phytoplankton in the ocean. *Frontiers in Microbiology*. **3**(204),
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00204>
- Richir J., N. Luy N., Lepoint G., Rozet E., Azcarate A.A., Gobert S. (2013) Experimental in situ exposure of the seagrass *Posidonia oceanica* (L.) Delile to 15 trace elements. *Aquat. Toxicol.* **140–141**, 157–173.
- Wong C.S., Boyle E., Bruland K.W., Burton J.D., Goldberg E.A. (1983) *Trace metals in sea water*. N.Y.: Plenum Press, 920 p.