



## КАСПИЙСКОГО МОРЯ

© 2008. **Мелякина Э.И., \* Кисилев А.В., Зайцев В.Ф., Гусейнова С.А.**  
Астраханский государственный технический университет  
\* Каспийская нефтегазовая компания

Распределение и миграция металлов в водных системах контролируется преимущественно характером донных отложений и водной массы. Интенсивность поступления микроэлементов из донных отложений зависят от физической структуры и химической природы последних, определяющих в свою очередь силу связи с ними химических элементов

Distribution and migration of metals in water systems is supervised mainly by character ground adjournment and water weight. Intensity of receipt of microcells from ground adjournment depend on physical structure and the chemical nature of last, defining in turn force of communication with them chemical elements

Анализ металлов производился в различных слоях донных отложений, отобранных в районах юго-восточной части Северного Каспия и северо-западной части Северного Каспия.

Для определения содержания переходных форм металлов в донных отложениях применялся метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Экстракция металлов из донных осадков производилась концентрированной азотной кислотой (HNO<sub>3</sub>). Кислота была предварительно очищена перегонкой. Донные отложения высушивались до постоянного веса при температуре 110-°C. Навеска пробы 1 г помещалась в колбу Кьельдаля, заливалась 7-8 мл азотной кислоты и кипятилась на песочной бане в течение 24 часов. Затем, полученные экстракты отфильтровывались в пробирки, объем проб доводили до 10 мл.

Количественный анализ проводили на спектрофотометре (Atomic absorption spectrophotometer) «Hitachi» модели 180-50. Применялась трехщелевая ацетилено-пропановая горелка, газ – пропан, окислитель – воздух. Для каждого металла использовалась отдельная лампа с полым катодом.

В тех случаях, когда концентрация металлов в исследуемых образцах была выше, чем в стандартных растворах (over calibration), применялись стандартные растворы с концентрацией до 25 мг/л, а также разведение проб в 10 и более раз с последующим пересчетом. Для контроля точности определения содержания элементов в исследуемых образцах проводился одновременный анализ донных отложений с известным содержанием металлов. Сопоставимость результатов анализа стандартных упомянутых донных отложений по таким элементам, как Cd, Cu была удовлетворительной, расхождение не превышало 20%. Среднее содержание изученных металлов располагаются в убывающий ряд: следующим образом; марганец > цинк > никель > свинец = медь > кадмий.

Анализируя грунты Северо-Западной части Каспия следует отметить, что металлы на этой станции располагаются по их количеству в следующий убывающий ряд: марганец > цинк > никель > медь > свинец > кадмий.

Сравнивая между собой станции – Юго-Восточной части Северного Каспия и Северо-западной части Северного Каспия следует заметить, что грунты, отобранные на станциях Юго-Восточной части Северного Каспия отличаются по накоплению элементов от других изученных районов Северного Каспия снижением уровня содержания металлов в грунтах. Так по марганцу и никелю происходит снижение среднего уровня почти в 3 раза, по свинцу примерно в 2 раза, по цинку и меди больше чем в 4 раза. Объясняется это скорее всего тем, что станции Юго-Восточной части Северного Каспия имеют по сравнению с другими районами Северного Каспия повышенную соленость (до 26%). Кроме того восточная часть Северного Каспия отличается и пониженным количеством растворенных в воде минерального фосфора, аммонийного и нитратного азота, кремниевой кислоты по сравнению с Западной частью Северного Каспия. Осадки Восточной части Северного Каспия характеризуются высокой карбонатностью и очень бедны растворимыми соединениями. Карбонатность осадков составляет 50-60%, тогда как в Западной части Северного Каспия этот показатель составляет всего лишь 10-20%. Известно, что повышенная жесткость способствует осаждению металлов на дно водоема.



Осадки Западной части обогащены микроэлементами за счет поступления сюда речных вод (Волжский сток) с повышенной концентрацией взвешенных веществ (возможно антропогенного характера) и усиленной коагуляцией взвесей в условиях повышенного рН морских вод.

Для изучения динамики накопления подвижных форм металлов в разных слоях грунтов мы определили послойный коэффициент миграции тяжелых металлов.

Анализируя полученные данные по миграции металлов в грунтах Северного Каспия следует отметить, что наибольшая миграция элементов на изученных станциях обнаружена при переходе от восьмого к девятому слою грунта, т.е. от 36 до 45 см глубины грунта, а наименьшая при переходе от третьего до пятого слоя грунтов, т.е. от 11 до 25 см.

При сравнительном анализе коэффициентов миграции в системе грунтов различных глубин можно отметить, что в большинстве случаев этот показатель приближается к единице.

Для изучения взаимоотношений между химическими элементами в донных осадках, выявлению синергизма и антагонизма между металлами мы исследовали соотношение концентраций некоторых микроэлементов между собой. Так отношение цинк-кадмий было наиболее лабильным и на разных станциях составляло от 40 до 254. Соотношение концентраций других элементов в исследуемых грунтах довольно стабильно и составляет: цинк-медь 2,2-2,6; марганец-цинк 6,1-9,8; свинец-никель 0,3-0,5; свинец-кадмий 16-51.

Таким образом, содержание металлов в различных слоях донных отложений Каспийского моря подвержено существенным колебаниям. Тем не менее, определенные тенденции просматриваются.

Оказалось, что в поверхностных слоях грунта исследованных элементов несколько меньше, чем в более глубоких. По нашему мнению, обнаруженная закономерность связана с тем, что верхние слои донных осадков подвержены различному влиянию как со стороны воды, так и живых организмов, а поскольку пробы отбирались в летнее время, то данные анализа отражают лишь конкретную ситуацию, когда большое количество переходных форм металлов было из грунта вовлечено в трофический круговорот. В связи с этим объяснимо последующее увеличение концентрации металлов в слоях грунта в пределах около 6-8 см. Имеющееся уменьшение концентрации в слоях от 8-10 см и глубже мы связываем с тем, что ранее загрязнение воды тяжелыми металлами не было таким, как в современных условиях, когда за последние 15 лет увеличилось среднее содержание меди в 11,5 раза, цинка – в 9,8 раза, свинца – в 5,6 раза, кадмия – в 4,9 раза. Т.е. мы наблюдаем слой донных отложений с антропогенным загрязнением металлами.

По своему поведению металлы, обнаруженные в донных отложениях можно разделить на две группы. В первую группу вошли марганец и свинец, распределение которых совпадало с распределением крупнозернистого песка ( $r=0,5-0,8$ ). Распределение других металлов по данным корреляционного анализа не было связано с распределением тех или иных фракций донных отложений. В период наблюдений концентрация большинства тяжелых металлов в донных отложениях оставалась стабильной или испытывала незначительные колебания. Было отмечено только снижение содержания цинка. Динамика содержания тяжелых металлов в донных отложениях, по-видимому, была связана с геохимическими процессами, главным из которых является процесс переноса металлов во взвешенной форме из отмелей в приглубую часть Северного Каспия и далее в Средний Каспий.

Концентрации в донных отложениях цинка, меди, никеля и свинца на большинстве станций превышают ПДК. Следует, однако, отметить, что для изученных районов приведенные значения являются обычными (фоновыми). В таких случаях говорят об ассоциациях элементов, находящихся в повышенных концентрациях.

Ассоциации химических элементов определяются первичным наличием в грунтах подвижных элементов, способных перемещаться и концентрироваться на соответствующих барьерах. Чаще всего к ним относятся свинец, цинк, марганец, медь, кобальт, никель.

Обычно ассоциации химических элементов, образующих аномалии в грунтах, возникают из-за того, что в грунты периодически поступают газообразные продукты от углеводородных залежей. К ним в первую очередь относятся сами углеводороды, водород, углекислый газ, инертные газы. Их бактериальное разложение, сопровождающееся различными химическими реакциями, приводит к формированию в грунтах многочисленных и разнообразных геохимических барьеров (сероводородного, кислого, щелочного, сорбционного, биогенного). Происходящие на таких участках окислитель-



но-восстановительные реакции (с участием бактерий, разлагающих углеводороды) могут увеличить подвижность восстанавливающихся элементов переменной валентности, часто приводя их к «отгонке» из центральных частей участков. В результате всех указанных процессов в грунтах образуются аномалии перераспределения.

Также большое количество тяжёлых металлов поступает в изученные районы с речными водами, где в последствии они аккумулируются в донных отложениях. Кроме того, необходимо обратить внимание на способность некоторых тонкодисперсных частиц адсорбировать токсичные тяжелые металлы, присутствующие в водном потоке.