

## МЕДЬ, ЦИНК И МАРГАНЕЦ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ АЗОВСКОГО МОРЯ

Л. И. Рожанская

(Институт биологии южных морей АН УССР)

Согласно [11, 12] образование донных осадков в морях в схеме сводится к выветриванию «веществ» на водосборных площадях, переносу и поступлению их в виде твердого стока в конечный водоем (море), оседанию и преобразованию в процессе диагенеза. В конечном итоге осадки морей генетически состоят из частиц, механических осажденных (терригенных), биогенных и хемотрогенных.

Одной из характерных особенностей осадкообразования в Азовском море, как указывают Д. Г. Панов и М. К. Спичак [7], является значительное превышение в донных отложениях биогенных компонентов над терригенными. Авторы отмечают, что биогенные компоненты осадконакопления в Азовском море в год составляют 24,0, терригенные — 16,0 и хемотрогенные — 1,1 млн. т. Эта особенность состава донных осадков Азовского моря определяется его высокой биологической продуктивностью (богатством планктона и бентоса).

Распределение осадков поверхностного слоя Азовского моря приводит А. П. Александров [1] (рис. 1). Прибрежная полоса моря состоит из песков (слабораковинных и раковинных), которые в западной половине моря и в Таганрогском заливе переходят в алевритовый и слабораковинный алевритовый ил, а в восточной половине — в ракушечник и в раковинный ил. Всю центральную часть моря занимают тонкие глинистые илы.

По данным А. С. Пахомовой [9], осадки Таганрогского залива по механическому составу более крупнозернисты. Здесь располагаются песчаные илы с преобладанием фракций крупного алеврита (частицы 0,1—0,05 мм). В северной части Таганрогского залива находятся более мягкие отложения, а в южной — более песчаные.

Для определения количественного содержания меди, цинка и марганца в грунтах Азовского моря было проанализировано 20 проб грунта, собранных в октябре 1964 г. в Азовском море и 8 проб грунта, собранных в апреле 1965 г. в Таганрогском заливе. Все

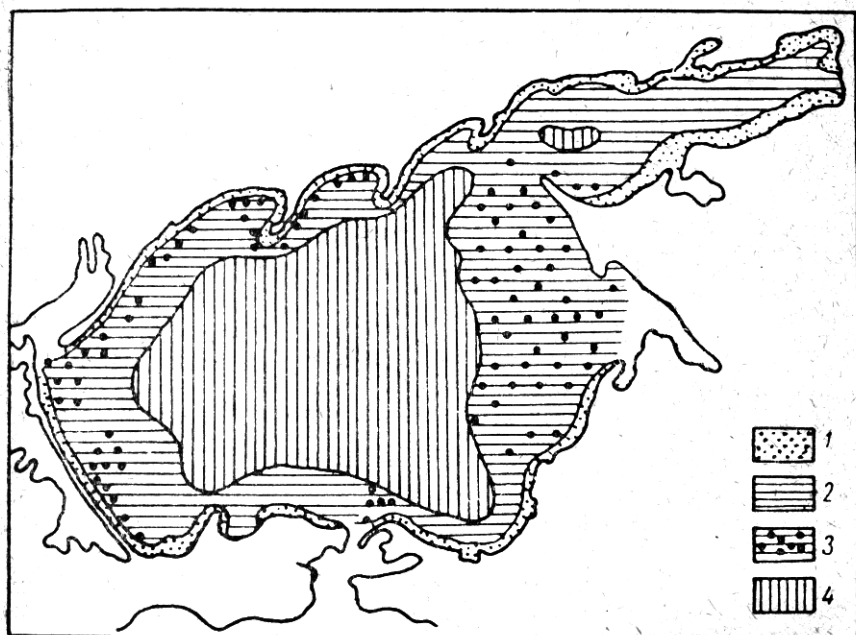


Рис. 1. Типы донных отложений Азовского моря (по А. Н. Александрову): 1 — пески слабораковинные и раковинные; 2 — алевритовый и слабораковинный алевритовый ил; 3 — ракушники и раковинный ил; 4 — глинистый ил.

пробы собирались с э/с АзЧерНИРО «Гонец» дночерпателем Петерсена.

Для определения общего содержания меди, цинка и марганца в донных осадках применяли метод Г. Я. Ринькиса [10], рекомендованный им для почв. Метод сводится к окислению органического вещества парами азотной кислоты, разложению осадка небольшими количествами азотной, серной, соляной кислотами и 30%-ной перекисью водорода. Образовавшиеся соли переводятся в раствор подкисленным бидистиллятом, и дальнейший анализ раствора на содержание микроэлементов производится коллометрически. Количественное определение меди, цинка и марганца проводили фотоколориметрически. Цинк определяли дитизоновым методом, марганец — переульфатным. Медь, в отличие от методики Ринькиса, определяли в виде диэтилдитиофосфатного комплекса с приме-

нием в качестве комплексообразователя диэтилдитиофосфата никеля.

Согласно полученным данным, в донных отложениях Азовского моря содержание меди колебалось от  $0,64 \cdot 10^{-3}$  до  $3,50 \cdot 10^{-3}\%$ , цинка — от  $1,50 \cdot 10^{-3}$  до  $6,20 \cdot 10^{-3}\%$  и марганца — от  $2,3 \cdot 10^{-2}$  до  $8,20 \cdot 10^{-2}\%$  на натуральный сухой осадок.

Полученные величины для меди близки к приводимым А. Н. Александровым и А. П. Резниковым [2] для Азовского моря. Данные же по цинку на один-два порядка ниже величин, приводимых указанными авторами. Это расхождение в величинах, по-видимому, обусловлено тем, что А. Н. Александров и А. П. Резников проводили определение микроэлементов в грунтах Азовского моря количественным спектральным методом. В условиях последнего определению цинка мешает и ведет к завышенным результатам присутствие кальция (частное сообщение Т. А. Петкевич).

По нашим определениям, соотношение цинка и меди в донных осадках Азовского моря в среднем составляло 2,1 (среднее выведено из 28 проб). Такое же соотношение (2,0) этих элементов найдено в лессовидных суглинках Крымской области [5]. Это совпадение вполне закономерно, так как А. Н. Александров и А. П. Резников [2] указывают, что основная масса обломочного материала, из которого формируются донные осадки Азовского моря, поступает в результате абразии берегов, сложенных из лессовидных суглинков.

Данные по марганцу, полученные нами и А. Н. Александровым для осадков Азовского моря, одного порядка. Такой же порядок величин по марганцу получен для грунтов Азовского моря и А. С. Пахомовой [9], которая определяла содержание марганца на четырех станциях в центральной части моря. Однако абсолютные величины, приводимые А. С. Пахомовой, несколько выше наших.

Полученное пространственное распределение меди, цинка и марганца в донных осадках Азовского моря представлено на рис. 2—4.

Как следует из этих рисунков, распределение всех трех элементов в своих основных чертах дает достаточную сходную картину. Различия носят лишь локальный характер. Минимальные величины элементов характерны для прибрежной полосы северной части моря, где содержание меди составляло  $0,75 \cdot 10^{-3}$ — $0,96 \cdot 10^{-3}\%$ ; цинка —  $1,5 \cdot 10^{-3}$ — $1,6 \cdot 10^{-3}\%$  и марганца —  $2,7 \cdot 10^{-2}$ — $3,0 \cdot 10^{-2}\%$ . По мере удаления от берега количество этих элементов несколько увеличивается — меди до  $2,0 \cdot 10^{-3}\%$ , цинка до  $3,0 \cdot 10^{-3}\%$  и марганца до  $5,0 \cdot 10^{-2}\%$ .

В восточной половине моря, грунт, которой в значительной части состоит из ракушечника и раковинных илов, для всех трех элементов отмечены участки с небольшим содержанием меди — от  $1,0 \cdot 10^{-3}$  до  $2,0 \cdot 10^{-3}\%$ ; цинка — от  $2,0 \cdot 10^{-3}\%$  до  $3,0 \cdot 10^{-3}\%$  и марганца — от  $2,3 \cdot 10^{-2}$  до  $4,0 \cdot 10^{-2}\%$ . Наибольших значений содержание этих элементов достигает в зоне глинистого ила: меди—

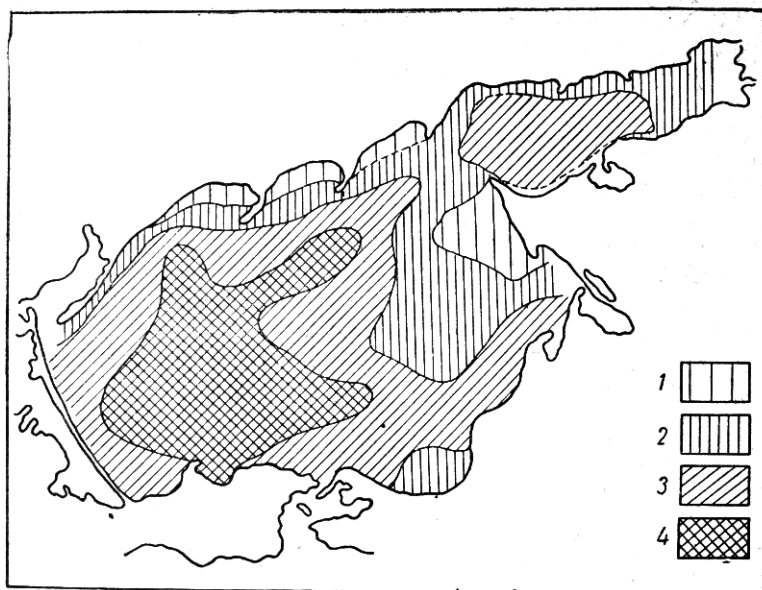


Рис. 2. Пространственное распределение меди в донных отложениях Азовского моря (в  $10^{-3}\%$ ): 1 — менее 1,0; 2 — от 1,0 до 2,0; 3 — от 2,0 до 3,0; 4 — свыше 3,0.

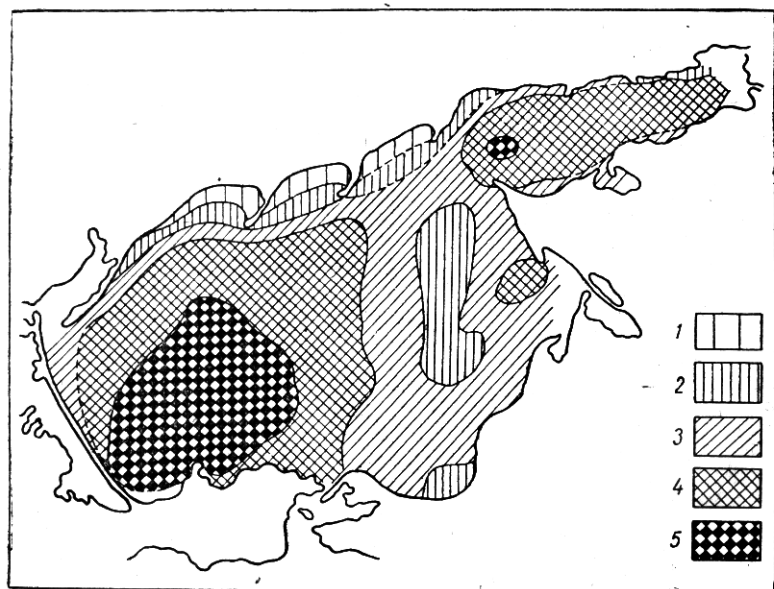


Рис. 3. Пространственное распределение цинка в донных отложениях Азовского моря (в  $10^{-3}\%$ ): 1 — ниже 2,0; 2 — от 2,0 до 3,0; 3 — от 3,0 до 4,0; 4 — от 4,0 до 5,0; 5 — свыше 5,0.

свыше  $3,0 \cdot 10^{-3}$ , цинка — свыше  $4,0 \cdot 10^{-3}\%$  и марганца — свыше  $5,0 \cdot 10^{-2}\%$ . Высокое содержание марганца, отмеченное также в зоне алевритовых илов, можно объяснить тем, что марганец связан не только с пелитовой, но и с алевритовой фракцией [1]. Это, по-видимому, можно отнести и к цинку.

Максимальное содержание меди (свыше  $3,0 \cdot 10^{-3}\%$ ) наблюдается в грунтах центральной части моря, в области глинистого ила.

Из изложенных материалов следует, что медь, цинк и марганец распределяются в осадках Азовского моря в соответствии с

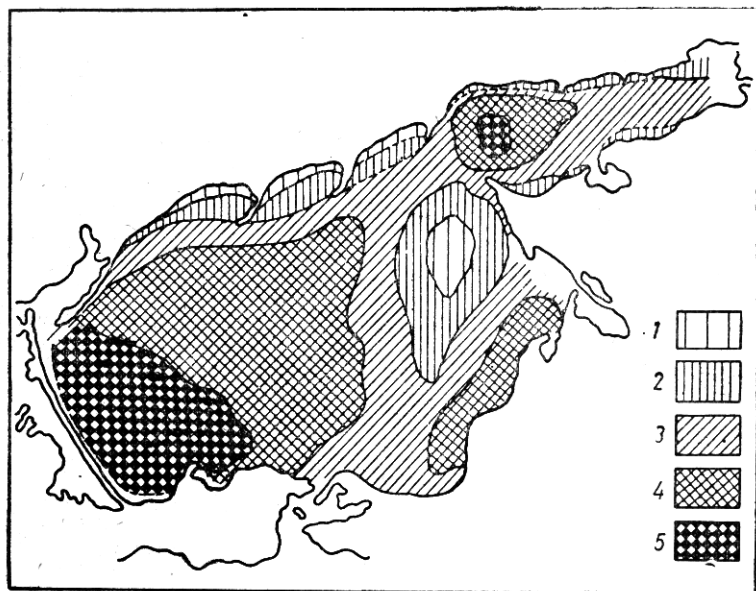


Рис. 4. Пространственное распределение марганца в донных отложениях Азовского моря (в  $10^{-2}\%$ ): 1 — ниже 3,0; 2 — от 3,0 до 4,0; 3 — от 4,0 до 5,0; 4 — от 5,0 до 6,0; 5 — свыше 6,0.

общим ходом механической седиментации и формами миграции элементов в речных водах. По данным М. А. Глаголевой [3], медь мигрирует в речных водах в виде растворов. В миграции растворенной меди большую роль играют ее органические комплексы. Марганец и цинк в основном мигрируют в виде взвесей, причем главным образом в виде тонкой механической взвеси. Этим, очевидно, обуславливается нахождение максимальных величин марганца (свыше  $3,0 \cdot 10^{-2}$ ) и цинка (от  $4,1 \cdot 10^{-3}$  до  $6,2 \cdot 10^{-3}\%$ ) в центральной и западной частях моря, где, согласно данным А. С. Пахомовой [9], преобладают тонкие илы фракции  $<0,01$  мм.

Содержание меди, цинка и марганца в предустьевых пространствах Дона и Кубани соответствует примерно их содержанию в

зоне алевроитовых, слабораковинных и раковинных илов. Последнее связано с тем, что микроэлементов в более крупных частицах относительно меньше, чем в тонких фракциях. По данным А. С. Пахомовой [9], взвешенные вещества Кубани по выходе в море быстро теряют свои крупноалевритовые частицы и дальнейшие их отложения в море представлены только тонкими фракциями. Взвешенные вещества Дона в основном содержат тонкие фракции. Влиянием тонких илистых взвесей, вносимых реками, определяется накопление тонких взвесей, а вместе с ними и накопление микроэлементов в центральной части моря. Этим же можно объяснить увеличение содержания микроэлементов в центре западной части Таганрогского залива. Более повышенное содержание меди, цинка и марганца у северных берегов залива по сравнению с южными берегами определяется наличием у последних более песчанистых отложений.

А. Н. Александров [11], изучавший распределение железа и марганца в осадках Азовского моря, также отмечает увеличение их содержания от прибрежной зоны к центральной части моря\*.

Следует сравнить данные о содержании и распределении микроэлементов в донных осадках Азовского моря и соседних с ним морей Черного и Каспийского. Так, по наблюдениям М. А. Глаголевой [4], минимальные величины марганца (средние данные) в осадках Черного моря отмечены в ракушниках и песках с ракушей ( $3,2 \cdot 10^{-2}\%$ ), максимальные ( $6,6 \cdot 10^{-2}\%$ ) — в алевроитах и алевропелитах. По данным А. С. Пахомовой [9] среднее содержание марганца в осадках Черного моря составляло  $8,1 \cdot 10^{-2}\%$  на натуральный сухой осадок. Следовательно, содержание марганца в осадках Азовского моря близко к величинам их донных отложений Черного моря.

Содержание меди в осадках Азовского моря, по нашим данным, такое же, как и по наблюдениям М. А. Глаголевой [3] для грунтов Черного моря. По средним данным М. А. Глаголевой, минимальные величины ( $0,8 \cdot 10^{-3}\%$ ) также наблюдались в ракушнике и песке с ракушей, максимальные ( $3,0 \cdot 10^{-3}\%$ ) — в глинистом иле. Данные Д. Н. Малюги [6] несколько выше данных М. А. Глаголевой (от  $3,0 \cdot 10^{-3}$  до  $2,0 \cdot 10^{-2}\%$ ).

Пространственное распределение меди и марганца в Азовском море в общих чертах, за некоторым исключением, дает сходную картину с данными М. А. Глаголевой по Черному морю. Автор отмечает минимальное содержание меди и марганца на мелководьях — в северо-западном углу Черного моря и на Керченском предпроливном пространстве. Исключение составляют небольшие участки минимумов в центральной части западной и восточной половин моря. Кроме того, ею наблюдается широкая полоса мак-

---

\* Представленная карта распределения марганца по А. Н. Александрову, по-видимому, из-за ошибки в легенде, не вполне соответствует описанию в тексте.

симума меди и марганца, сдвинутая к анатолийскому побережью. Последнее, по заключению М. А. Глаголевой, определяется усиленным поступлением с малоазиатского берега обломочного материала, богатого тяжелыми металлами. Д. П. Малюга в указанной работе отмечает низкое содержание меди в дельтовых илах Черного моря.

Сходные закономерности распределения марганца выявляются и для осадков Каспийского моря. По наблюдениям А. С. Пахомовой [8], северная мелководная часть моря с грубозернистыми грунтами имеет низкое содержание марганца ( $1,9 \cdot 10^{-2}$ — $3,0 \cdot 10^{-2}\%$ ). Осадки Среднего и Южного Каспия содержат марганца значительно больше ( $3,3 \cdot 10^{-2}$ — $9,2 \cdot 10^{-2}\%$ ). Наибольшее количество марганца в осадках Каспийского моря приурочено к наибольшим глубинам, где накапливаются мягкие илистые грунты.

Таким образом, распределение меди, цинка и марганца в донных осадках Азовского моря подчинено общим принципам их распределения в осадках современных водоемов согласно схеме Н. М. Страхова [11]. В основе этих принципов лежат процессы механического переноса, осаждения и диагенеза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Александров А. Н. Донные отложения Азовского моря. — Океанология, 1964, 5, 856—865.
2. Александров А. Н., Резников А. П. Малые элементы в осадках Азовского моря. — Океанология, 1964, 4, 651—653.
3. Глаголева М. А. Формы миграции элементов в речных водах. — В сб.: К познанию диагенеза осадков. Изд-во АН СССР, 1959, 5—28.
4. Глаголева М. А. К геохимии осадков Черного моря. — В сб.: Современные осадки морей и океанов. Изд-во АН СССР, 1961, 448—476.
5. Журавлева Е. Г. Цинк, медь, кобальт в почвах Читинской области. Микроэлементы в некоторых почвах СССР. «Наука», 1964, 114—137.
6. Малюга Д. П. К вопросу о содержании кобальта, никеля, меди и др. элементов семейства железа в осадках Черного моря — ДАН СССР, 1949, 67, 6, 1057—1060.
7. Панов Д. Г., Спичак М. К. Скорость осадконакопления в Азовском море. — ДАН СССР, 1961, 137, 5, 1212—1213.
8. Пахомова А. С. Марганец в морских осадках. — Труды ГОИНа, 1948, 5/17, 9—56.
9. Пахомова А. С. К вопросу о химической природе и динамике взвешенных веществ и донных отложений Азовского моря. — Труды ГОИНа, 1960, 52, 74—104.
10. Ринькис Г. Я. Методика определения запасов микроэлементов в почвах и растениях. — Почвоведение, 1960, 3, 74—82.
11. Страхов Н. М. О методике изучения осадков современных водоемов. Общая схема осадкообразования в современных морях и озерах малой минерализации. — В кн.: Образование осадков в современных водоемах. Ч. 1, 3. Изд-во АН СССР, 1954, 375—787.
12. Страхов Н. М. О некоторых закономерностях денудации и переноса осадочного материала на площадях гумидных климатов. — В сб.: Современные осадки морей и океанов. Изд-во АН СССР, М., 1961, 5—27.