

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 504.422

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.495-512

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЕВЕРНОГО КАСПИЯ В 2012–2021 ГГ.

Д.Р. Светашева¹, М.А. Очеретный¹, О.И. Бакун²

*¹ФГБУ «Каспийский морской научно-исследовательский центр»,
г. Астрахань, 414024, Россия*

²ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть», г. Астрахань, 414000, Россия

Аннотация

Представлены результаты оценки загрязнения донных отложений Северного Каспия тяжелыми металлами на основе данных за период 2012–2021 гг. С помощью общепринятых индексов определены концентрация и уровень загрязнения тяжелыми металлами в рамках производственного экологического мониторинга лицензионного участка недропользования в северной части Каспийского моря. Для каждого из рассматриваемых тяжелых металлов (цинк, медь, свинец, кадмий, никель, железо и марганец) установлен диапазон концентраций и отмечена высокая пространственная и временная изменчивость. Показано, что содержание исследуемых металлов в осадках в среднем не превышает зарубежные нормативы качества донных отложений. При этом осадки Северного Каспия в целом слабо загрязнены тяжелыми металлами, хотя можно выделить районы с их высоким содержанием, в частности, северо-западный район исследуемого участка с повышенным содержанием железа и центральный район с максимальными концентрациями свинца и кадмия. Статистический анализ геохимических параметров выявил ряд закономерностей распределения тяжелых металлов в донных отложениях.

Ключевые слова: Каспийское море, Северный Каспий, донные отложения, тяжелые металлы, допустимые концентрации, фактор обогащения, индекс геоаккумуляции, индекс нагрузки загрязняющими веществами

Введение

К настоящему времени накоплен богатый опыт в области оценки содержания тяжелых металлов в донных отложениях. Большой объем информации и исследований, использование различных методов и подходов, как правило, приводят к некоторым сложностям в трактовке имеющихся данных [1–7].

В литературе выделяют несколько основных механизмов связывания и аккумуляции тяжелых металлов. В первую очередь к ним относят адсорбцию на донных отложениях, осаждение непосредственно металлической составляющей осадка и соосаждение с оксидами железа и марганца, а также карбонатами. Аккумуляция металлов в донных отложениях в значительной мере зависит от типа отложений, при этом наибольшей сорбционной способностью обладают мелкодисперсные фракции донных отложений, что подтверждается многими

исследованиями [3–7]. Исключение составляют донные отложения, обогащенные гидроксидами железа и марганца, для которых высокие концентрации связанных с этими гидроксидами металлов могут быть обнаружены и в песчаных фракциях [8–10]. Степень влияния гидроксидов железа и марганца на сорбцию металлов определяется способностью этих природных сорбентов покрывать тонким слоем поверхность других частиц твердого осадка, что значительно увеличивает их сорбционную площадь [11]. Гидрологические условия, а также скорость течения и прогрева воды на малых глубинах, интенсивность которых может изменяться в различные сезоны года, оказывают влияние на аккумуляцию металлов в донных отложениях.

Окислительно-восстановительные процессы и изменение рН являются движущими силами миграции и обмена тяжелых металлов в донных отложениях [12]. Редокс-процессы приводят к изменению валентности металлов и формы их существования. Окислительные условия и понижение рН повышают мобильность некоторых металлов, например ртути, цинка, свинца, меди и кадмия, в то время как мобильность марганца и железа снижается. Считается, что определяющее влияние на эти взаимосвязи оказывает рН [7].

Среди методов изучения форм существования тяжелых металлов, помимо прямых методов количественного химического анализа, наибольшее распространение получили статистическая обработка данных и регрессионный анализ. Кроме того, геохимический подход, описанный Дж. Ферстнером [12] подразумевает оценку донных отложений с позиции их качества.

Исследования содержания тяжелых металлов в донных отложениях восточного побережья Индии в 2023 г. показали значительную загрязненность последних свинцом и цинком, а также умеренную загрязненность медью, хромом и никелем вследствие интенсивного антропогенного воздействия. Корреляционный анализ показал положительную связь между концентрациями железа, хрома и цинка перед сезоном дождей, а после него – между концентрациями железа и никеля. Отмечено, что накопление тяжелых металлов в донных отложениях носит сезонный характер [13]. К такому же выводу пришли и авторы исследований тяжелых металлов в донных отложениях портовых зон прибрежного региона Дигха Западной Бенгалии в 2020 г. на основании многолетних данных об изменении физико-химических параметров среды и концентраций тяжелых металлов [14]. Статистический анализ результатов исследований донных отложений восточного побережья Красного моря (Саудовская Аравия) в 2020 г. показал положительную корреляцию содержания железа и марганца со всеми тяжелыми металлами [15].

В осадках озера Карун (Египет) [16] и в донных отложениях в нижнем течении реки Чанцзян (Китай) [17] также выявлена устойчивая прямая зависимость между концентрациями кобальта, хрома, меди, никеля и цинка, фракционным составом донных отложений и содержанием оксидов железа и алюминия. В керновых отложениях приливно-отливной зоны Цзянсу (Китай) содержание большей части тяжелых металлов положительно коррелирует с концентрациями алюминия и железа [18].

На основании многолетних данных по содержанию тяжелых металлов в донных отложениях Баренцева моря установлен высокий уровень прямых корреляционных связей между содержанием соединений меди, органическо-

го углерода, никеля и цинка [19]. В донных отложениях Черного моря у восточного побережья Турции результаты статистического анализа не выявили определенной тенденции в зависимости концентрации тяжелых металлов от типа отложений [20]. При этом авторы исследования предполагают, что уровень тяжелых металлов в этом регионе связан с особенностями поступления взвешенного вещества в море в результате эрозии земель. Такие же выводы были получены при изучении тяжелых металлов в осадках северо-восточного побережья Вьетнама [21].

В исследованиях донных отложений Северного Каспия в 1998–2003 гг. отмечается, что концентрации тяжелых металлов невелики по сравнению с другими водоемами за исключением содержания высокотоксичных кадмия и ртути. Такая тенденция связана с режимом осадконакопления Каспийского моря, который находится под влиянием твердого стока р. Волги и волновых процессов [22].

Задача настоящего исследования состояла в комплексной оценке качества донных отложений северной части Каспийского моря (2012–2021 гг.) по содержанию тяжелых металлов и выявлении некоторых закономерностей их распределения.

1. Материалы и методы

Исследования проводили в рамках производственного экологического мониторинга в российском секторе Северного Каспия. Отбор проб донных отложений на станциях производился дважды в год (в весенний и осенний периоды) в течение 10 лет (2012–2021 гг.) в границах лицензионного участка «Северный» ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть». Исследованиями было охвачено 34 станции мониторинга. Таким образом, в ходе исследования проанализировано 1180 проб донных отложений.

Массовую долю тяжелых металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии в соответствии с РД 52.10.775-2013 [23]. Гранулометрический состав донных отложений устанавливали согласно ГОСТ 12536-2014 [24].

Оценку качества и степень загрязненности донных отложений проводили в соответствии с канадскими стандартами качества (для цинка, меди, свинца и кадмия) и «Голландскими листами» (для никеля), а для железа и марганца допустимые уровни в настоящее время не установлены [22, 25, 26].

Для характеристики уровня загрязнения донных отложений металлами использовали следующие индексы: индекс загрязненности (MPI – metal pollution index), фактор обогащения (enrichment factor – EF), индекс нагрузки загрязняющими веществами (pollution load index – PLI), индекс геоаккумуляции (geoaccumulation index – I_{geo}) [27–31].

Анализ полученных данных проводили с помощью стандартных статистических инструментов Excel (Microsoft Corp., США). Нахождение функциональных зависимостей между параметрами осуществлялось с помощью корреляционного и регрессионного анализа. Карты построены в программе QGIS v.3.16.1.

2. Результаты и их обсуждение

Для выявления закономерностей, характерных для донных отложений Северного Каспия, необходим подробный анализ распределения концентраций тяжелых

металлов. В целом, осредненные за период 2012–2021 гг. концентрации тяжелых металлов уменьшаются в следующем ряду $Fe > Mn > Zn > Ni > Pb > Cu > Cd$.

За десятилетний период наблюдений выявлено, что концентрации тяжелых металлов характеризуются высокой временной изменчивостью. Межгодовая и сезонная динамика средних величин концентраций тяжелых металлов представлена на рис. 1.

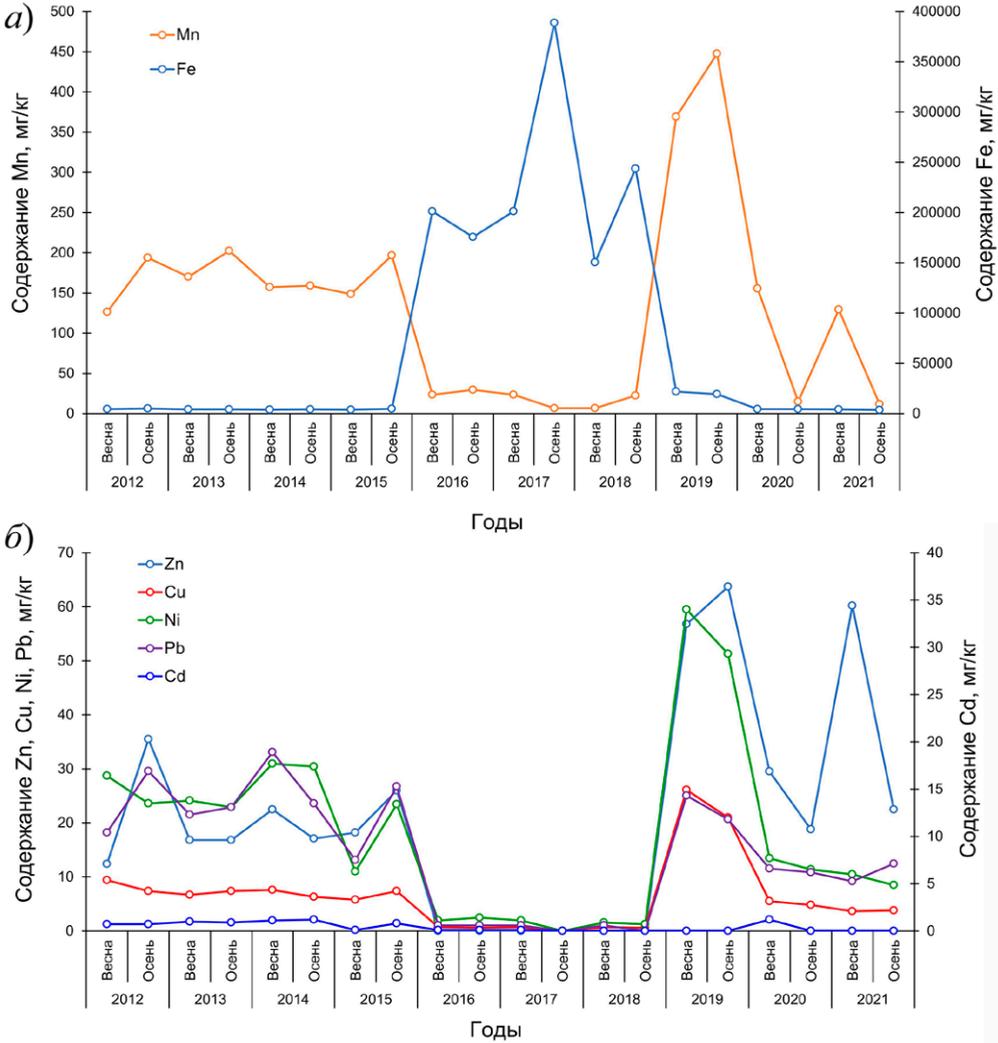


Рис. 1. Межгодовая динамика средних величин содержаний марганца и железа (а), цинка, меди, никеля, свинца и кадмия (б) в донных отложениях Каспийского моря

Самые высокие концентрации железа в рассматриваемом периоде приходятся на осень 2017 г. (388824 мг/кг) и осень 2018 г. (243529 мг/кг). Максимальные концентрации марганца в донных отложениях наблюдаются в 2019 г. Содержание марганца в этот период достигало 448 мг/кг, а самые низкие значения (6.60 мг/кг) отмечены в период 2017–2018 гг. В это же время наблюдаются наименьшие концентрации цинка, меди, никеля и свинца. При этом минимальные концентрации цинка, меди, никеля, свинца и кадмия находятся на уровне следовых количеств.

Максимальные концентрации цинка наблюдались осенью 2019 г. (63.7 мг/кг), меди (26.1 мг/кг) и никеля (29.3 мг/кг) – весной 2019 г., свинца – весной 2014 г., а кадмия – осенью 2014 г. и весной 2020 г.

Судя по графикам, для тяжелых металлов характерны значительные сезонные флуктуации, что подтверждается высокими значениями стандартного отклонения от среднего: для Fe – 103%, Cu – 109%, Ni – 101%, Pb – 59%, Cd – 75%, Mn – 99%.

Поскольку в России пока не установлены национальные стандарты качества донных отложений, то для оценки степени их загрязненности в работе использованы канадские нормативы содержания тяжелых металлов (для цинка, меди, свинца и кадмия) и «Голландские листы» (для никеля, поскольку канадскими стандартами этот металл не нормируется), а для железа и марганца допустимые уровни не установлены [25]. Канадские стандарты более жесткие, чем голландские, и разработаны специально для защиты водной биоты [22, 25, 26]. Средние многолетние концентраций тяжелых металлов, их диапазон и допустимые концентрации представлены в табл. 1.

Табл. 1

Загрязненность донных отложений Северного Каспия тяжелыми металлами за 2012–2021 гг. и ее сопоставление с критериями канадских и голландских нормативов качества [25]

Металл	Содержание металла, мг/кг			Допустимая концентрация, мг/кг
	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	
Fe	40046	500	412000	–
Mn	130	след	1971	–
Zn	29.8	след	239	124
Cu	6.60	след	55.9	18.7
Ni	10.8	след	92.0	35.0
Pb	9.00	след	34.0	30.2
Cd	0.700	след	2.60	0.700

Анализ данных табл. 1. позволяет сделать вывод о том, что средние содержания рассматриваемых металлов в донных отложениях в исследуемый период времени не превышают значений, регламентируемых зарубежными стандартами качества. Следует отметить, что концентрации тяжелых металлов в донных отложениях превышают допустимые концентрации только на отдельных станциях и в единичных случаях за весь указанный период времени. Так, максимальное значение концентраций тяжелых металлов относительно допустимых концентраций составило 1.9 для цинка, 3.0 для меди, 2.6 для никеля, 1.1 для свинца и 3.7 для кадмия. Кроме того, сравнивая полученные результаты с литературными данными [22], можно отметить снижение концентраций некоторых тяжелых металлов относительно таковых за период 1998–2003 гг. Так, среднемноголетняя концентрация меди снизилась в 1.3 раза, кадмия – в 2.2 раза, а содержание никеля практически не изменилось. В то же время обращают на себя внимание более высокие концентрации цинка и свинца, значения которых увеличились в 2.2 и 1.4 раза соответственно по сравнению с наблюдавшимися в 1998–2003 гг.

Комплексный анализ качества донных отложений проведен с использованием индекса МРІ (табл. 2), который был рассчитан как сумма отношений концентрации тяжелых металлов в донных отложениях к их допустимым концентрациям согласно канадским нормативам. Значения индекса показали, что осадки Северного Каспия в целом можно рассматривать как «чистые», однако в некоторых случаях значения МРІ указывают на повышение уровня загрязнения донных отложений в 2012–2014 гг. и в 2019–2020 гг.

Табл. 2

Индекс загрязнения (МРІ) донных отложений Северного Каспия тяжелыми металлами в 2012–2021 гг. (весенний период/осенний период)

Год	Среднее значение МРІ	Максимальное значение МРІ	Класс качества [22]
2012	0.47/0.54	1.02/0.99	II (III) «чистые»
2013	0.54/0.52	0.94/1.16	II (III) «чистые»
2014	0.65/0.64	1.59/1.30	II (III) «чистые»
2015	0.20/0.54	0.45/0.88	II «чистые»
2016	0.04/0.04	0.07/0.07	I «очень чистые»
2017	0.04/0.02	0.07/0.02	I «очень чистые»
2018	0.02/0.01	0.03/0.01	I «очень чистые»
2019	0.66/0.57	1.43/1.23	II (III) «чистые»
2020	0.54/0.16	1.04/0.44	II (I–III) «чистые»
2021	0.21/0.19	0.56/0.56	I (II) «очень чистые»

По значениям концентраций некоторых тяжелых металлов можно выделить районы повышенного загрязнения. Для этого использовался индекс I_{geo} [27], который рассчитывается как отношение концентрации тяжелого металла к его кларку в земной коре. В соответствии с классификацией Мюллера, донные отложения по каждому металлу можно оценивать в диапазоне от незагрязненных (< 0) до экстремально загрязненных (> 5).

На рис. 2. представлено пространственное распределение рассчитанных значений индекса геоаккумуляции (I_{geo}). Так, I_{geo} железа (рис. 2, а) в период 2012–2021 гг. говорит о том, что интенсивное накопление этого металла в донных отложениях наблюдается в северо-западной части исследуемого участка вблизи Волго-Каспийского морского судоходного канала на участках с глубинами 2–5 м, а также в районе свала глубин Мангышлакского порога на глубине 15–20 м. Значения индекса свидетельствуют о том, что именно железо наиболее активно аккумулируется в осадках. Донные отложения оцениваются от сильнозагрязненных на юго-востоке района до экстремально загрязненных на северо-западе, при этом самые высокие значения I_{geo} регистрировались в 2017 и 2018 гг.

Накопление марганца в осадках происходит более равномерно и менее интенсивно. При этом самые высокие значения I_{geo} наблюдаются в центральной зоне исследуемого участка на глубинах 5, 10 и 15 м. Осадки данного района по степени накопления марганца можно характеризовать как «незагрязненные» (рис. 2, б).

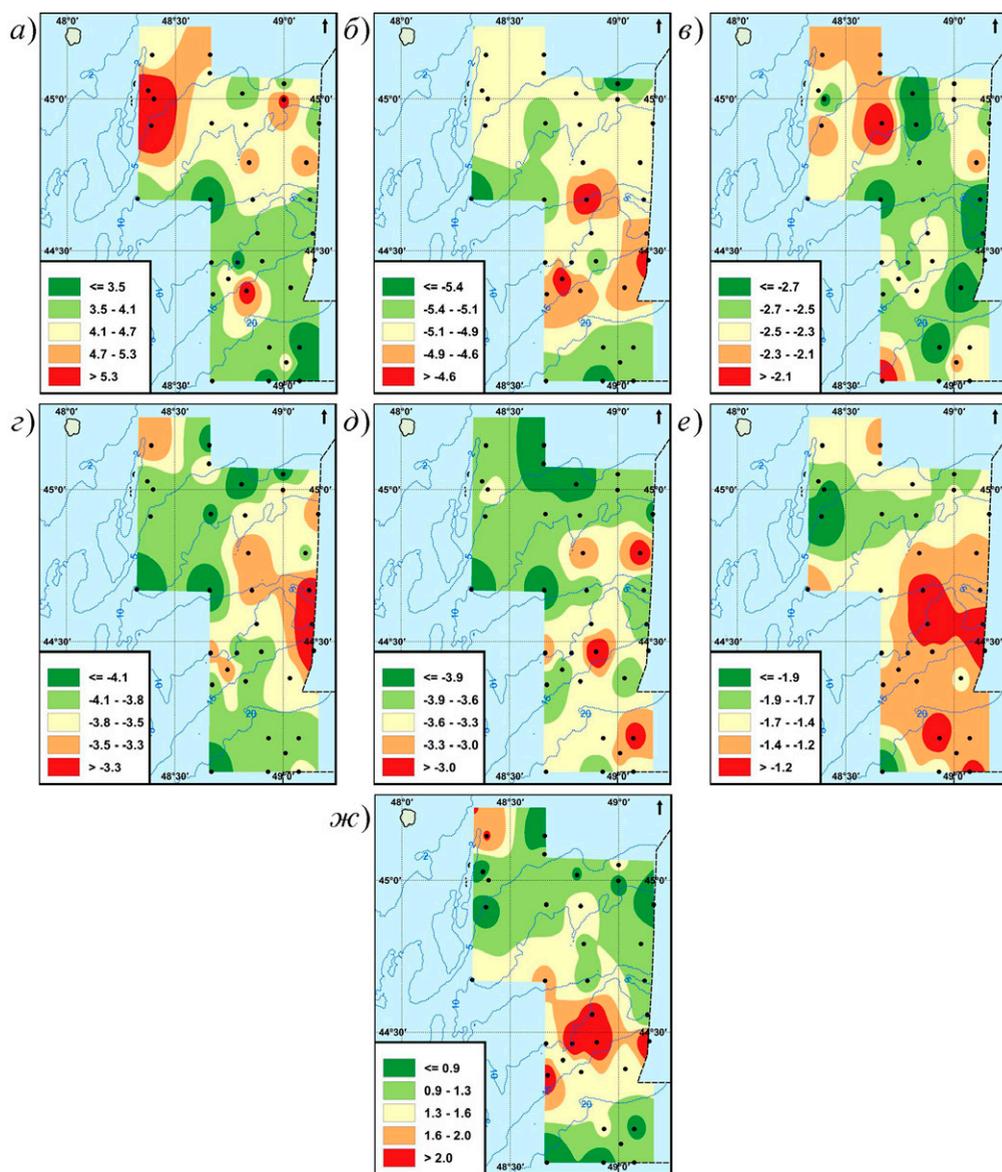


Рис. 2. Пространственное распределение индекса геоаккумуляции (I_{geo}) железа (а), марганца (б), цинка (в), меди (г), никеля (д), свинца (е) и кадмия (ж) в Северном Каспии

Распределение значений I_{geo} цинка (рис. 2, в) является хаотичным с максимальными значениями как в центральной части участка, так и в южной. По степени накопления цинка донные отложения оценены как «незагрязненные».

Наиболее интенсивное накопление меди в осадках по рассчитанным параметрам в 2012–2021 гг. наблюдается в восточной части, граничащей с акваторией соседнего государства, на глубинах 5–15 м (рис. 2, г). Такое локальное повышение интенсивности накопления может косвенно свидетельствовать о влиянии трансграничного загрязнения. По уровню геоаккумуляции меди и никеля донные осадки можно оценить как «незагрязненные». Пространственное распределение никеля носило хаотичный характер (рис. 2, д).

Наибольшие концентрации свинца и меди в донных отложениях обнаруживаются в восточной зоне исследуемого района. Там же отмечается и наиболее интенсивное накопление этого металла, однако несмотря на более высокие значения I_{geo} свинца по сравнению с другими тяжелыми металлами, осадки Северного Каспия в соответствии с принятой классификацией в целом считаются «незагрязненными» (рис. 2, *е*).

Самый высокий уровень накопления в донных отложениях демонстрирует кадмий. Его I_{geo} изменяется от 0.9 до 3.6 и характеризует осадки как «незагрязненные», «среднезагрязненные» и «сильнозагрязненные» (рис. 2, *ж*). Пространственное распределение является неоднородным, максимальные значения обнаружены на севере на глубине до 2 м и в центральной части участка на глубинах 10–15 м (рис. 2, *ж*). Самые высокие значения I_{geo} кадмия зарегистрированы в 2014 г. (индекс достигал значений 3.28–3.74 ед.), а осадки были отнесены к категории «сильнозагрязненных».

Результаты расчетов показывают, что в донных осадках меньше всего накапливаются марганец и медь, а больше всего – железо и самые токсичные металлы – свинец и кадмий.

Расчет фактора обогащения (EF) как отношения концентрации рассматриваемого металла и реферлируемого элемента [27] проводился отдельно для каждого сезона (в весенний и осенний периоды). В исследовании в качестве реферлируемого элемента использован марганец в связи с его равномерным распределением в исследуемом районе и большим числом измерений его содержания. В табл. 3 приведены результаты расчетов для всех периодов наблюдений.

Табл. 3

Оценка загрязненности донных отложений Северного Каспия тяжелыми металлами в 2012-2021 гг. по величине индекса EF

Сезон	Значение	Индекс EF				
		Zn	Cu	Ni	Pb	Cd
Весна	Среднее	2.33	0.836	1.08	2.81	22.8
	Минимальное	0	0	0	0	0
	Максимальное	52.8	7.11	9.48	10.8	87.4
Осень	Среднее	11.6	0.993	1.36	1.36	22.8
	Минимальное	0	0	0	0	0
	Максимальное	302	6.05	7.33	7.33	127

Согласно классификации [27–29] по величине EF выделяется семь классов обогащения: I ($EF < 1$) – обогащение отсутствует; II ($EF = 1 \div 3$) – незначительное обогащение; III ($EF = 3 \div 5$) – умеренное обогащение; IV ($EF = 5 \div 10$) – относительно высокое обогащение; V ($EF = 10 \div 25$) – высокое обогащение; VI ($EF = 25 \div 50$) – очень высокое обогащение; VII ($EF > 50$) – экстремально высокое обогащение.

По данным в табл. 3 можно сделать вывод, что в целом для обоих сезонов характерна высокая пространственно-временная изменчивость величин EF, которые варьируются от практически полного отсутствия обогащения до его

экстремально высокого уровня. Для донных отложений исследуемого района в 2012–2021 гг. наблюдается высокий уровень обогащения кадмием вплоть до экстремально высокого уровня при максимальных значениях ЕФ. Для меди, никеля, свинца и цинка в весенний сезон средние значения ЕФ не превышали 3, что соответствует незначительному уровню обогащения. Обращает на себя внимание ЕФ цинка, который в осенний сезон увеличивается в 5 раз по сравнению с весенним периодом и оценивается как «экстремально высокое обогащение». Наименьший уровень обогащения отмечается для меди.

Согласно литературным данным [22] в период 2012–2014 гг. осадки характеризовались высоким уровнем обогащения кадмием, средним уровнем обогащения цинком, медью и свинцом и незначительным уровнем обогащения никелем. Средние значения ЕФ кадмия и цинка за 10 лет увеличились в 2 раза, а для остальных металлов фактор обогащения имел тенденцию к снижению.

Комплексную оценку нагрузки тяжелыми металлами проводили с помощью индекса PLI, для расчета которого необходимо не менее четырех металлов. В нашей работе фактор загрязнения рассчитывали по всем исследуемым металлам (Fe, Mn, Zn, Ni, Pb, Cu, Cd). На рис. 3 видны значительные различия в сезонной динамике индекса PLI, в частности, более высокие значения в весенний сезон по сравнению с осенним.

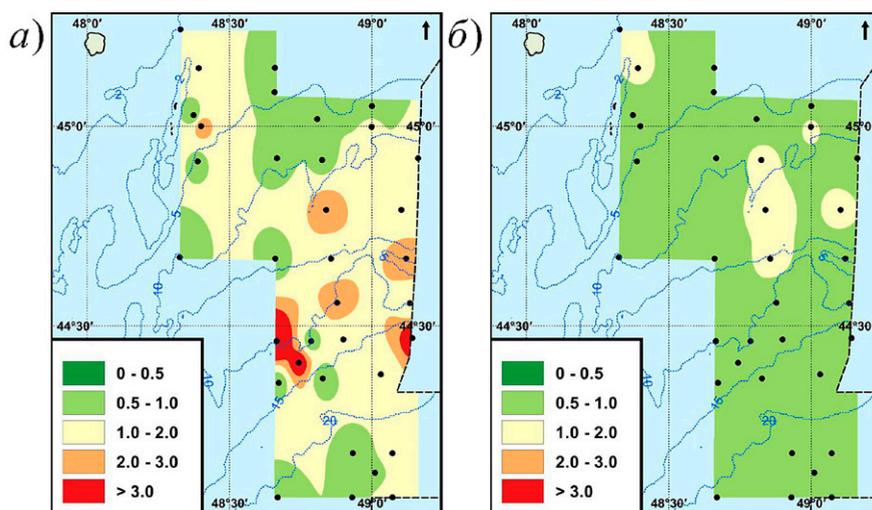


Рис. 3. Пространственное распределение индекса нагрузки загрязняющими веществами (PLI) в весеннем (а) и осеннем (б) сезонах в Северном Каспии за период 2012–2021 гг.

Результаты анализа значений индекса PLI подтверждают выводы, сделанные на основании других индексов – донные отложения исследуемого района Северного Каспия в целом незначительно загрязнены рассматриваемыми металлами. Однако в 20 % случаев отмечается ухудшение качества донных отложений, что необходимо учитывать при планировании природоохранных мероприятий. Пространственное распределение индекса нагрузки загрязняющими веществами говорит о том, что наибольшие его значения, как весной, так и осенью сосредоточены в центральной части района, в этой же зоне наблюдаются наибольшие концентрации свинца и кадмия.

Подтверждающаяся многими исследованиями связь типа донных осадков и содержания тяжелых металлов делает необходимым подробный анализ фракций донных отложений. Гранулометрический состав донных отложений (табл. 4) показывает, что в среднем за десятилетний период (2012–2021 гг.) наибольшая доля приходится на мелкодисперсные фракции, отнесенные О.К. Леонтьевым [32] к категории «мелкий песок» (0.25 ÷ 0.1 мм), а среднее многолетнее содержание этой фракции составило 32.2 % [33]. Количественная оценка глинистой фракции (< 0.001 мм) в рамках производственного экологического мониторинга в российском секторе Северного Каспия не проводилась. Важно отметить, что в 2016–2018 гг. произошло перераспределение долей фракционного состава. В этот период самой распространенной была средняя и мелкая ракушка (5 ÷ 2 мм и 2 ÷ 1 мм соответственно), доля которой колебалась от 24.4 % до 33.5 % (табл. 4). Это может быть связано с высоким половодьем р. Волга в 2016–2018 гг. Как известно [22, 34], высокая скорость руслового потока и гидродинамические факторы обеспечивают взмучивание осадков на взморье и вынос более мелких частиц. Остальные определяемые фракции распределены довольно равномерно.

Табл. 4

Гранулометрический состав донных отложений Северного Каспия 2012–2021 гг.

Период		Доля фракции, %								
		>10 мм	10 ÷ 5 мм	5 ÷ 2 мм	2 ÷ 1 мм	1 ÷ 0.5 мм	0.5 ÷ 0.25 мм	0.25 ÷ 0.1 мм	0.1 ÷ 0.05 мм	<0.05 мм
2012	Весна	7.7	2.8	12.6	9.7	12.8	6.7	28.5	13.9	5.3
	Осень	3.1	5.4	12.5	9.5	14.6	7.6	34.2	7.8	5.3
2013	Весна	4.9	5.3	13.7	10.1	13.8	7.3	30.4	9.7	4.8
	Осень	4.7	4.5	13.1	8.7	13.7	7.3	30.4	5.2	12.5
2014	Весна	6.1	6.3	16.3	12.4	13.4	6.6	25.4	9.9	3.7
	Осень	4.9	5.5	14.5	8.6	12.4	7.2	29.5	12.2	5.2
2015	Весна	6.3	9.9	13.7	8.3	12.8	7.6	36.1	2.3	3.0
	Осень	4.4	7.9	13.4	8.6	13.1	7.9	35.3	3.9	5.6
2016	Весна	—	—	24.1	29.8	—	33.3	—	10.9	1.3
	Осень	—	—	22.6	25.6	—	23.5	—	26.8	1.5
2017	Весна	—	—	26.2	33.5	—	20.5	—	18.1	1.7
	Осень	—	—	24.4	29.5	—	22.0	—	22.5	1.6
2018	Весна	—	—	28.2	30.6	—	18.8	—	20.7	1.8
	Осень	—	—	31.9	28.8	—	19.3	—	17.6	2.4
2019	Весна	4.7	7.0	13.4	7.1	13.3	7.1	36.3	2.5	8.7
	Осень	4.3	7.5	14.9	9.6	13.3	6.7	30.1	1.5	12.0
2020	Весна	4.3	6.8	13.1	8.6	14.6	6.4	35.7	2.1	8.5
	Осень	4.3	6.8	13.1	8.6	14.6	6.4	35.7	2.1	8.5
2021	Весна	4.2	5.2	14.9	9.7	14.8	6.5	35.0	9.7	—
	Осень	6.8	7.6	15.5	8.8	12.4	5.7	27.8	15.3	—

Примечание: — означает отсутствие данных

В литературных источниках отмечается, что именно мелкие частицы чаще всего обладают наибольшей сорбционной способностью [9, 10, 22]. С другой стороны, высокие концентрации гидроксидов железа и марганца могут быть обнаружены и в песчаных фракциях, что значительно увеличивает их сорбционную способность. Однако в результате проведенного статистического анализа геохимических параметров Северного Каспия связь мелкодисперсных фракций донных отложений с содержанием тяжелых металлов не подтвердилась. В весенний период 2012–2021 гг. получены значимая прямая корреляционная зависимость между содержанием железа и осадками диаметром 2–1 мм ($r = 0.40$ при $n = 354$, $\alpha = 0.05$) и обратная зависимость между содержанием марганца и осадками того же типа ($r = -0.37$ при $n = 353$, $\alpha = 0.05$). Для других металлов статистически значимые зависимости от типа гранулометрического состава донных отложений отсутствуют. Объяснить это можно, с одной стороны, довольно низким содержанием пелитовых фракций в отложениях, а с другой стороны – наличием специфических физических и гидродинамических факторов, таких как взмучивание донных отложений и, как результат, вторичным загрязнением придонного горизонта воды [22, 34].

Дальнейший анализ показал отрицательную зависимость между содержанием железа и рН придонного горизонта воды в весенний сезон ($r = -0.53$ при $n = 354$, $\alpha = 0.05$), осенью эта закономерность была выражена в меньшей степени. При этом концентрации свинца и кадмия находились в прямой зависимости от рН ($r = 0.48$ и 0.45 соответственно при $n = 313$, $\alpha = 0.05$). Кроме того, наблюдается слабая корреляция концентрации свинца с уровнем минерализации осадков ($r = 0.39$ при $n = 313$, $\alpha = 0.05$). Другие зависимости между содержанием тяжелых металлов и геохимическими показателями не установлены.

Более выраженные корреляционные связи получены между содержаниями рассматриваемых металлов. Статистически значимыми при $\alpha = 0.05$ в период 2012–2021 гг. ($n = 348$) являются корреляции между содержаниями марганца и меди ($r = 0.74$), марганца и никеля ($r = 0.76$), марганца и свинца ($r = 0.40$), никеля и меди ($r = 0.85$), свинца и никеля ($r = 0.65$), кадмия и никеля ($r = 0.71$), никеля и свинца ($r = 0.70$) (рис. 4).

Для остальных металлов корреляционные зависимости и значимые связи с содержанием железа отсутствуют. В целом, установленные значимые связи между содержаниями большинства металлов, по всей вероятности, свидетельствуют о наличии одних и тех же источников их поступления в исследуемую акваторию и сложных взаимных процессах в системе «вода – донные отложения». Пути обогащения донных осадков металлами не ограничиваются седиментацией взвесей и сорбцией тяжелых металлов на поверхности донных отложений. Тяжелые металлы могут поступать в результате антропогенного воздействия и привноса со стоком р. Волга.

Заключение

Проведенные исследования показали относительно низкий уровень загрязнения донных отложениях Северного Каспия тяжелыми металлами в 2012–2021 гг., не превышающий нормативные значения. Превышения были зарегистрированы только на отдельных станциях и в единичных случаях по содержанию железа, свинца и кадмия. Для марганца и меди наблюдается наименьшая аккумуляция. Установлены корреляции различного типа между содержанием тяжелых металлов и гранулометрическим составом или рН донных отложений.

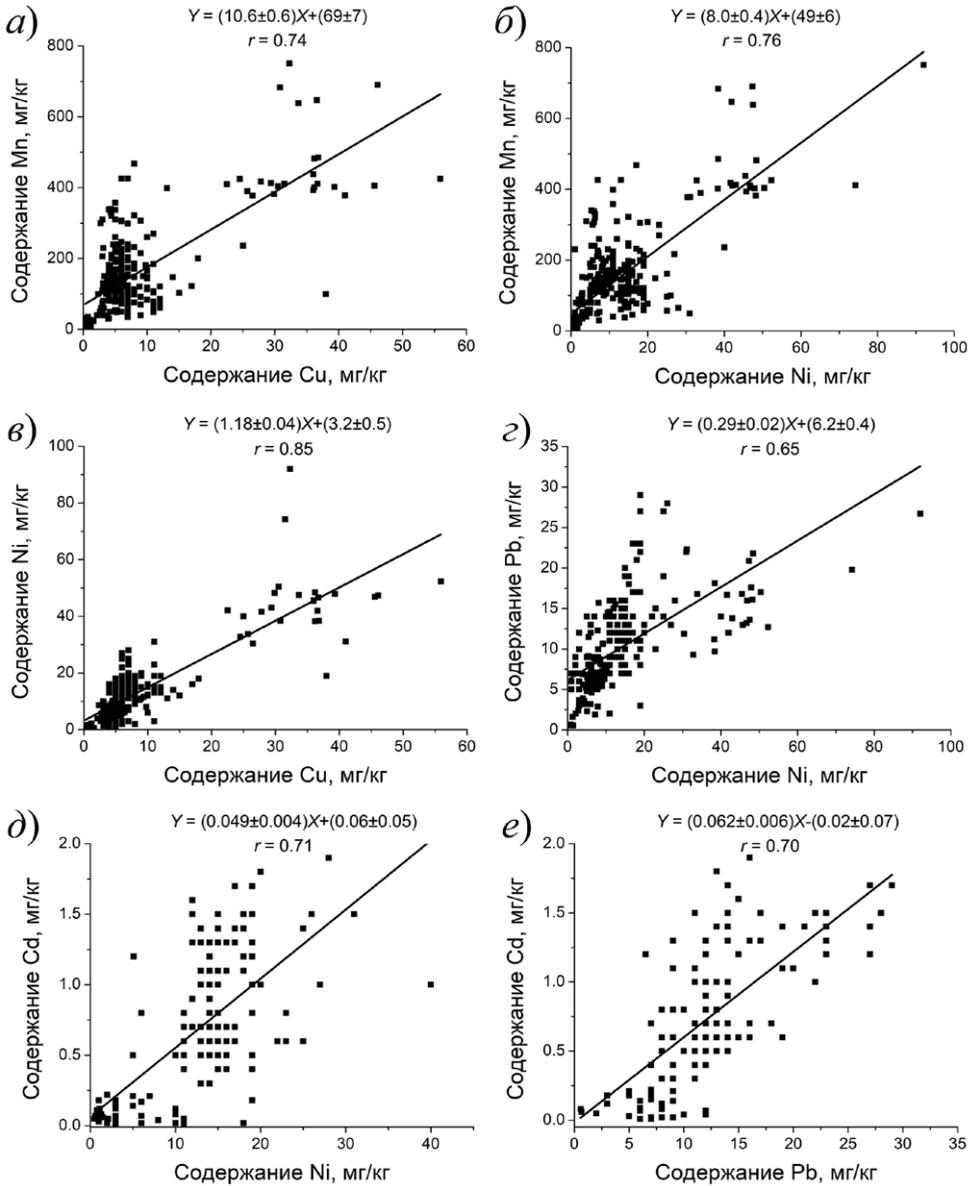


Рис. 4. Корреляции содержаний тяжелых металлов (марганца и меди (а), марганца и никеля (б), никеля и меди (в), свинца и никеля (г), кадмия и никеля (д), кадмия и свинца (е)) в донных отложениях Северного Каспия

Полученные корреляционные зависимости между содержаниями различных металлов в донных отложениях позволяют предполагать источники их поступления, что можно использовать для решения задач экомониторинга и охраны окружающей среды.

Благодарности. Авторы выражают благодарность ученому секретарю ФГБУ «КаспМНИЦ» кандидату биологических наук Дегтяревой Ларисе Вячеславне.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. *Apodaca L.E., Driver N.E., Bails J.B.* Occurrence, transport, and fate of trace elements, Blue River basin, Summit County, Colorado: An integrated approach // *Environ. Geol.* 2000. V. 39, No 8. P. 901–913. <https://doi.org/10.1007/s002549900066>.
2. *Müller G., Furrer R.* Heavy metals in the sediments of the Elbe River 1972–1994 // *Proc. Int. Conf. on Heavy Metals in the Environment*. Wilken R.-D., Förstner U., Knöchel A. (Eds.). Edinburgh: CEP Consult, 1995. V. 2. P. 83–86.
3. *Линник П.Н., Осадчая Н.Н., Набиванец Ю.Б., Евтушенко Н.Ю.* Оценка физико-химического состояния тяжелых металлов в водах Дуная на различных его участках // *Вод. ресурсы*. 1993. Т. 20, № 4. С. 449–464.
4. *Moore J.M.* Inorganic Contaminants of Surface Water: Research and Monitoring Priorities. Ser: Springer Series on Environmental Management. New York, NY: Springer, 1991. x, 334 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3004-5>.
5. *Мур Дж.В., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния: Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 288 с.
6. *Орешкин В.Н., Хаитов И.Г., Рубанов И.В.* Кадмий в донных отложениях Аральского моря // *Вод. ресурсы*. 1993. Т. 20, № 3. С. 376–379.
7. *Папина Т.С.* Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем: Аналит. обзор Новосибирск: ГПНТБ СО РАН; ИВЭП СО РАН, 2001. 58 с.
8. *Гордеев В.В., Орешкин В.Н.* Серебро, кадмий и свинец в водах реки Амазонки, ее притоков и эстуарии // *Геохимия*. 1990. № 2. С. 244–256.
9. *Brook E.J., Moore J.N.* Particle-size and chemical control of As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn in bed sediment from the Clark Fork River, Montana (U.S.A.) // *Sci. Total Environ.* 1988. V. 76, No 2–3. P. 247–266. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(88\)90111-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(88)90111-8).
10. *Корж В.Д.* Геохимия элементного состава гидросферы. М.: Наука, 1991. 243 с.
11. *Sutherland R.A.* Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii // *Environ. Geol.* 2000. V. 39, No 6. P. 611–627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>.
12. *Förstner U.* Non-linear release of metals from aquatic sediments // *Salomons W., Stigliani W.M.* (Eds.) Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments. Ser.: Environmental Science. Berlin, Heidelberg: Springer, 1995. P. 247–307. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79418-6_11.
13. *Lakshmana B., Jayaraju N., Sreenivasulu G., Lakshmi Prasad T., Nagalakshmi K., Pramod Kumar M., Madakka M., Praveena B.* Heavy metals distribution in the bottom sediments of Nizampatnam Bay – Lankevanidibba Coast, East Coast of India // *J. Trace Elem. Miner.* 2023. V. 6. Art. 100092. <https://doi.org/10.1016/j.jtemin.2023.100092>.
14. *Patra A., Das S., Mandal A., Mondal N.S., Kole D., Dutta P., Ghosh A.R.* Seasonal variation of physicochemical parameters and heavy metal concentration in water and bottom sediment at harboring areas of Digha coast, West Bengal, India // *Reg. Stud. Mar. Sci.* 2023. V. 62. Art. 102945. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2023.102945>.
15. *Bantan R.A., Al-Dubai T.A., Al-Zubieri A.G.* Geo-environmental assessment of heavy metals in the bottom sediments of the Southern Corniche of Jeddah, Saudi Arabia // *Mar. Pollut. Bull.* 2020. V. 161, Pt. A. Art. 111721. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111721>.
16. *El-Sayed S.A., Moussa E.M.M., El-Sabagh M.E.I.* Evaluation of heavy metal content in Qaroun Lake, El-Fayoum, Egypt. Part I: Bottom sediments // *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 2015. V. 8, No 3. P. 276–285. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.02.011>.

17. Song Y., Ji J., Yang Z., Yuan X., Mao C., Frost R.L., Ayoko G.A. Geochemical behavior assessment and apportionment of heavy metal contaminants in the bottom sediments of lower reach of Changjiang River // CATENA. 2011. V. 85, No 1. P. 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2010.12.009>.
18. Hou Z., Li J., Cheng H., Sun Y., Li B., Zhang Y., Li H. Temporal variation and pollution status of heavy metals in core sediments from Jiangsu intertidal area, China // Mar. Pollut. Bull. 2024. V. 200. Art. 116111. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116111>.
19. 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. № 1(29). С. 78–88.
20. Ergül H.A., Topcuoğlu S., Ölmez E., Kirbaşoğlu Ç. Heavy metals in sinking particles and bottom sediments from the eastern Turkish coast of the Black Sea // Estuarine, Coastal Shelf Sci. 2008. V. 78, No 2. P. 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2008.01.006>.
21. Nguyen Nhu T., Bui Van N., Le D.-A., Huong T.T.T., Nguyen T.-D., Tung D.X., Tran H.-N., Sang P.N., Saiyad Musthafa M., Duong V.-H. Characteristics of heavy metals in surface sediments of the Van Don-Tra Co coast, northeast Vietnam // Reg. Stud. Mar. Sci. 2024. V. 73. Art. 103459. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2024.103459>.
22. Загрязняющие вещества в водах Волжско-Каспийского бассейна / отв. ред. В.Ф. Бреховских, Е.В. Островская. Астрахань: Издатель: Сорокин Роман Васильевич, 2017. 406 с.
23. РД 52.10.775-2013. Массовая доля металлов в донных отложениях. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии. М.: ФГБУ ГОИН, 2014. 30 с.
24. ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. М.: Госстандартинформ, 2019. 23 с.
25. РД 52.15.880-2019. Руководство по организации и проведению наблюдений, оценке состояния и загрязнения морской среды в районах разведки и разработки морских нефтегазовых месторождений. Астрахань: ФГБУ «КаспМНИЦ», 2019. 62 с.
26. Еришова Т.С., Зайцев В.Ф., Чаплыгин В.А., Шабоянц Н.Г. Эколого-геохимические особенности донных отложений некоторых районов Каспийского моря // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия. 2021. Т. 7 (73), № 2. С. 45–57.
27. Lyulko I., Ambalova T., Vasiljeva T. To integrated water quality assessment in Latvia // MTM (Monitoring Tailor-Made) III: Proc. Int. Workshop on Information for Sustainable Water Management. Nunspeet, 2001. P. 449–452.
28. Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River // Geol. J. 1969. V. 2, No 3. P. 108–118.
29. Tomlinson D.L., Wilson J.G., Harris C.R., Jeffrey D.W. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index // Helgol. Meeresunters. 1980. V. 33, No 1–4. P. 566–575. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>.
30. Loska K., Cebula J., Pelczar J., Wiechula D., Kwapuliński J. Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indices to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland // Water, Air, Soil Pollut. 1997. V. 93, No 1. P. 347–365. <https://doi.org/10.1007/BF02404766>.
31. Barbieri M. The importance of Enrichment Factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo) to evaluate the soil contamination // J. Geol. Geophys. 2016. V. 5, No 1. Art. 1000237. <http://dx.doi.org/10.4172/2381-8719.1000237>.
32. Леонтьев О.К. Физическая география Мирового океана. М.: Издательство Московского государственного университета, 1982. 200 с.

33. Светашева Д.Р., Татарников В.О., Очеретный М.А., Бакун О.И. Полиароматические углеводороды в донных отложениях Каспийского моря // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2023. Т. 165, кн. 2. С. 263–280. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.2>.
34. Хрусталеv Ю.П., Ковалев В.В., Мартыненко Е.Г. Закономерности накопления и распределения тяжелых металлов в водной толще Каспийского моря // Материалы I Все-союзной конференции по рыбохозяйственной токсикологии. Рига. 1988. С. 175–177.

Поступила в редакцию 27.03.2024

Принята к публикации 25.05.2024

Светашева Диана Рафаиловна, младший научный сотрудник

ФГБУ «Каспийский морской научно-исследовательский центр»

ул. Ширяева, д. 14, г. Астрахань, 414024, Россия

E-mail: svetashevadr@yandex.ru

Очеретный Максим Александрович, научный сотрудник

ФГБУ «Каспийский морской научно-исследовательский центр»

ул. Ширяева, д. 14, г. Астрахань, 414024, Россия

E-mail: netstormmaktis@gmail.com

Бакун Ольга Ивановна, кандидат биологических наук, ведущий инженер по охране окружающей среды

ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть»,

ул. Адмиралтейская, д. 1, корп. 2, г. Астрахань, 414000, Россия

E-mail: olga.bakun@lukoil.com

ISSN 2542-064X (Print)

ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2024, vol. 166, no. 3, pp. 495–512

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.495-512

Heavy Metals in the Bottom Sediments of the Northern Caspian Sea Region during the Period from 2012 to 2021

D.R. Svetasheva^{a}, M.A. Ocheretny^{a**}, O.I. Bakun^{b***}*

^aCaspian Marine Scientific Research Center, Astrakhan, 414024 Russia

^bLUKOIL-Nizhnevolzhskneft, Astrakhan, 414000 Russia

*E-mail: *svetashevadr@yandex.ru, **netstormmaktis@gmail.com, ***olga.bakun@lukoil.com*

Received March 27, 2024; Accepted May 25, 2024

Abstract

Heavy metal pollution of the bottom sediments in the Northern Caspian Sea region was assessed for the period from 2012 to 2021. The concentrations and pollution levels of heavy metals were determined using the standard indices as part of the industrial environmental monitoring at the license site in the northern part of the Caspian Sea. Based on the concentrations of all identified metals (zinc, copper, lead, cadmium, nickel, iron, and manganese), significant spatial and temporal variations were observed. The values obtained did not exceed those of international sediment quality standards, thus suggesting that the studied bottom sediments were only slightly polluted by heavy metals. However, certain areas showed high levels of pollution, such as the northwestern area with the elevated iron levels and the central area

with the maximum lead and cadmium concentrations. The statistical analysis of geochemical parameters of the bottom sediments revealed distinct patterns in the distribution of heavy metals.

Keywords: Caspian Sea, Northern Caspian Sea region, bottom sediments, heavy metals, allowable concentrations, enrichment factor, geoaccumulation index, pollution load index

Acknowledgments. The assistance of Larisa V. Degtyareva (PhD in Biology, Scientific Secretary of the Caspian Marine Scientific Research Center) is gratefully acknowledged.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Figure Captions

Fig. 1. Interannual dynamics of the average concentrations of manganese and iron (a), as well as zinc, copper, nickel, lead, and cadmium (b) in the bottom sediments of the Caspian Sea.

Fig. 2. Spatial distribution of the geoaccumulation index (I_{geo}) for iron (a), manganese (b), zinc (c), copper (d), nickel (e), lead (f), and cadmium (g) in the Northern Caspian Sea region.

Fig. 3. Spatial distribution of the pollution load index (PLI) during the spring (a) and autumn (b) seasons in the Northern Caspian Sea region for the period from 2012 to 2021.

Fig. 4. Correlations of the heavy metal levels (manganese and copper (a), manganese and nickel (b), nickel and copper (c), lead and nickel (d), cadmium and nickel (e), cadmium and lead (f)) in the bottom sediments of the Northern Caspian Sea region.

References

1. Apodaca L.E., Driver N.E., Bails J.B. Occurrence, transport, and fate of trace elements, Blue River basin, Summit County, Colorado: An integrated approach. *Environ. Geol.*, 2000, vol. 39, no. 8, pp. 901–913. <https://doi.org/10.1007/s002549900066>.
2. Müller G., Furrer R. Heavy metals in the sediments of the Elbe River 1972–1994. *Proc. Int. Conf. on Heavy Metals in the Environment*. Wilken R.-D., Förstner U., Knöchel A. (Eds.). Vol. 2. Edinburgh, CEP Consult, 1995, pp. 83–86.
3. Linnik P.N., Osadchachya N.N., Nabivanets Yu.B., Evtushenko N.Yu. Assessment of the physico-chemical state of heavy metals in the water at various sites of the Danube River. *Vodn. Resur.*, 1993, vol. 20, no. 4, pp. 449–464. (In Russian)
4. Moore J.M. *Inorganic Contaminants of Surface Water: Research and Monitoring Priorities*. Ser: Springer Series on Environmental Management. New York, NY, Springer, 1991. x, 334 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3004-5>.
5. Moore J.W., Ramamoorthy S. *Tyazhelye metally v prirodnykh vodakh. Kontrol' i otsenka vliyaniya* [Heavy Metals in Natural Waters: Applied Monitoring and Impact Assessment]. Moscow, Mir, 1987. 288 p. (In Russian)
6. Oreshkin V.N., Khaitov I.G., Rubanov I.V. Cadmium in bottom sediments of the Aral Sea. *Vodn. Resur.*, 1993, vol. 20, no. 3, pp. 376–379. (In Russian)
7. Papina T.S. *Transport i osobennosti raspredeleniya tyazhelykh metallov v ryadu: voda - vzheshennoe veshchestvo – donnye otlozheniya rechnykh ekosistem: Analt. obzor* [Transport and Heavy Metal Distribution: Water – Suspended Matter – Sediments of River Ecosystems: An Analytical Review]. Novosibirsk, GPNTB Sib. Otd. Ross. Akad. Nauk, IVEP Sib. Otd. Ross. Akad. Nauk, 2001. 58 p. (In Russian)
8. Gordeev V.V., Oreshkin V.N. Silver, cadmium, and lead in the waters, tributaries, and estuary of the Amazon River. *Geokhimiya*, 1990, no. 2, pp. 244–256. (In Russian)
9. Brook E.J., Moore J.N. Particle-size and chemical control of As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn in bed sediment from the Clark Fork River, Montana (U.S.A.). *Sci. Total Environ.*, 1988, vol. 76, nos. 2–3, pp. 247–266. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(88\)90111-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(88)90111-8).
10. Korzh V.D. *Geokhimiya elementnogo sostava gidrosfery* [Geochemistry of Elements in Hydrosphere]. Moscow, Nauka, 1991. 243 p. (In Russian)
11. Sutherland R.A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.*, 2000, vol. 39, no. 6, pp. 611–627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>.

12. Förstner U. Non-linear release of metals from aquatic sediments. In: Salomons W., Stigliani W.M. (Eds.) *Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments*. Ser.: Environmental Science. Berlin, Heidelberg, Springer, 1995, pp. 247–307. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79418-6_11.
13. Lakshmana B., Jayaraju N., Sreenivasulu G., Lakshmi Prasad T., Nagalakshmi K., Pramod Kumar M., Madakka M., Praveena B. Heavy metals distribution in the bottom sediments of Nizampatnam Bay – Lankevanidibba Coast, East Coast of India. *J. Trace Elem. Miner.*, 2023, vol. 6, art. 100092. <https://doi.org/10.1016/j.jtemin.2023.100092>.
14. Patra A., Das S., Mandal A., Mondal N.S., Kole D., Dutta P., Ghosh A.R. Seasonal variation of physicochemical parameters and heavy metal concentration in water and bottom sediment at harboring areas of Digha coast, West Bengal, India. *Reg. Stud. Mar. Sci.*, 2023, vol. 62, art. 102945. <https://doi.org/10.1016/j.risma.2023.102945>.
15. Bantan R.A., Al-Dubai T.A., Al-Zubieri A.G. Geo-environmental assessment of heavy metals in the bottom sediments of the Southern Corniche of Jeddah, Saudi Arabia. *Mar. Pollut. Bull.*, 2020, vol. 161, pt. A, art. 111721. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111721>.
16. El-Sayed S.A., Moussa E.M.M., El-Sabagh M.E.I. Evaluation of heavy metal content in Qaroun Lake, El-Fayoum, Egypt. Part I: Bottom sediments. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, 2015, vol. 8, no. 3, pp. 276–285. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.02.011>.
17. Song Y., Ji J., Yang Z., Yuan X., Mao C., Frost R.L., Ayoko G.A. Geochemical behavior assessment and apportionment of heavy metal contaminants in the bottom sediments of lower reach of Changjiang River. *CATENA*, 2011, vol. 85, no. 1, pp. 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2010.12.009>.
18. Hou Z., Li J., Cheng H., Sun Y., Li B., Zhang Y., Li H. Temporal variation and pollution status of heavy metals in core sediments from Jiangsu intertidal area, China. *Mar. Pollut. Bull.*, 2024, vol. 200, art. 116111. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116111>.
19. Novikov M.A., Zhilin A.Yu. Distribution of heavy metals in the bottom sediments of the Barents Sea (based on the statistical analysis). *Vestn. KRAUNTs. Nauki Zemle*, 2016. no. 1(29), pp. 78–88. (In Russian)
20. Ergül H.A., Topcuoğlu S., Ölmez E., Kırbaoğlu Ç. Heavy metals in sinking particles and bottom sediments from the eastern Turkish coast of the Black Sea. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.*, 2008, vol. 78, no. 2, pp. 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2008.01.006>.
21. Nguyen Nhu T., Bui Van N., Le D.-A., Huong T.T.T., Nguyen T.-D., Tung D.X., Tran H.-N., Sang P.N., Saiyad Musthafa M., Duong V.-H. Characteristics of heavy metals in surface sediments of the Van Don-Tra Co coast, northeast Vietnam. *Reg. Stud. Mar. Sci.*, 2024, vol. 73, art. 103459. <https://doi.org/10.1016/j.risma.2024.103459>.
22. Brekhovskikh V.F., Ostrovskaya E.V. (Eds.) *Zagryznyayushchie veshchestva v vodakh Volzhsko-Kaspiiskogo basseina* [Pollutants in the Waters of the Volga-Caspian Basin]. Astrakhan, Sorokin Roman Vasil'evich, 2017. 406 p. (In Russian)
23. Guiding Document 52.10.775-2013. Mass fraction of metals in bottom sediments. Measurements by atomic absorption spectrometry. Moscow, FGBU GOIN, 2014. 30 p. (In Russian)
24. State Standard 12536-2014. Soils. Methods for laboratory determination of granulometric (grain-size) and microaggregate composition. Moscow, Gosstandartinform, 2019. 23 p. (In Russian)
25. Guiding Document 52.15.880-2019. Guidelines for the organization and conduct of observations, assessment of the state and pollution of the marine environment in the areas of exploration and development of offshore oil and gas fields. Astrakhan, FGBU “KaspmNITs”, 2019. 62 p. (In Russian)
26. Ershova T.S., Zaitsev V.F., Chaplygin V.A., Shaboyants N.G. Ecological and geochemical characteristics of bottom sediments in some areas of the Caspian Sea. *Uch. Zap. Krym. Fed. Univ. im. V.I. Vernadskogo. Biol. Khim.*, 2021, vol. 7 (73), no. 2, pp. 45–57. (In Russian)
27. Lyulko I., Ambalova T., Vasiljeva T. To integrated water quality assessment in Latvia. *MTM (Monitoring Tailor-Made) III: Proc. Int. Workshop on Information for Sustainable Water Management*. Nunspeet, 2001. pp. 449–452.
28. Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geol. J.*, 1969, vol. 2, no. 3, pp. 108–118.
29. Tomlinson D.L., Wilson J.G., Harris C.R., Jeffrey D.W. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgol. Meeresunters.*, 1980, vol. 33, nos. 1–4, pp. 566–575. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>.

30. Loska K., Cebula J., Pelczar J., Wiechuła D., Kwapuliński J. Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indices to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water, Air, Soil Pollut.*, 1997, vol. 93, no. 1, pp. 347–365. <https://doi.org/10.1007/BF02404766>.
31. Barbieri M. The importance of Enrichment Factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo) to evaluate the soil contamination. *J. Geol. Geophys.*, 2016, vol. 5, no. 1, art. 1000237. <http://dx.doi.org/10.4172/2381-8719.1000237>.
32. Leont'ev O.K. *Fizicheskaya geografiya Mirovogo okeana* [Physical Geography of the World Ocean]. Moscow, Izd. Mosk. Gos. Univ., 1982. 200 p. (In Russian)
33. Svetasheva D.R., Tatarnikov V.O., Ocheretny M.A., Bakun O.I. Polyaromatic hydrocarbons in the bottom sediments of the Caspian Sea. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta Seriya Estestvennye Nauki*. 2023, vol. 165, no. 2, pp. 263–280. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.2.263-280>. (In Russian)
34. Khrustalev Yu.P., Kovalev V.V., Martynenko E.G. Patterns of heavy metal accumulation and distribution in the waters of the Caspian Sea. *Materialy I Vsesoyuznoi konferentsii po rybokhozyaistvennoi toksikologii* [Proc. 1st All-Union Conf. on Fishery Toxicology]. Riga, 1988. pp. 175–177. (In Russian)

⟨ **Для цитирования:** Светашева Д.Р., Очеретный М.А., Бакун О.И. Тяжелые металлы в донных отложениях Северного Каспия в 2012–2021 гг. // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 3. С. 495–512. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.495-512>. ⟩

⟨ **For citation:** Svetasheva D.R., Ocheretny M.A., Bakun O.I. Heavy metals in the bottom sediments of the Northern Caspian Sea region during the period from 2012 to 2021. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 3, pp. 495–512. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.495-512>. (In Russian) ⟩