

№ 5804-В87

УДК 551.464.(262.5)

Б.И.Овсяный

# СОДЕРЖАНИЕ И СРЕДНЕЕ ВРЕМЯ ПРЕБЫВАНИЯ РАСТВОРЕННЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ЧЕРНОМ МОРЕ

Одним из критериев оценки процесса обмена веществ между гидросферой и литосферой, как известно, является время пребывания элемента в бассейне. Исходя из представлений об установившемся динамическом равновесии водной и солевой систем в Черном море [13], эти величины могут быть оценены и для черноморского бассейна.

В условиях динамически сбалансированной системы время пребывания элемента (Т) определяется как среднее время, в течение которого элемент находится в морской воде от момента поступления в водную толщу моря до его выведения 16. Следовательно,

$$T = \frac{A}{dA/dt},$$

где А - абсолютная масса элемента в море;  $dA/dt$  - скорость поступления или выведения элемента за единицу времени. В установившемся состоянии эти скорости равны и каждая из них может быть применена для вычисления. Поэтому при известных значениях абсолютной массы химического элемента в объеме воды моря расчет среднего времени пребывания (СВП) может быть выполнен на основе данных о ежегодном поступлении элемента в море, равно как и данных по скорости седиментации (или ежегодной реализации элемента в донных осадках).

Попытки оценить СВП некоторых макро- и микроэлементов в Черном море предпринимались и ранее [13, 17]. Однако при выполнении этих оценок не учитывались химические процессы трансформации элементов, протекающие на границе раздела река-море [4, 12], а также не принимались во внимание и другие источники поступлений, например, атмосферные выпадения, которые вносят

ный вклад в поставку ряда элементов в бассейн [7], хотя факторы имеют важное значение при соответствующей интерпретации величин времени пребывания.

Объективность расчета СВП возрастает не только при улучшении наших знаний о путях и характерных особенностях поступления в бассейн химических элементов, но и при получении новых, более надежных данных об их содержании в водной толще в различных формах нахождения (растворенной, взвешенной).

Для расчета абсолютных масс растворенных микроэлементов в Черном море мы использовали данные о содержании исследуемых элементов (Fe, Mn, Cu, V, Mo, Zn) в воде, полученные в МГИ АН УССР в 1970-1977 гг. и ранее частично опубликованные [5,10,12], также известные литературные данные, полученные в этот период [1,13,17].

Определение микроэлементов нами выполнялось химико-спектральным методом. Пробы морской воды незамедлительно после отбора фильтровали через мембранный фильтр типа "Синпор" (Чехословакия) с размером пор 0,45 мкм и подкисляли до pH 1,5-2,0 HCl о.с.ч. Для определения общего содержания растворенных металлов пробы обрабатывались персульфатом аммония при нагреве с кипячением с обратным холодильником в течение 30 мин.) для перевода части металлов, содержащихся в морской воде в виде металлоорганических соединений, в ионное состояние. Спектральное определение выполнялось после предварительного концентрирования металлов методом жидкостной экстракции в системе диэтилдитиокарбаминат натрия+8-оксихинолин-хлороформ. Воспроизводимость результатов составляет (в отн.%): 12 для никеля и ванадия; 15 для меди и железа; 14 для молибдена и 9 для марганца.

Абсолютные массы растворенных микроэлементов в Черном море вычислены по результатам анализа более 400 проб для водной толщи с глубинами 200 м исходя из среднего содержания элемента (мг в 1 м<sup>3</sup>) в водной толще и объема воды 4,8·10<sup>5</sup> км<sup>3</sup>. Расчет среднего содержания элемента в столбе воды под 1 м<sup>2</sup> был выполнен послойно ввиду значительной неоднородности содержания ряда микроэлементов в водной толще Черного моря (таблица 1), аналогично проведенному для главных ионов черноморских вод [13].

На основании существующей концепции времени пребывания [6] оценка величин СВП для растворенных элементов в глубоковод-

Таблица 1.

Содержание растворенных микроэлементов в водной толще глубоководной части ( $>200$  м) Черного моря: мкг/л и в столбе воды в граммах под 1 м<sup>2</sup>

| Гори-<br>зонт,<br>м | Fe    |                             | Mn     |                             | Cu    |                             | Ni    |                             | V     |                             | Mo    |                             | Zn    |                             |
|---------------------|-------|-----------------------------|--------|-----------------------------|-------|-----------------------------|-------|-----------------------------|-------|-----------------------------|-------|-----------------------------|-------|-----------------------------|
|                     | мкг/л | в слое,<br>г/м <sup>2</sup> | мкг/л  | в слое,<br>г/м <sup>2</sup> | мкг/л | в слое,<br>г/м <sup>2</sup> | мкг/л | в слое,<br>г/м <sup>2</sup> | мкг/л | в слое,<br>г/м <sup>2</sup> | мкг/л | в слое,<br>г/м <sup>2</sup> | мкг/л | в слое,<br>г/м <sup>2</sup> |
| 0                   | 3,9   | 0,052                       | 1,4    | 0,011                       | 1,6   | 0,021                       | 1,87  | 0,018                       | 0,69  | 0,010                       | 3,2   | 0,031                       | 3,2   | 0,061                       |
| 10                  | 6,5   | 0,083                       | 0,72   | 0,014                       | 2,6   | 0,048                       | 1,75  | 0,026                       | 1,1   | 0,014                       | 3,1   | 0,048                       | 4,1   | 0,054                       |
| 25                  | 4,6   | 0,106                       | 1,2    | 0,025                       | 3,8   | 0,071                       | 1,77  | 0,047                       | 0,68  | 0,021                       | 3,3   | 0,083                       | 2,7   | 0,064                       |
| 50                  | 3,9   | 0,190                       | 0,80   | 0,047                       | 1,9   | 0,095                       | 2,00  | 0,099                       | 1,0   | 0,055                       | 3,3   | 0,163                       | 2,4   | 0,118                       |
| 100                 | 3,7   | 0,080                       | 1,1    | 0,705                       | 1,8   | 0,041                       | 1,97  | 0,049                       | 1,2   | 0,034                       | 3,2   | 0,083                       | 2,3   | 0,054                       |
| 125                 | 2,7   | 0,124                       | 55,3   | 3,216                       | 1,5   | 0,031                       | 2,00  | 0,051                       | 1,5   | 0,034                       | 3,4   | 0,076                       | 2,0   | 0,060                       |
| 150                 | 7,2   | 0,240                       | 202    | 4,587                       | 0,98  | 0,024                       | 2,08  | 0,052                       | 1,2   | 0,036                       | 2,7   | 0,069                       | 2,8   | 0,051                       |
| 175                 | 12,0  | 0,314                       | 165    | 5,250                       | 0,97  | 0,025                       | 2,09  | 0,054                       | 1,7   | 0,038                       | 2,8   | 0,069                       | 1,3   | 0,039                       |
| 200                 | 13,1  | 0,773                       | 255    | 14,150                      | 1,0   | 0,040                       | 2,22  | 0,115                       | 1,3   |                             | 2,7   |                             | 1,8   | 0,065                       |
| 250                 | 17,8  | 0,780                       | 311    | 18,850                      | 0,62  | 0,031                       | 2,37  | 0,117                       | -     | 0,140                       | -     | 0,250                       | 0,8   | 0,060                       |
| 300                 | 13,4  | 2,320                       | 443    | 78,800                      | 0,61  | 0,109                       | 2,31  | 0,478                       | 1,5   | 0,280                       | 2,3   | 0,430                       | 1,6   | 0,260                       |
| 500                 | 9,8   | 4,175                       | 345    | 153,750                     | 0,48  | 0,238                       | 2,47  | 1,252                       | 1,3   | 0,675                       | 2,0   | 0,900                       | 1,0   | 0,525                       |
| 1000                | 6,9   | 3,275                       | 270    | 128,750                     | 0,47  | 0,238                       | 2,54  | 1,295                       | 1,4   | 0,650                       | 1,6   | 0,775                       | 1,1   | 0,500                       |
| 1500                | 6,2   | 2,975                       | 245    | 125,500                     | 0,48  | 0,260                       | 2,64  | 1,286                       | 1,2   | 0,600                       | 1,5   | 0,725                       | 0,9   | 0,400                       |
| 2000                | 5,7   | 1,013                       | 257    | 38,475                      | 0,56  | 0,061                       | 2,51  | 0,395                       | 1,2   | 0,180                       | 1,4   | 0,180                       | 0,7   | 0,105                       |
| 2150                | 7,8   |                             | 256    |                             | 0,25  |                             | 2,76  |                             | 1,2   |                             | 1,0   |                             | 0,7   |                             |
| столбе<br>оды       | 16,50 |                             | 572,13 |                             | 1,333 |                             | 5,354 |                             | 2,767 |                             | 3,882 |                             | 2,416 |                             |

- 370 -



водной части Черного моря была выполнена:

- 1) как отношение абсолютной массы элемента в глубоководной части моря в объеме к суммарной величине его ежегодного поступления в водную толщу;
- 2) как отношение абсолютной массы элемента в объеме глубоководной части моря к ежегодному поступлению растворенных элементов в донные осадки пелагиали.

Ежегодное поступление растворенных элементов рассчитано как суммарный вклад основных источников (речного стока с учетом процессов, протекающих в устьевых районах [II] и атмосферных выпадений [7]), количественные оценки которых установлены.

Ранее было показано [8], что скорости осадконакопления глубоководных осадков, рассчитанные для ряда растворенных элементов исходя из величин ежегодного поступления в донные осадки (результатирующая баланса) и средних концентраций элементов в типичных глубоководных осадках, хорошо согласуются с данными по современной скорости осадконакопления в пелагиали, которые были получены радиуглеродным методом [6]. Это позволяет утверждать, что полученные как результирующая баланса величины абсолютных масс растворенных элементов, ежегодно поступающих в донные осадки пелагиали, близки к реальным и могут быть использованы при расчетах СВП.

Результаты вычислений СВП растворенных микроэлементов для глубоководной зоны Черного моря представлены в таблице 2. Сравнение величин СВП, полученных двумя независимыми методами, показывает хорошую сходимость. Это свидетельствует о том, что основные источники поступлений элементов в морской бассейн определены верно, а полученные при оценке баланса статьи "прихода-расхода" близки к реальным.

Наибольшие расхождения величин СВП заметны только для молибдена, что связано с дополнительным источником поступления этого элемента в донные осадки из вод Нижнебосфорского течения.

Полученные нами величины времени пребывания для семи микроэлементов заметно отличаются от ранее известных для некоторых из этих элементов значений. Так, время пребывания марганца по Б.А. Скопинцеву составляет 2900 лет [13]. Близкое значение (2870 лет) приведено в работе [17]. Основная причина таких расхождений заключена в самой основе классической концепции време-



Среднее время пребывания растворенных микроэлементов  
в Черном море

| Показатели                                                                                                                         | Fe    | Mn      | Cu    | Ni    | V     | Mo     | Zn    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------|-------|-------|-------|--------|-------|
| Среднее содержание элементов в 1 м <sup>3</sup> , мг                                                                               | 7,674 | 265,106 | 0,620 | 2,481 | 1,287 | 1,806  | 1,124 |
| Абсолютная масса элемента в объеме воды глубоководной части (4,8·10 <sup>3</sup> км <sup>3</sup> ) Черного моря, 10 <sup>4</sup> т | 368,4 | 12725   | 29,8  | 119,1 | 61,8  | 86,7   | 54,0  |
| Ежегодное поступление в море, т                                                                                                    | 30140 | 9015    | 3215  | 1657  | 852   | 660    | 6650  |
| Ежегодная реализация в донных осадках, т                                                                                           | 28830 | 8690    | 2570  | 1300  | 800   | 1215   | 6060  |
| Время пребывания в воде Черного моря, в годах, из расчета:                                                                         |       |         |       |       |       |        |       |
| а) ежегодного поступления                                                                                                          | 122   | 14110   | 93    | 719   | 725   | 1310   | 81    |
| б) ежегодной реализации в осадках                                                                                                  | 127   | 14640   | 115   | 916   | 770   | 713    | 89    |
| Время пребывания элементов в Мировом океане*                                                                                       | 200   | 10000   | 20000 | 90000 | 80000 | 200000 | 20000 |

\* По Гольдбергу и др. (1971) [15].

пребывания, которая предполагает, что химические элементы выпадают из рек полностью в глубоководную часть морского бассейна и не учитывает, таким образом, процессы трансформации веществ, протекающие в устьевых зонах, хотя в Черном море они имеют для целого ряда элементов большое значение [4, 12].

Расчет СВП элементов, проведенный на основе тщательных количественных оценок и учета особенностей поступления веществ в бассейн позволяет получить не только удовлетворительное согласие величин в бассейне, позволяет получить не только удовлетворительное согласие величин при независимых методах расчета. Не менее важно получить такое значение, которое более точно характеризует величину времени пребывания как показатель реакционной способности элемента в море. Так, полученное СВП марганца, равное 14 тыс. лет, наиболее продолжительное в сравнении с подобными величинами для других элементов, что вполне отражает химические свойства и поведение марганца в водной среде глубоководной части Черного моря, основной объем которой составляют воды с восстановительной обстановкой. В этой среде в присутствии сероводорода марганец, как известно, не образует нерастворимых сульфидов и находится преимущественно в форме  $Mn^{2+}$  раств. Некоторые элементы (Cu, Zn и др.), для которых в сероводородной среде возможно образование собственных твердых фаз, характеризуются значительно меньшими величинами СВП, что указывает на их более высокую реакционную активность в восстановительной обстановке.

Таким образом, величины СВП, ранее полученные для марганца, были необоснованно низкими, не отвечающими его реакционной способности в данной геохимической обстановке.

Малое время пребывания в морской фазе железа ( $\sim 120$  лет), вертикальное распределение которого весьма неравномерно, связано с нахождением основной части этого элемента в коллоидной форме и осаждения в виде взвеси в процессе коагуляции коллоидов. Согласно оценке Н.М.Страхова [14], в восстановительной среде, характерной для Черного моря, лишь около 20 % железа может пребывать в растворе в виде  $Fe^{2+}$  раств. Полученное для железа значение СВП меньше времени обновления вод в глубоководной части Черного моря, которое составляет 200 лет [13]. Другие элементы, время пребывания которых также менее 200 лет (Cu, Zn), распределены в водной толще подобно железу. Те элемен-

СВП которых заметно превышает 200 лет (Ni, V и др.), имеют тенденцию к равномерному распределению, хотя геохимические и пелагические процессы могут вносить здесь свои коррективы.

Мы не рассчитывали время пребывания взвешенных элементов, так как наши знания о средних концентрациях микроэлементов во взвешенном веществе глубоководной части Черного моря еще недостаточны. Преобладание растворимых форм элементов в кислородной зоне, даже таких как железо и марганец [3,9] позволяет предполагать, что помимо удаления взвешенных элементов в устьевых зонах, происходит также дополнительное осаждение, а для некоторых элементов (например, молибдена) растворение взвешенного материала в прибрежных и мелководных частях бассейна, особенно северо-западной части. Это говорит о том, что осаждение микроэлементов, поступающих в глубоководную часть моря в составе терригенных взвесей, явно недооценено.

Сравнение полученных для Черного моря данных с результатами оценок СВП для Мирового океана (Гольдберг и др., 1971) [15] показывают, что для ряда исследованных элементов она на 2-3 порядка меньше, чем в Мировом океане. Ранее было установлено [2], что значение СВП элемента в водах морских бассейнов находится в тесной связи с их глубинами. По-видимому, эта зависимость, наряду с другими факторами, определяет интенсивность обмена веществ в системе вода - донные осадки.

Таким образом, получены новые данные о времени пребывания микроэлементов (Fe, Mn, Cu, Ni, V, Mo, Zn) в водной толще глубоководной зоны моря. Отмечается хорошее согласие полученных величин при оценке СВП двумя независимыми методами расчета - по ежегодному поступлению элементов в водную толщу и по скорости осаждения в пелагической части моря. Однако в случае, когда имеется дополнительный источник поступления элемента в донные осадки (например, молибдена - с водами Нижнебосфорского течения), различия значений СВП, полученных двумя методами, заметны. Для Черного моря характерны более низкие, чем для Мирового океана, значения СВП. Это является следствием региональных отличий Черноморского бассейна - как его морфометрии, так и геохимических условий.



Литература

Бабинец А.Е., Жоров В.А., Совга Е.Е. и др. Цинк в Черном море. Геологич.ж., т.40, № 3, 1980, с.37-47.

Батурин Г.Н., Коченов А.В., Миграция урана в реках и время его пребывания в водах Мирового океана, морей и озер. Геохимия, № 6, 1969, с.715-723.

Беляев Л.И., Овсяный Е.И. О некоторых формах существования микроэлементов в воде Черного моря. МГОИ, № 4 (54), 1971, с. 162-170.

Демина Л.Л., Гордеев В.В., Фомина Л.С. Формы Fe, Mn, Zn и Cu в речной воде и взвеси и их изменения в зоне смешения речных вод с морскими (на примере рек бассейнов Черного, Азовского и Каспийского морей). Геохимия, 1978, № 8, с.1211-1229.

Еремеев В.Н., Еремеева Л.В., Овсяный Е.И. Вертикальное распределение и перенос марганца, железа, ванадия в глубоководной части Черного моря. В сб. "Комплексные океанологические исследования Черного моря по программе СКОИЧ". Изд. МГИ АН УССР, Севастополь, 1979, с.98-109.

Ковалюх Н.Н., Митропольский А.Ю., Собонович Э.В., Радиоуглеродный метод в морской геологии. К., "Наукова думка", 1977, 75 с.

Матвеев А.А., Овсяный Е.И., Пономаренко Л.М. Атмосферные выпадения как источник поступления вещества в Черное море. в кн.: Комплексные исследования Черного моря. Севастополь, 1979, с.134-141.

Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный Е.И. Геохимия Черного моря. К., "Наукова думка", 1982.

Морозов Н.П., Патин С.А., Никоненко Е.М. Микроэлементы в воде, взвесах и гидробионтах Черного моря. "Геохимия", 1976, № 9, с.1391-1399.

Овсяный Е.И. Ванадий и молибден в воде Черного моря. В кн.: "Вопросы физики моря", Севастополь, 1972, с.100-114

Овсяный Е.И. Поступление микроэлементов в Черноморский бассейн с речным стоком. В кн. "Комплексные гидрофизические и гидрохимические исследования Черного моря. Севастополь, 1980, с.112-118.

2. Овсянный Е.И., Еремеева Л.В. Распределение микроэлементов в северо-западной части Черного моря и речной сток. В кн.: "Комплексные гидрофизические и гидрохимические исследования Черного моря". Севастополь, 1980, с.119-129.
3. Скопинцев Б.А. Формирование современного химического состава вод Черного моря". Л., Гидрометеиздат, 1975, 336 с.
4. Страхов Н.М., О формах железа в осадках Черного моря. Докл. АН СССР, 1958, т.118, № 4, с.803-806
5. Brewer P.G. Minor elements in sea water. In: Chemical oceanography, 2 nd Ed., vol. 1, Acad.Press, Lond.-New-York, 1975, pp. 415-469.
6. Goldberg E.D. Minor elements in sea water. In: Chemical oceanography. Ed.Riley J.P. and Skirrow Acad.presses, Ind., 1965, pp.163-196.
7. Spencer D.W. and Brewer P.G. Vertical Advection Diffusion and Redox Potentials as Controls on the Distribution of Manganese and Other Trace Metals Dissolved in Waters of the Black Sea. - "Journal of Geophysical Research". Oceans and Atmospheres, 1971, vol. 76, № 24, p. 5877-5892.