

Особенности распределения содержания миграционных форм меди в воде по разрезу «Эстуарий реки Миус – Таганрогский залив Азовского моря»

Ю. А. Федоров, Д. Ф. Костенко , И. В. Доценко, В. И. Чепурная

Южный федеральный университет, Российская Федерация
(344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42)

Аннотация: Цель – исследование особенностей распределения валового содержания меди, а также растворенной и взвешенной её форм миграции в воде каскадной системы «река Миус – Миусский лиман – Таганрогский залив Азовского моря».

Материалы и методы. Проведен отбор проб воды реки Миус, Миусского лимана и Таганрогского залива с целью определения концентраций меди в нефилтрованных (валовое содержание) и фильтрованных (растворенная форма миграции) пробах с помощью стандартных методик и портативной аппаратуры. Выполнен математико-статистический анализ для оценки корреляционных связей между физико-химическими параметрами и содержанием различных форм меди в водных объектах.

Результаты и обсуждение. Произведено сопоставление средних концентраций меди в водах каскадной системы с её содержанием на глобальном и региональном уровнях. Экспериментальные данные показали превышение содержания растворенной формы миграции меди в воде по разрезу «река Миус – Таганрогский залив» по отношению к её глобальному фону. В связи с этим элемент признан приоритетным загрязняющим тяжелым металлом для бассейна Азовского моря. Преимущественной формой миграции меди оказалась взвешенная. Показано, что средние уровни удельной концентрации меди во взвеси воды в эстуарии реки Миус и Таганрогском заливе сходны с уровнями её валовой концентрации в прибрежных почвах, но существенно ниже, чем в атмосферной пыли и почвах города Ростова-на-Дону. Это указывает на ведущую роль атмосферных твердофазных выпадений в формировании уровней её удельных концентраций во взвешенной форме миграции.

Выводы. В пределах изученной каскадной системы расположены две барьерные зоны – зона смешения вод реки Миус с водами Миусского лимана и зона смешения вод лимана с водами Таганрогского залива. По разрезу «река – лиман – залив» валовое содержание меди и ее формы миграции испытывают симбатные флуктуации, обусловленные изменением физико-химических параметров и наличием «мутевых облаков», перемещающихся под действием ветра по акватории лимана.

Ключевые слова: эстуарий, река Миус, Миусский лиман, Таганрогский залив, вода, формы миграции меди, взвешенное вещество, pH, соленость.

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 19-05-50097 (проведение экспедиции, анализ и обработка проб) и РФФИ №19-05-00770 (выявление связи между содержанием железа и меди).

Для цитирования: Федоров Ю. А., Костенко Д. Ф., Доценко И. В., Чепурная В. И. Особенности распределения содержания миграционных форм меди в воде по разрезу «Эстуарий реки Миус – Таганрогский залив Азовского моря» // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: География. Геоэкология*, 2022, № 1, с. 36-49. DOI: <https://doi.org/10.17308/geo.2022.1/9084>

ВВЕДЕНИЕ

В природной обстановке медь широко встречается в самородном состоянии, а также в виде химических соединений – сульфидов, арсенидов,

хлоридов и карбонатов. Медь принадлежит к группе переходных металлов, определяющую широкую вариабельность физических, химических и биологических свойств этого химического элемента. Медь и её соединения используется в промыш-



ленности и сельском хозяйстве. Общее поступление в атмосферу составляет около 75 тыс. т/год, из них от 5 до 13 тыс. т осаждаются в океанах с атмосферными осадками и сухими выпадениями. Около 75% меди, поступающей в атмосферу, имеет антропогенное происхождение [8]. Динамика производства меди за последние два десятилетия в мире и РФ представлена на рис. 1. Анализ диаграммы показывает, что в мире, начиная с 2014 года наметился резкий спад её производства, в то время

как в 2018-2019 годах оно начало вновь расти. В РФ производство меди имело в целом положительный тренд. Физиологами принято относить медь, железо, марганец, а также цинк к эссенциальным элементам [1]. В то же время, экологи причисляют медь, не смотря на её важную биологическую роль в жизнедеятельности организмов, к тяжелым металлам (ТМ), поскольку при превышении ПДК в воде в растворенной форме миграции, она способна оказывать на гидробионты токсическое воздействие [8].

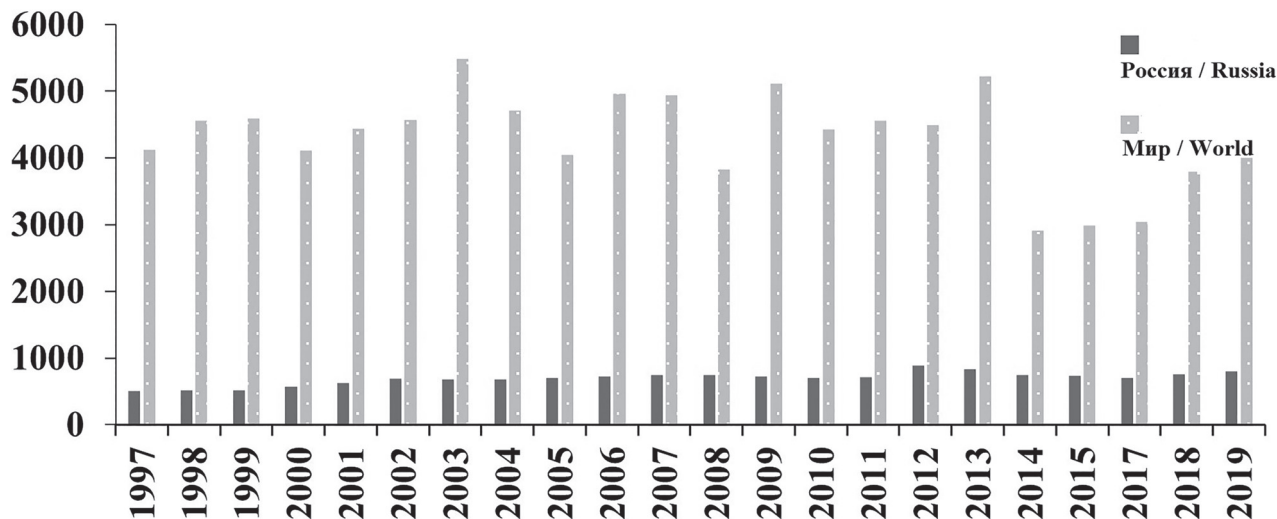


Рис. 1. Производство меди (т) в 1997-2019 годах (построено авторами по данным [25-31])
[Fig. 1. Copper production (tonnes) in 1997-2019 (drawn by the authors using data from [25-31])]

Миусский эстуарий, как и Азовское море с впадающими в него реками, принадлежит бассейну Атлантического океана. Поступление меди и других ТМ в акваторию водных объектов определяется речным стоком, атмосферным переносом с континента и размывом прибрежных пород, что формирует необходимость знания содержания данного элемента в этих средах [7].

Диапазон распределения глобальных фоновых содержаний растворенной формы меди в атмосферных осадках представлен в работе [10] и составлял 0,01-0,04 мкг/дм³. Содержание меди в пылевых выпадениях из атмосферы Ростовской области, принятые за природный региональный фон, изменялись в диапазоне 46-80 мкг/г с.м. Он был сильно превышен в пыли г. Ростова-на-Дону и составлял соответственно в зимнее и летнее время 80-397 и 100-500 мкг/г с.м. [11]. По обобщенным данным [8, 10] глобальные концентрации меди в донных осадках (верхний слой) и на континентальном шельфе Юго-Востока США и эстуария реки Святого Лаврентия достигают 30,0-100,0 и 2,0-

76,0 мкг/г. В донных осадках собственно Азовского моря и Таганрогского залива содержание меди изменяется в диапазоне 10,0-57,0 (в среднем 31,0) и 12,0-49,0 (в среднем 31,0) мкг/г с.м. Коренные породы ложа Азовского моря содержат медь в количестве 1,0-60,0 (в среднем 13,4) мкг/г с.м. [7]. Таким образом, среднее содержание меди в современных донных осадках, как и коренных породах бассейна Азовского моря, не превышает значения *Низкого Диапазона Воздействия*, равного по [24] 34 мкг/г с.м. Данные о глобальном фоновом содержании валовой и подвижной формы меди в почвах составляют соответственно 20-30 и 2-6 мкг/г с.м. [9], в то время как ПДК валовой меди для почв равна 55,0 мкг/г с.м. По сведениям [7], валовое содержание меди в верхнем слое почв, прилегающих к юго-восточному району Таганрогского залива и дельте Дона, изменяется от 16,8 до 50,53 (в среднем 30,0 мкг/г с.м.) [7]. Безуглова О. С. и др. [2] установили варьирование содержания валовой меди на северном побережье Таганрогского залива в диапазоне 10,0-55,0 мкг/г с.м. Они показали, что

среднее содержание валовой меди в черноземах обыкновенных карбонатных равно 30,0 мкг/г с.м. Его можно принять за природно-антропогенный фон для почв Ростовской области. На урбанизированных территориях в районе г. Ростова-на-Дону и Азова обнаружены очаги повышенных концентраций меди в почвах – от 55 до 100 мкг/г с.м. В работе [11] этими же авторами были обнаружены еще более высокие локации содержания меди в верхнем горизонте почв города – до 5000 мкг/г с.м. Это указывает на высокую вероятность влияния на водные экосистемы ветрового массопереноса загрязненных медью макро- и микрочастиц, образовавшихся в результате ветровой и водной эрозии верхнего слоя почв.

Мероприятия, связанные с разработкой месторождений полезных ископаемых, их переработкой или функционированием крупных агломераций приводят также к загрязнению окружающей среды. В бассейне реки Дон уже более столетия существует мощный очаг техногенного влияния, связанный с добычей углей Донецкого бассейна. Это привело к росту содержания сульфатных и хлоридных ионов, некоторых ТМ, изменению химического класса и типа поверхностных и подземных вод, а также снижению значений рН [15, 16].

В настоящее время научным сообществом и представителями СМИ ведется дискуссия относительно целесообразности эксплуатации медно-никелевых Еланского и Ёлкинского месторождений в Новохопёрском районе Воронежской области. По мнению группы авторов [3], именно при разработке данной никеленосной провинции имеется высокая вероятность загрязнения соединениями меди и никеля поверхностных и подземных вод, участвующих в формировании стока среднего течения реки Дон.

Другой межрегиональной проблемой может оказаться образование и массоперенос кислых осадков, которые образуются при переработке медно-никелевого концентрата [15]. Представленные в статье сведения по содержанию меди в воде Миусского эстуария и Таганрогского залива, будут иметь интерес для выявления современного природно-антропогенного фона элемента в водных объектах бассейна реки Дон и прогноза его изменений во времени и пространстве. По мнению [23], повышенные концентрации меди в педосфере региона оказывают влияние на снижение активности почвенных ферментов и разнообразие микроорганизмов в почвах. Это представляет опасность и для находящихся в придонных

слоях воды и донных осадках гидробионтов, куда загрязненные медью почвенные частицы, поступают вследствие ветровой и водной эрозии.

ОБЪЕКТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Водная система «река Миус – Миусский лиман – Таганрогский залив» расположена в пределах правобережной части Причерноморской низменности, выделяемой в качестве самостоятельного геоморфологического района – Приазовской равнины [2]. Река Миус – это трансграничный водоток, протекающий по территории Украины (верхняя часть среднего течения) и России. Русло р. Миус представляет собой каскадную систему с небольшими водохранилищами и искусственными рыбопродуктивными прудами. Река в пределах РФ неглубоко врезана в берега с луговой растительностью и кустарником. Русло реки извилистое, шириной 15-25 м (в низовье – до 45 м). Глубина русла на плёсах до 6 м, на перекатах – до 0,5 м. Уклон реки 1,1 м/км, обуславливающий ее медленное течение. Воды реки Миус поступают в Миусский лиман, где происходит трансформация речных вод, с последующим смешением с водами Таганрогского залива. Миусский лиман в настоящее время зарегулирован и в связи с этим относится к искусственному водоему. Во время отбора проб наблюдалась ветровая активность. Дул умеренный ветер, сила по шкале Бофорта составила 4 балла (5,5-7,9 м/сек) [17, 18]. В период наблюдений в августе 2020 года отбор проб воды производился на 9 станциях в трехкратной повторности в реке Миус, Миусском лимане и Таганрогском заливе (табл. 1, рис. 2) с целью определения концентраций меди в нефилтрованных (валовое содержание) и фильтрованных (растворенная форма миграции) пробах. Кроме этого были исследованы питающие Миусский лиман грунтовые воды (глубина от поверхности земли до уровня воды 11 м). В пробах воды, наряду с содержанием меди, определены температура, значения рН и минерализация.

Отбор, транспортировка, хранение проб и последующее определение в них перечисленных показателей проведены по общепринятым в системе Росгидромета стандартным методикам [12, 13]. Значения рН и температура измерены портативным иономером «Экотест-2000» сразу после отбора проб. Фильтрация проб воды через предварительно очищенные и взвешенные мембранные фильтры «Владипор» типа МФАС-ВА с размером



Рис. 2. Карта-схема района исследования реки Миус, Миусского лимана (Миусского водохранилища) и Таганрогского залива [17]

[Fig. 2. Schematic map of the Mius River, the Miusky Liman (the Mius Reservoir) and the Taganrog Bay [17]]

пор 0,45 мкм (450 нм) проведено с помощью портативной фильтровальной установки также сразу же после отбора проб. После чего фильтрат, а также нефилтрованные пробы в соответствии с методикой [12] подкисляли концентрированной азотной кислотой до $\text{pH} < 2$. Количественное определение в пробах валовой (в не фильтрованной пробе) и растворенной меди (в фильтрованной пробе) выполнено в Гидрохимическом институте Росгидромета методом атомно-абсорбционного анализа с прямой электротермической атомизацией проб по методике [12]. Погрешность определения меди в пробах воды не превышала 10-15 %. По разности содержаний валовой меди и её растворенной формы рассчитано содержание элемента во взвеси (объемная концентрация). Под растворенной формой миграции понимается сумма истинно растворенной меди и меди, находящейся в воде в коллоидном состоянии. Под взвешенной формой миграции меди подразумевается её содержание во взвешенных органических и минеральных частицах размером более 0,45 мкм. Взвешенная форма миграции меди может быть выражена в мкг/дм^3 или в мкг/г с.м. (удельная концентрация). Методика расчета приведена в работе [7]. Это необходимо для сравнения содержания меди во взвеси с его валовым содержанием в почвах и породах ложа.

При помощи программы Microsoft Excel была произведена математико-статистическая обработка данных, а именно рассчитаны коэффициенты корреляции Пирсона (r) с последующим построением корреляционной матрицы между физико-химическими параметрами и содержанием различных форм рассматриваемых элементов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Во время экспедиционных работ температура воды была минимальной на станции (ст. № 1 (устье р. Миус), затем при продвижении по лиману она повысилась до максимального значения (ст. № 4) и снизилась в Таганрогском заливе (табл. 1). Соленость воды по направлению нижнего бьефа Миусского лимана стабильно увеличивалась, а в районе смешения с водами Таганрогского залива снизилась (табл. 1). Между станциями 5 и 6 происходит резкое изменение значений pH и солености. Под влиянием смешения с водами Таганрогского залива соленость возросла, а величина водородного показателя снизилась (рис. 3).

В воде нижнего течения р. Миус (ст. № 1) концентрации валовой меди ($\text{Cu}_{\text{вал.}}$) и меди растворенной ($\text{Cu}_{\text{раств.}}$) изменялись в диапазоне от 2,4 до 2,9 мкг/дм^3 (в среднем 2,7 мкг/дм^3) и от 1,35 до 1,45 мкг/дм^3 (в среднем 1,4 мкг/дм^3), соответственно (рис. 4).

Таблица 1

Содержание различных форм меди в воде по континuumу «река Миус – Миусский лиман – Таганрогский залив»
 [Table 1. The content of various forms of Cu in the water of the mixing zone "Mius river – Mius estuary – Taganrog Bay"]

Водный объект / Water body	Местоположение станций отбора проб / Location of sampling stations	Координаты, с.ш./в.д. / Coordinates, n.l./e.l.	T, °C / pH	Минерализация г/дм ³ / Mineralization Соленость, ‰ / Salinity, ‰	Cu _{вал.} ² / МКГ/дм ³ / Cu _{gross} ² / mg/dm ³	Cu _{раств.} ² / МКГ/дм ³ / Cu _{soluble} ² / mg/dm ³	Cu _{раств.} ² / в % от Cu _{вал.} ² / Cu _{soluble} ² / at % of Cu _{gross} ²	Cu _{вал.} ² / МКГ/дм ³ / Cu _{gross} ² / mg/dm ³	Удельное содержание Cu _{вал.} ² , мкг/г сух. массы / Specific proportion, mg/g of dry matter
Река Миус, ширина русла 25–30 метров	Станция 1 село Покровское, в 30 м от моста, левый берег, в 3,5 м от берега, глубина – 0,5 м	47°24.921' 38°53.385'	18 8,16	2,364	2,4-2,9 2,7 (3)	1,35-1,45 1,4 (3)	50-56 53 (3)	1,05-1,45 1,3 (3)	25,0
	Станция 2 село Николаевское, левый берег, в 2,5 м от берега, глубина 0,6 м	38°51.178' 38°51.178'	22 8,26	2,200	4,2-4,8 4,5 (3)	2,2-2,7 2,4 (3)	52-56 54 (3)	2,0-0,21 2,1 (3)	40,6
	Станция 3 село Золотарево, в 20 м от берега, глубина 0,6 м	47°16.359' 38°47.423'	22 8,56	3,43	5,3-6,6 5,95 (3)	2,3-3,3 2,8 (3)	43-50 46,5 (3)	3,0-3,3 3,15 (3)	60,9
	Станция 4 хутор Калинин, спуск по ул. Набережная, в 20 м от берега, глубина 0,6 м	47°15.627' 38°39.002'	25 8,57	3,65	2,3-4,9 3,6 (3)	1,1-1,9 1,5 (3)	48-38 43(3)	1,2-3,0 2,1 (3)	40,6
	Станция 5 хутор Ломакин, в 15 м от берега, глубина 0,6 м	47°11.924' 38°30.985'	23 8,67	4,23	5,5-7,9 6,7 (3)	1,2-2,4 1,8 (3)	18-34 21 (3)	4,3-5,5 4,9 (3)	94,8
Миусский лиман, верхний бьеф Миусского водохранилища, выше плотины	Станция 6 село Натальевка, в 25 м от берега, глубина 0,6 м	47°09.555' 38°27.929'	22,5 8,33	9,48	6,1-9,0 7,55 (3)	2,4-3,4 2,9 (3)	38-39 38,5 (3)	3,7-5,6 4,65 (3)	90,0
	Станция 7 База отдыха Рожок, в 20 м от берега, глубина 0,6 м	47°08.770' 38°25.549'	22 8,43	8,66	5,8-6,7 6,25 (3)	2,1-3,1 2,6 (3)	36-52 41 (3)	3,7-3,6 3,65 (3)	70,6
Таганрогский залив	Станция 8 В 100 м от станции 7, в 25 м от берега, глубина 0,6 м	47°08.701' 38°25.456'	22 8,40	8,66	4,4-4,6 4,5 (3)	2,3-2,1 2,2 (3)	46-52 49 (3)	2,1-2,5 2,3 (3)	44,5
	Станция 9 Общественный колодез, пос. Грузиновка, ул. Набережная, глубина до поверхности воды 11 м	47°16.171' 38°42.756'	8 7,68	2,690	0,08 (1)	0,05 (1)	62,5 (1)	0,03 (1)	-

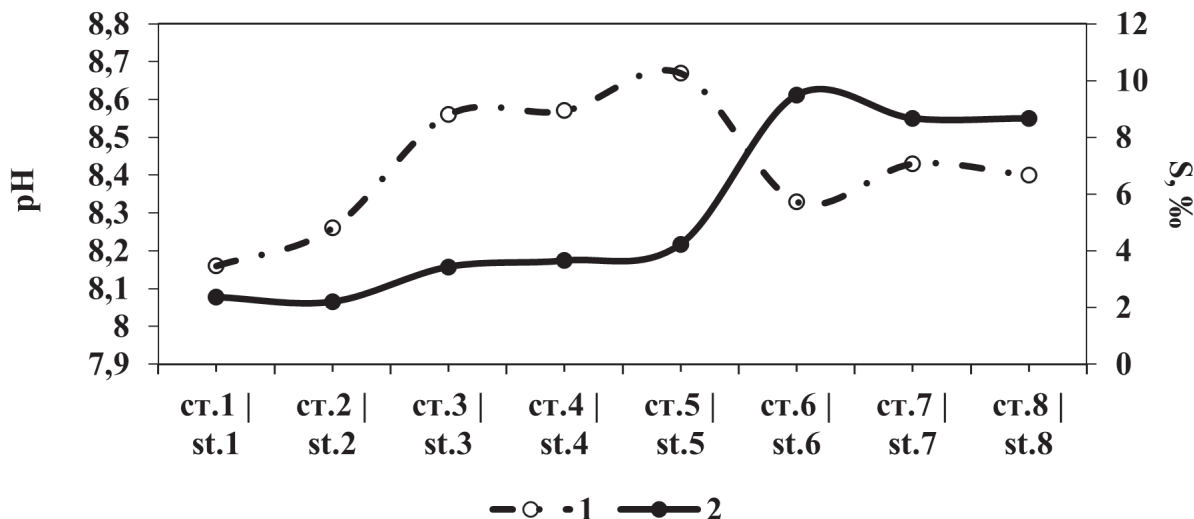


Рис. 3. Минерализация вод и водородный показатель системы «река Миус – Миусский лиман – Таганрогский залив»: 1 – значение pH; 2 – минерализация (соленость) [Fig.3. Water mineralization and pH of the system "the Mius River – the Miussky Liman – the Taganrog Bay": 1 - pH value; 2 - mineralization (salinity)]

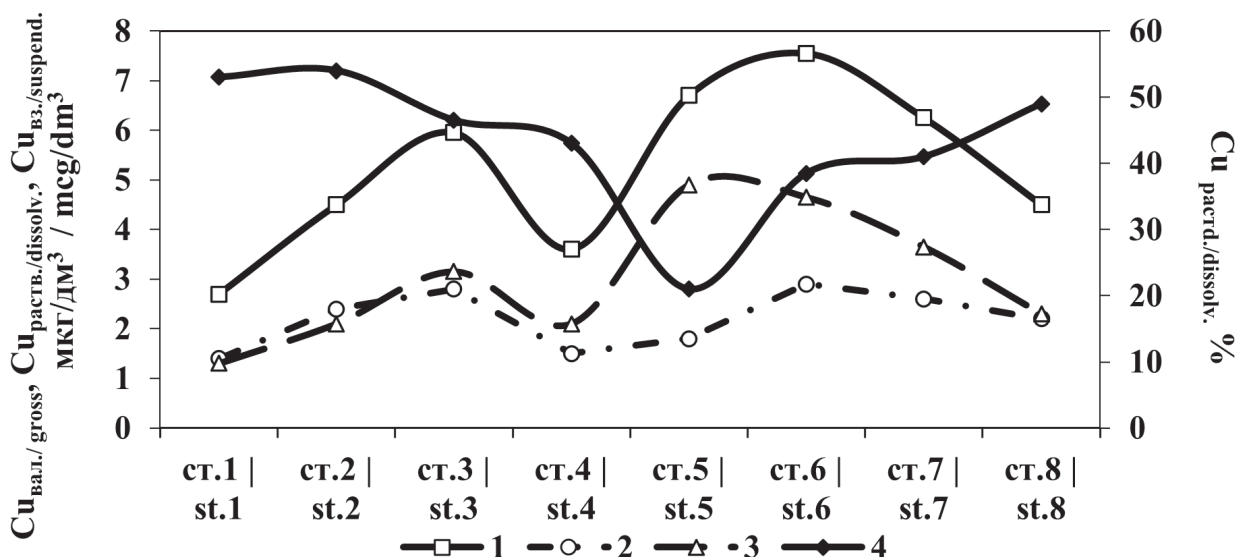


Рис. 4. Распределение средних концентраций миграционных форм меди, а также процентного содержания её растворенной формы в воде системы «река Миус – Миусский лиман – Таганрогский залив»: 1 – валовая концентрация меди, 2 – концентрация растворенной формы меди, 3 – концентрация взвешенной формы меди, 4 – доля растворенной формы меди в % от её валового содержания [Fig.4. Distribution of average concentrations of copper migration forms, as well as the dissolved form percentage in the river system's water "the Mius River – the Miussky Liman – the Taganrog Bay": 1 – the gross copper concentration, 2 – the copper dissolved form concentration, 3 – the copper suspended form concentration, 4 – the proportion of the copper dissolved form in % of its gross content]

На станции № 2 концентрации $Cu_{\text{вал.}}$ и $Cu_{\text{раств.}}$ увеличивались (в среднем в 2 раза) и варьировали в пределах от 4,2 до 4,8 мг/дм³ (в среднем 4,5 мг/дм³) и от 2,2 до 2,7 мг/дм³ (в среднем 2,4 мг/дм³). При переходе к Миусскому лиману (верхний бьеф) концентрации

$Cu_{\text{вал.}}$ изменялись от 2,3 до 7,9 мг/дм³ (в среднем 5,4 мг/дм³, максимальные значения приурочены к станции № 5), а концентрации $Cu_{\text{раств.}}$ варьировали от 1,1 до 1,3 мг/дм³ (в среднем 2,03 мг/дм³). По всему профилю на станции №6 концентрации $Cu_{\text{вал.}}$ и $Cu_{\text{раств.}}$ достигали наибольших значений

и изменялись от 6,1 до 9,0 мкг/дм³ (в среднем 7,55 мкг/дм³) и от 2,4 до 3,4 мкг/дм³ (в среднем 2,9 мкг/дм³). В водах Таганрогского залива диапазон концентрации для $Cu_{вал.}$ составил 4,4-6,7 мг/дм³ (в среднем 6,5 мкг/дм³), а для $Cu_{раств.}$ – 2,1-3,1 мкг/дм³ (в среднем 2,4 мкг/дм³). Полученные экспериментальные данные, в сравнении с результатами других исследователей [8, 10], несколько превысили значения по глобальному фону содержания меди в растворенной форме (0,5-1,0 мкг/дм³). В океанических водах [22] содержание $Cu_{раств.}$ составило 3,0 мкг/дм³ (форма нахождения Cu^{2+} , $CuSO_4$), тогда как в собственно Азовском море, Таганрогском заливе и устьевой области реки Дон диапазон содержания Cu в период с 1986 по 2006 годы выглядел так: <1,0-38,0; <1,0-88,0; 1,0-14,0 мкг/дм³, что позволяет нам отнести этот металл к приоритетным загрязняющим ТМ для исследуемого бассейна [6, 7]. Несмотря на это, в период с 1986 г. по 2017 годы в целом в воде Азовского моря для концентрации рас-

творенной формы меди в Азовском море наметился отчетливый тренд к её снижению во времени [5].

Количество $Cu_{взв.}$ изменялось в пределах от 1,05 до 2,1 мкг/дм³ (в среднем 1,7 мкг/дм³) в реке Миус, в Миусском лимане – от 1,2 до 5,6 мкг/дм³ (в среднем 3,7 мкг/дм³) и в Таганрогском заливе – от 2,1 до 3,7 мкг/дм³ (в среднем 2,9 мкг/дм³). Процентное содержание растворенной формы меди от валового содержания в реке Миус варьировало от 50 до 56 % (в среднем – 53 %), в Миусском лимане – от 18 до 50 % (в среднем – 37,2 %) и в Таганрогском заливе от 36 до 52 % (в среднем – 45 %). Как видно из этих расчетов, более высокая доля содержания $Cu_{раств.}$ от валовой формы характерна для реки Миус (ст. № 1, 2).

По континууму «река Миус – Миусский лиман – Таганрогский залив Азовского моря» проведена оценка тесноты связи между физико-химическими параметрами и содержанием различных форм миграции меди (табл. 2).

Таблица 2

Матрица парного корреляционного анализа между физико-химическими показателями и содержанием различных форм миграции меди
 [Table 2. Matrix of paired correlation analysis between physico-chemical indicators and the various copper migration forms content]

Параметры / Parameters	S, %	pH	T, °C	$Cu_{вал.}$, мкг/дм ³ / Cu_{gross} , mg/dm ³	$Cu_{раств.}$, мкг/дм ³ / $Cu_{soluble}$, mg/dm ³	$Cu_{раств.}$, в % от $Cu_{вал.}$ / $Cu_{soluble}$, at % of Cu_{gross}	$Cu_{взв.}$, мкг/дм ³ / $Cu_{suspended}$, mg/dm ³	$Cu_{взв.}$, мкг/г с.м. / $Cu_{suspended}$, mg/g of dry matter
S, %	1,0	0,19	0,18	0,56	0,52	-0,23	0,49	0,49
pH	0,19	1,0	0,70	0,41	-0,01	-0,70	0,52	0,52
T, °C	0,18	0,70	1,0	0,35	0,13	-0,45	0,38	0,39
$Cu_{вал.}$, мкг/дм ³	0,56	0,409	0,35	1,0	0,73	-0,65	0,90	0,95
$Cu_{раств.}$, мкг/дм ³	0,52	-0,006	0,13	0,73	1,0	0,03	0,48	0,48
$Cu_{раств.}$, в % от $Cu_{вал.}$	-0,23	-0,70	-0,45	-0,65	0,03	1,0	-0,80	-0,84
$Cu_{взв.}$, мкг/дм ³	0,49	0,52	0,38	0,90	0,48	-0,80	1,0	0,90
$Cu_{взв.}$, мкг/г с.м.	0,49	0,52	0,39	0,95	0,48	-0,84	0,90	1,0

Умеренные прямые положительные связи характерны для солёности (S, %), pH и T, °C в паре с $Cu_{вал.}$ ($r = 0,56$; 0,409 и 0,35 соответственно), $Cu_{взв.}$ ($r = 0,49$; 0,52 и 0,38) и удельным содержанием $Cu_{взв.}$ ($r = 0,49$; 0,52 и 0,39). Для пары $Cu_{раств.}$ – S обнаружена также положительная умеренная связь (0,52), но при рассмотрении данной формы миграции с показателями pH таковая отсутствует,

а с температурой корреляционная зависимость характеризуется как прямая слабая (0,13). Обратный характер регрессионной модели встречается для пар $Cu_{раств.}$, в % от $Cu_{вал.}$ – S, pH и T. В первом случае связь обратная слабая (-0,23), во втором – обратная высокая (-0,70) и в третьем – обратная умеренная (-0,45). Установленные связи могут быть обусловлены повышением щёлочности среды и

температуры в верхнем бьефе Миусского лимана, что в свою очередь способствует снижению процентного содержания растворенной формы меди.

Высокая теснота корреляционной связи наблюдается для различных форм миграции меди в парах $Cu_{вал.} - Cu_{раств.}$ (0,73), $Cu_{вал.} - Cu_{взв.}$ (0,9), $Cu_{вал.}$ – удельное содержание $Cu_{взв.}$ (0,95), а обратный характер обнаружен в случаях $Cu_{взв.} - Cu_{раств.}$ в % от $Cu_{вал.}$ (-0,80) и удельное содержание $Cu_{взв.} - Cu_{раств.}$ в % от $Cu_{вал.}$ (-0,84).

Сопоставление концентраций исследованных миграционных форм меди с $Fe_{вал.}$, $Fe_{общ.раств.}$ и $Fe_{взв.}$ взятых из работы [18], в целом по профилю выявило слабую прямую корреляционную связь ($r < 0,04$) (табл. 3). Умеренная обратная связь обнаружена для пары $Cu_{раств.} - Fe_{общ.раств.}$ (-0,46). Это может свидетельствовать о том, что в условиях повышенной температуры и щелочности воды и её хорошей аэрации (как следствие ветровой активности) усиливается образование слаборастворимых окислов железа, которые осаждаются на дно, способствуют сорбционному и изоморфному

захвату меди. Роль ветровой активности как важного фактора насыщения кислородом воды Азовского моря и снижения концентрации растворенного железа общего показана в работе [20]. Она была подтверждена обратной прямолинейной связью содержания Fe^{2+} и Fe^{3+} с содержанием кислорода и его насыщением воды (%).

По всему профилю наблюдается симбатное поведение содержания валового содержания меди и её форм миграции. Если рассматривать эстуарий реки Миус и Таганрогский залив как экосистему с морской соленостью, то тогда в соответствии с ПДК для морских вод можно сделать заключение, что его превышения по содержанию $Cu_{раств.}$ не наблюдались. В то же время нельзя игнорировать тот факт, что наблюдается превышение ПДК рыбохозяйственного использования, поскольку на акватории этих трех водных объектов производится выращивание и вылов рыбы. Загрязнение водной экосистемы медью может иметь негативные последствия при потреблении выловленных здесь морепродуктов.

Таблица 3

Матрица парного корреляционного анализа между содержанием различных форм железа и меди [Table 3. Matrix of paired correlation analysis between the content of various iron and copper forms]

Параметры / Parameters	$Fe_{вал.}$, мкг/дм ³ / Fe_{gross} , mg/dm ³	$Cu_{вал.}$, мкг/дм ³ / Cu_{gross} , mg/dm ³	$Fe_{общ.раств.}$, мкг/дм ³ / $Fe_{total\ soluble}$, mg/dm ³	$Cu_{раств.}$, мкг/дм ³ / $Cu_{soluble}$, mg/dm ³	$Fe_{общ.раств.}$ в % от $Fe_{вал.}$ / $Fe_{total\ soluble}$ at % of Fe_{gross}	$Cu_{раств.}$ в % от $Cu_{вал.}$ / $Cu_{soluble}$ at % of Cu_{gross}	$Fe_{взв.}$, мкг/дм ³ / $Fe_{suspended}$, mg/dm ³	$Cu_{взв.}$, мкг/дм ³ / $Cu_{suspended}$, mg/dm ³
$Fe_{вал.}$, мкг/дм ³	1,0	0,008	-	-0,23	-	-0,16	-	0,04
$Cu_{вал.}$, мкг/дм ³	0,008	1,0	-0,07	-	-0,1	-	0,02	-
$Fe_{общ.раств.}$, мкг/дм ³	-	-0,07	1,0	-0,46	-	-0,3	-	0,01
$Cu_{раств.}$, мкг/дм ³	-0,23	-	-0,46	1,0	-0,46	-	-0,01	-
$Fe_{общ.раств.}$ в % от $Fe_{вал.}$	-	-0,1	-	-0,46	1,0	-0,3	-	0,07
$Cu_{раств.}$ в % от $Cu_{вал.}$	-0,16	-	-0,3	-	-0,3	1,0	-0,13	-
$Fe_{взв.}$, мкг/дм ³	-	0,02	-	-0,01	-	-0,13	1,0	0,04
$Cu_{взв.}$, мкг/дм ³	0,04	-	0,01	-	0,07	-	0,04	1,0

Процентное содержание растворенной формы меди от её валового содержания в воде по изучаемому профилю носило переменный характер с общим трендом к её снижению по профилю «река Миус – Таганрогский залив». Таким обра-

зом, наблюдается тенденция к возрастанию роли взвешенного вещества в аккумуляции в этом же направлении. Происходит рост температуры на фоне снижения водородного показателя и повышения солености. В природных условиях в барьер-

ных зонах «река – лиман» (ст. № 2, 3) и «лиман – Таганрогский залив» (ст. № 6-7, 8) наблюдается рост растворенной формы миграции меди относительно её валового содержания, что соответствует теоретическим представлениям. В этих барьерных зонах происходит активное смешение вод с разной соленостью и значением водородного показателя. Здесь возможно образование своеобразных пробок – «мутевых облаков», которые способны перемещаться по акватории лимана в зависимости от ветровой активности, что было отмечено для Таганрогского залива Азовского моря. Когда ветровое воздействие прекращается, то взвешенное вещество осаждается на дно. В условиях относительного безветрия в водном объекте может наступить квазиравновесное состояние между растворенными и взвешенными формами миграции тяжелых металлов [7, 20].

С учетом ветровой активности по формуле, которую вывела группа ученых для мелководного Таганрогского залива [7], было посчитано содержание взвеси для Миусского лимана по формуле (1):

$$y = 10,17 x * 1,27, \quad (1)$$

где y – содержание взвеси (мг/дм^3), x – сила ветра в баллах (4 балла).

Вследствие отсутствия обширной мировой и региональной базы данных по показателям объемной концентрации меди было решено пересчитать ее на удельную концентрацию. Установлено, что содержание меди во взвеси изменяется в диапазоне 25,0 - 94,8 (в среднем – 58,4) мкг/г с.м. (табл. 1). Этот коридор значений оказался выше, чем диапазон удельного содержания меди во взвешенной форме, установленный в ней на основании глобальных оценок (30,0-50,0 мкг/г с.м.) в работе [10].

Сравнение результатов показало, что средние уровни удельной концентрации меди во взвеси воды в эстуарии реки Миус и Таганрогском заливе сходны с уровнями её валовой концентрации в прибрежных почвах, но существенно ниже, чем в атмосферной пыли и почвах города Ростова-на-Дону [2, 7, 11]. В то же время они оказались меньше, чем содержание меди в коренных породах ложа и слоях донных осадков эпохи антропоцена в акватории Азовского моря [7, 21].

Таким образом, установлено, что исследуемые объекты находятся под перманентным влиянием агломерации города Ростова-на-Дону и города-спутника Таганрога. Поэтому на акваторию каскадной водной экосистемы поступает пыль, загрязненная медью и другими веществами, характерными для приземного слоя воздуха урбанизиро-

ванных территорий. В водоемах во время ветровой активности она смешивается с частицами почв и коренных пород, а также со взмученными частицами донных отложений, формируя определенный природно-антропогенный фон взвеси. Поэтому средние уровни удельной концентрации меди во взвеси по трансекту «река Миус – Таганрогский залив» сходны с ее содержаниями в почвах прибрежных территорий и коренных пород ложа акватории Азовского моря, но существенно ниже в сравнении с валовым содержанием в атмосферной пыли и городских почвах г. Ростова-на-Дону.

В грунтовых водах (см. табл. 1), как одной из составляющих водного стока, валовое содержание, содержание растворенной и взвешенной форм миграции меди оказалось существенно ниже, чем в водах эстуария реки Миус и Таганрогского залива. При этом установлено, что основная масса меди мигрирует в грунтовых водах, в отличие от поверхностных, в растворенной форме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ диаграммы мирового производства меди показывает, что в мире начиная с 2014 года наметился резкий спад её производства, в то время как в 2018-2019 годах оно начало вновь расти. В РФ производство меди в течение изученного периода времени имело в целом положительный тренд.

Установлены особенности распределения валовой концентрации меди, а также ее растворенной и взвешенной форм миграции по континууму «река Миус – Таганрогский залив». В барьерных зонах смешения «река Миус – Миусский лиман и Миусский лиман – Таганрогский залив» происходит существенное изменение физико-химических параметров и содержания различных форм миграции меди, на которое накладывается ветровая деятельность.

Процентное содержание растворенной формы меди от её валового содержания в воде по изучаемому профилю носило переменный характер с общим трендом к её снижению по профилю «река Миус – Таганрогский залив». Таким образом, наблюдается тенденция к возрастанию роли взвешенного вещества в аккумуляции в этом же направлении.

Показано, что растворенная форма миграции меди незначительно преобладала над взвешенной формой на станциях 1, 2 (53 и 54% от валового содержания, соответственно), тогда как в остальных случаях подавляющая масса меди мигрирует в составе взвешенного вещества (от 51 % до 79 % от валового содержания). Зафиксировано некото-

рое превышение содержания растворенной формы миграции меди в воде по отношению к ее глобальному фону.

В целом, для исследуемых объектов характерна положительная парная корреляция как между содержаниями $Cu_{вал.}$, $Cu_{раств.}$, $Cu_{взв.}$ с одной стороны, так и между ними и показателями рН, солёности – с другой. При сопоставлении концентраций растворенной формы миграции меди и железа был отмечен умеренный обратный характер регрессионной модели, что свидетельствует об усилении образования слаборастворимых окислов железа, способствующих сорбционному и изоморфному захвату меди при ветровой активности.

В грунтовых водах валовое содержание, содержание растворенной и взвешенной форм миграции меди были существенно ниже, чем в водах эстуария и Таганрогского залива. Показано, что основная масса меди мигрирует в грунтовых водах, в отличие от поверхностных, в растворенной форме.

Выполненные исследования указывают на важную роль регионального и локального атмосферного массопереноса в поставке меди на акваторию водных объектов бассейна Азовского моря, включая исследуемую каскадную систему.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баргальи Р. *Биогеохимия наземных растений*. Москва: ГЕОС, 2005. 457 с.
2. Безуглова О.С., Приваленко В.В., Остробородько Н.П. *Биогеохимическая характеристика почв побережья Таганрогского залива. Экосистемные исследования Азовского моря и побережья. Т. IV* / Под ред. Г.Г. Матишова, Ю.А. Жданова, Н.В. Лебедева и др. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2002. 447 с.
3. Бочаров В.Л. Гидрогеоэкологические проблемы при освоении сульфидных медно-никелевых месторождений Воронежского кристаллического массива // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология*, 2015, № 1, с. 125-127.
4. Бузмаков С.А., Дзюба Е.А. Определение фонового содержания циклических элементов в почвах Тульмского камня (Пермский край) // *Известия высших учебных заведений. Северокавказский регион. Серия: Естественные науки*, 2016, № 3, с. 49-57.
5. Доценко И.В., Михайленко А.В., Федоров Ю.А. и др. Пространственно-временные закономерности распределения тяжелых металлов в воде Таганрогского залива // *Материалы международной конференции «Проблемы антропогенной трансформации природной среды»*, 2019, с. 56-58.
6. Клёнкин А.А., Корпакова И.Г., Павленко И.Ф. и др. *Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение*. Краснодар: Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства, 2007. 324 с.
7. Михайленко А.В., Федоров Ю.А., Доценко И.В. *Тяжелые металлы в компонентах ландшафта Азовского моря*. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2018. 214 с.
8. Мур Д.В., Рамамурти С. *Тяжелые металлы в природных водах*. Москва: Мир, 1987. 286 с.
9. *Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Приложение к приказу Минсельхоза России от 13.12.2016 г. № 552 (с изменениями на 10.03.2020 г.)*. – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_211155/ (дата обращения: 03.11.2021). – Текст: электронный.
10. Перельман А.И., Касимов Н.С. *Геохимия ландшафта*. Москва, 1999. 610 с.
11. Приваленко В.В., Безуглова О.С. *Экологические проблемы антропогенных ландшафтов Ростовской области. Т.1. Экология города Ростова-на-Дону*. Ростов-на-Дону: Издательство СКНЦ ВШ, 2003. 290 с.
12. РД 52.24.377-2008. *Массовая концентрация алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка в водах. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции с прямой электротермической атомизацией проб*. Ростов-на-Дону: Гидрохимический институт, 2008. 34 с.
13. *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши*. Мин-во природных ресурсов и экологии Российской Федерации, Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет), Гос. учреждение «Гидрохим. ин-т», 2009. 21 с.
14. Роева Н.Н., Ровинский Ф.Я., Кононов Э.Я. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах // *Журнал аналитической химии*, 1996, т. 51, № 4, с. 384-397.
15. Федоров Ю.А. *Стабильные изотопы и эволюция гидросферы*. Москва: МО РФ Центр «Истина», 1999. 370 с.
16. Федоров Ю.А., Гриненко В.А., Никаноров А.М. Изотопно-химические показатели генезиса сульфатов природных вод угледобывающих районов (на примере Восточного Донбасса) // *ДАН СССР*, 1990, т. 313, № 3, с. 693-696.
17. Федоров Ю.А., Гарькуша Д.Н., Чепурная В.И. и др. Кадмий в воде по континууму «эстуарий р. Миус-Таганрогский залив Азовского моря» // *Географический вестник*, 2021, № 3 (58), с. 115-129.
18. Фёдоров Ю.А., Гарькуша Д.Н., Дмитрик Л.Ю. и др. Геохимия железа в системе река Миус – Миусский лиман – Таганрогский залив Азовского моря // *Астраханский вестник экологического образования*, 2020, № 5 (59), с. 172-181.
19. Федоров Ю.А., Сапожников В.В., Агатова А.И. и др. Комплексные экосистемные исследования в российской части Азовского моря (18-25 июля 2006 г.) // *Океанология*, 2007, т. 47, № 2, с. 316-319.

20. Fedorov Yu. A., Dmitrik L. Yu., Dotsenko I. V. About the relationship of physical and chemical parameters with the content of various migration and occurrence iron forms in the Sea of Azov // *20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM 2020, Ecology, Economics, Education and Legislation Conference Proceedings (Albena, Bulgaria)*, vol. 20, book 5.1, pp. 35-42.
21. Fedorov Yu. A., Kuznetsov A. N., Dotsenko I. V. et al. *Artificial radionuclides, mercury, lead, and oil components in sediment cores as markers of the Anthropocene Epoch*. EGU General Assembly 2021, online, 19-30 Apr 2021, EGU21-14484. DOI: <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu21-14484>, 2021.
22. Goldberg E. D. *Minor elements in sea water* // *Chemical oceanography*, 1965, v.1, pp. 163-196.
23. Zamulina I. V., Gorovtsov A. V., Minkina T. M. et al. Soil organic matter and biological activity under long-term contamination with copper. *Environmental Geochemistry and Health*, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10653-021-01044-4>.
24. Long E. R., Macdonald D. D., Smith S. L. et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments // *Environ. Manage.*, 1995, 19 (1), pp. 81-97.
25. U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, January 2000. 198 p.
26. U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, January 2002. 197 p.
27. U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, February 2007. 195 p.
28. U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, January 2014. 196 p.
29. U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, January 2017. 202 p.
30. U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, February 2020. 200 p.
31. *World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. 4th edition*. Geneva, 2011. 564 p.

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Поступила в редакцию 12.11.2021

Принята к публикации 03.03.2022

UDC 556.3, 546.03, 546.56

DOI: <https://doi.org/10.17308/geo.2022.1/9084>

ISSN 1609-0683

The Distribution Features of the Copper Migration Forms Content in the Water Along the Continuum "the Mius Estuary – the Taganrog Bay of the Azov Sea"

Yu. A. Fedorov, D. F. Kostenko ✉, I. V. Dotsenko, V. I. Chepurnaya

*Southern Federal University, Russian Federation
(105/42, Bolshaya Sadovaya Str., Rostov-on-Don, 344006)*

Abstract: The aim is to study the peculiarities of gross copper content distribution as well as dissolved and suspended forms of its migration in water of the cascade system "the Mius River – the Mius estuary – the Taganrog Bay of the Azov Sea".

Materials and methods. Water samples from the Mius River, the Mius estuary and the Taganrog Bay were taken to determine copper concentrations in unfiltered (gross content) and filtered (dissolved form of migration) samples using standard techniques and portable equipment. Mathematical and statistical analysis was carried out to assess correlation relations between physico-chemical parameters and content of different forms of copper in water bodies.

Results and discussion. Average concentrations of copper in the waters of the cascade system were compared with its content at the global and regional levels. Experimental data have shown an excess of the content of the dissolved form of migration of copper in water in the section "the Mius River – the Taganrog Bay" in relation to its global background. In this connection the element is recognized as a priority pollutant heavy metal for the Azov Sea basin. The predominant form of copper migration turned out to be suspended. It is shown

© Fedorov Yu. A., Kostenko D. F., Dotsenko I. V., Chepurnaya V. I., 2022

✉ Daria F. Kostenko, e-mail: fedorov@sfedu.ru



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

that the average levels of specific copper concentration in suspended water in the Mius River estuary and the Taganrog Bay are similar to the levels of its gross concentration in coastal soils, but significantly lower than in atmospheric dust and soils of Rostov-on-Don. This indicates the leading role of atmospheric solid-phase deposition in the formation of its specific concentration levels in the suspended form of migration.

Conclusions. Within the studied cascade system, there are two barrier zones – the zone of mixing of waters of the Mius River with waters of the Miusky estuary and the zone of mixing of waters of the estuary with waters of the Taganrog Bay. Along the section "river - liman - bay" the gross content of copper and its forms of migration experience symbiotic fluctuations, caused by changes of physical and chemical parameters and the presence of "turbidity clouds", moving under the influence of wind along the water area of the liman.

Key words: estuary, the Mius River, the Miussky Liman, the Taganrog Bay, water, copper migration forms, suspended matter, pH, salinity.

Funding: The work was funded by the RFBR, projects No. 19-05-50097 (expedition, sample analysis and processing) and No. 19-05-00770 (identification of the relationship between iron and copper content).

For citation: Fedorov Yu.A., Kostenko D.F., Dotsenko I.V., Chepurnaya V.I. The Distribution Features of the Copper Migration Forms Content in the Water Along the Continuum "the Mius Estuary – the Taganrog Bay of the Azov Sea". *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Geografya. Geoekologiya*, 2022, no. 1, pp. 36-49. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.17308/geo.2022.1/9084>

REFERENCES

1. Bargal'i R. *Biogeokhimiya nazemnykh rasteniy* [Biogeochemistry of terrestrial plants]. Moscow: GEOS, 2005. 457 p. (In Russ.)
2. Bezuglova O.S., Privalenko V.V., Ostrobrod'ko N.P. *Biogeokhimicheskaya kharakteristika pochvy poberezh'ya Taganroghskogo zaliva. Ekosistemnye issledovaniya Azovskogo morya i poberezh'ya. T. IV* [Biogeochemical characteristics of soils of the coast of the Taganrog Bay. Ecosystem studies of the Sea of Azov and the coast. Vol. IV] / Pod. red. G.G. Matishova, Yu.A. Zhdanova, N.V. Lebedeva i dr. Apatity: Izd. KNTs RAN, 2002. 447 p. (In Russ.)
3. Bocharov V.L. *Gidrogeoeologicheskie problemy pri osvoenii sul'fidnykh medno-nikelevykh mestorozhdeniy Voronezhskogo kristallicheskogo massiva* [Hydrogeoeological problems in the development of sulfide copper-nickel deposits of the Voronezh crystal massif]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Geologiya*, 2015, no. 1, pp. 125-127. (In Russ.)
4. Buzmakov S.A., Dzyuba E.A. *Opreделение fonovogo soderzhaniya tsiklicheskiykh elementov v pochvakh Tulymskogo kamnya (Perm'skiy kray)* [Determination of the background content of cyclic elements in the soils of the Tulymsky stone (Perm Krai)]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Severokavkazskiy region. Seriya: Estestvennye nauki, Rostov-na-Donu*, 2016, no. 3, pp. 49-57. (In Russ.)
5. Dotsenko I.V., Mikhaylenko A.V., Fedorov Yu.A. i dr. *Prostranstvenno-vremennyye zakonomernosti raspredeleniya tyazhelykh metallov v vode Taganroghskogo zaliva* [Spatial and temporal patterns of distribution of heavy metals in the water of the Taganrog Bay]. *Materialy mezhdunarodnoy konferentsii «Problemy antropogennoy transformatsii prirodnoy sredy»*, 2019, pp. 56-58. (In Russ.)
6. Klenkin A.A., Korpakova I.G., Pavlenko I.F. i dr. *Ekosistema Azovskogo morya: antropogennoe zaryazhenie* [Spatial and temporal patterns of distribution of heavy metals in the water of the Taganrog Bay]. Krasnodar: Azovskiy nauchno-issledovatel'skiy institut rybnogo khozyaystva, 2007. 324 p. (In Russ.)
7. Mikhaylenko A.V., Fedorov Yu.A., Dotsenko I.V. *Tyazhelye metally v komponentakh landshafta Azovskogo moraya* [Heavy metals in the components of the landscape of the Sea of Azov]. Rostov-on-Don: Izd-vo YuFU, 2018. 214 p. (In Russ.)
8. Mur D.V., Ramamurti S. *Tyazhelye metally v prirodnykh vodakh* [Heavy metals in natural waters]. Moscow: Mir, 1987. 286 p. (In Russ.)
9. *Normativy kachestva vody vodnykh ob'ektov rybnokhozyaystvennogo znacheniya, v tom chisle normativy predel'no dopustimyykh kontsentratsiy vrednykh veshchestv v vodakh vodnykh ob'ektov rybnokhozyaystvennogo znacheniya. Prilozhenie k prikazu Minsel'khoza Rossii ot 13.12.2016 g. № 552 (s izmeneniyami na 10.03.2020 g.)* [Standards of water quality of water bodies of fishery significance, including standards of maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of water bodies of fishery significance. Appendix to the order of the Ministry of Agriculture of Russia dated 13.12.2016 no. 552]. – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_211155/ (accessed 10.03.2020). – Text: electronic. (In Russ.)
10. Perel'man A.I., Kasimov N.S. *Geokhimiya landshafta* [Geochemistry of landscape]. Moscow, 1999. 610 p. (In Russ.)
11. Privalenko V.V., Bezuglova O.S. *Ekologicheskie problemy antropogennykh landshaftov Rostovskoy oblasti. T.1. Ekologiya goroda Rostova-na-Donu* [Ecological problems of anthropogenic landscapes of the Rostov region. Vol. 1. Ecology of the city of Rostov-on-Don]. Rostov-on-Don: Izdatel'stvo SKNTs VSh, 2003. 290 p. (In Russ.)
12. RD 52.24.377-2008. *Massovaya kontsentratsiya alyuminiya, berilliya, vanadiya, zheleza, kadmiya, kobal'ta, margantsa, medi, molibdena, nikelya, svintsya, serebra, khroma i tsinka v vodakh. Metodika vypolneniya izmereniy metodom atomnoy absorptsii s pryamoy elektrotermich-*

eskoy atomizatsiyey prob [RD 52.24.377-2008. The mass concentration of aluminum, beryllium, vanadium, iron, cadmium, cobalt, manganese, copper, molybdenum, nickel, lead, silver, chromium and zinc in the waters. The method of performing measurements by atomic absorption with direct electrothermal atomization of samples]. Rostov-on-Don: Gidrokhimicheskiy institut, 2008. 34 p. (In Russ.)

13. Rukovodstvo po khimicheskoy analizu poverkhnostnykh vod sushi [Guidelines for the chemical analysis of land surface waters]. M-vo prirodnykh resursov i ekologii Rossiyskoy Federatsii, Federal'naya sluzhba po gidrometeorologii i monitoringu okruzhayushchey sredy (Rosgidromet), Gos. uchrezhdenie "Gidrokhim. in-t", 2009. 21 p. (In Russ.)

14. Roeva N.N., Rovinskiy F.Ya., Kononov E.Ya. Spetsificheskie osobennosti povedeniya tyazhelykh metallov v razlichnykh prirodnykh sredakh [Specific features of the behavior of heavy metals in various natural environments]. *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 1996, vol. 51, no. 4, pp. 384-397. (In Russ.)

15. Fedorov Yu.A. *Stabil'nye izotopy i evolyutsiya gidrosfery* [Stable isotopes and the evolution of the hydrosphere]. Moscow: MO RF Tsentr «Istina», 1999. 370 p. (In Russ.)

16. Fedorov Yu.A., Grinenko V.A., Nikanorov A.M. Izotopno-khimicheskie pokazateli genezisa sulfatov prirodnykh vod ugledobyvayushchikh rayonov (na primere Vostochnogo Donbassa) [Isotopic and chemical indicators of the Genesis of sulphate in natural waters of the coal-mining areas (on the example of the Eastern Donbass)]. *DAN SSSR*, 1990, vol. 313, no. 3, pp. 693-696. (In Russ.)

17. Fedorov Yu.A., Gar'kusha D.N., Chepurayeva V.I. i dr. Kadmiiy v vode po kontinuumu «estuariy r. Mius-Taganrogskiy zaliv Azovskogo morya» [Cadmium in water along the continuum "estuary of the Mius River-Taganrog Bay of the Sea of Azov"]. *Geograficheskiy vestnik*, 2021, no. 3 (58), pp. 115-129. (In Russ.)

18. Fedorov Yu.A., Gar'kusha D.N., Dmitrik L.Yu. i dr. Geokhimiya zheleza v sisteme reka Mius – Miuskiy liman – Taganrogskiy zaliv Azovskogo morya [Geochemistry of iron in the system of the Mius River – Mius estuary – Taganrog Bay of the Sea of Azov]. *Astrakhanskiy vestnik ekologicheskogo obrazovaniya*, 2020, no. 5 (59), pp. 172-181. (In Russ.)

19. Fedorov Yu.A., Sapozhnikov V.V., Agatova A.I. i dr. Kompleksnye ekosistemnye issledovaniya v rossiyskoy chasti Azovskogo morya (18-25 iyulya 2006 g.) [Complex ecosystem studies in the Russian part of the Sea

of Azov (July 18-25, 2006)]. *Okeanologiya*, 2007, vol. 47, no. 2, pp. 316-319. (In Russ.)

20. Fedorov Yu.A., Dmitrik L.Yu., Dotsenko I.V. About the relationship of physical and chemical parameters with the content of various migration and occurrence iron forms in the Sea of Azov. *20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM 2020, Ecology, Economics, Education and Legislation Conference Proceedings (Albena, Bulgaria)*, vol. 20, book 5.1, pp. 35-42.

21. Fedorov Yu.A., Kuznetsov A.N., Dotsenko I.V. et al. *Artificial radionuclides, mercury, lead, and oil components in sediment cores as markers of the Anthropocene Epoch*. EGU General Assembly 2021, online, 19-30 Apr 2021, EGU21-14484. DOI: <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu21-14484>, 2021.

22. Goldberg, E.D. Minor elements in sea water. *Chemical oceanography*, 1965, v.1, pp. 163-196.

23. Zamulina I.V., Gorovtsov A.V., Minkina T.M. et al. Soil organic matter and biological activity under long-term contamination with copper. *Environmental Geochemistry and Health*, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10653-021-01044-4>.

24. Long E.R., Macdonald D.D., Smith S.L. et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manage.*, 1995, 19 (1), pp. 81-97.

25. *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries*, January 2000. 198 p.

26. *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries*, January 2002. 197 p.

27. *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries*, February 2007. 195 p.

28. *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries*, January 2014. 196 p.

29. *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries*, January 2017. 202 p.

30. *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries*, February 2020. 200 p.

31. *World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. 4th edition*. Geneva, 2011. 564 p.

Conflict of interests: The authors declare no information of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

Received: 12.11.2021

Accepted: 03.03.2022

Федоров Юрий Александрович
доктор географических наук, профессор, заведующий кафедрой физической географии, экологии и охраны природы Института наук о Земле Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, ORCID: 0000-0001-7411-3030, e-mail: fedorov@sfedu.ru

Костенко Дарья Федоровна
аспирант кафедры физической географии, экологии и охраны природы Института наук о Земле Южного федерального университета, e-mail: solodko@sfedu.ru

Yury A. Fedorov
Doctor of Geographical Sciences, Professor, Head of the Department of Physical Geography, Ecology and Nature Protection of the Institute of Earth Sciences, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation, ORCID: 0000-0001-7411-3030, e-mail: fedorov@sfedu.ru

Daria F. Kostenko
Postgraduate Student, Department of Physical Geography, Ecology and Nature Protection of the Institute of Earth Sciences, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation, e-mail: solodko@sfedu.ru

Доценко Ирина Владимировна

кандидат географических наук, доцент кафедры физической географии, экологии и охраны природы, Института наук о Земле Южного федерального университета, e-mail: dotsenko@sfedu.ru

Irina V. Dotsenko

PhD in Geographical Sciences, Associate Professor, Department of Physical Geography, Ecology and Nature Protection of the Institute of Earth Sciences, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation, e-mail: dotsenko@sfedu.ru

Чепурная Виктория Игоревна

аспирант кафедры физической географии, экологии и охраны природы Института наук о Земле Южного федерального университета, e-mail: vchepurnaya@sfedu.ru

Victoria I. Chepurnaya

Postgraduate Student, Department of Physical Geography, Ecology and Nature Protection of the Institute of Earth Sciences, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation, e-mail: vchepurnaya@sfedu.ru