ISSN 2221-3198

ГЕОЛОГИЯ И ГЕОФИЗИКА ЮГА РОССИИ

№ 4 / 2018

УДК 551.464.541.132.3

DOI:10.23671/VNC.2018.4.20147

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ МЕДИ В ВОДНОЙ ТОЛЩЕ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

© 2018 В. В. Ковалев¹, к. г.-м. н., С. Г. Парада², д. г.-м. н.

¹Государственный морской университет им. адмирала Ф. Ф. Ушакова, институт водного транспорта, Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Седова 8, e-mail: kovalev-45@mail. ru;

²ФГБУН Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: parada@ssc-ras. ru

По результатам химических анализов проб воды Северного, Среднего Каспия и, частично, Южного Каспия, отобранных по профилям из различных горизонтов водной толщи, определены содержания растворенных форм меди. Построены карты пространственного распределения этого элемента в поверхностном и наддонном водных горизонтах, а также по вертикальным разрезам водной толщи, выявлены закономерности их распространения в объеме морской воды. Установлены средние содержания растворенных форм меди в поверхностном (8,6 мкг/л) и в наддонном (9,6 мкг/л) горизонтах Каспийского моря. Выделены участки с аномально высокими (более 20 мкг/л) и аномально низкими (менее 5 мкг/л) концентрациями растворенных форм меди в них. Особенности распределения растворенных форм меди по вертикали водной толщи определяются жизнедеятельностью планктонных организмов и их отмиранием. В поверхностном слое аномально высокие концентрации меди связаны с прижизненным накоплением металла планктоном. На глубинах свыше 100 м аномально высокие ее концентрации связаны с распадом отмерших организмов и выделением меди и других металлов в виде органических комплексов.

Ключевые слова: Каспийское море, водная толща, вертикальные разрезы, растворенная форма, медь, концентрации, аномалии.

Введение

Настоящая статья продолжает серию публикаций, посвященных исследованию закономерностей распределения тяжелых металлов в водной толще, донных осадках и гидробионтах Каспийского моря [Ковалев, Парада, 2013, 2016, 2017; Ковалев, Фелицын, 2016]. Среди тяжелых металлов, присутствующих в водах Каспийского моря медь занимает особое положение. С одной стороны она входит в состав приоритетной группы металлов-токсикантов, с другой стороны медь является биогенным элементом, необходимым для жизнедеятельности организмов. В водной среде тяжелые металлы, в т. ч. медь, могут существовать в трех основных формах: взвешенной, коллоидной и растворенной. Последняя может включать свободные ионы и комплексные соединения с органическими и неорганическими лигандами. Наибольшую опасность для гидробионтов представляют растворенные формы металлов, которые в наибольшей степени способны проникать через клеточную мембрану и накапливаться в тканях и внутренних органах живых организмов, вызывая токсические эффекты [Luoma, 1983; O'Donnel et al., 1985; Линник, 1987; Спозито, 1993; Лисицын, 2008 и др.]. Поэтому исследование распределения растворенных

форм меди в водах Каспийского моря, обладающего значительными биоресурсами, является актуальной задачей. Вместе с тем, анализ распределения меди в водах Каспийского моря встречается в публикациях не часто. Обычно медь рассматривается совместно с другими металлами при определении форм миграции тяжелых металлов в воде и особенностей их накопления в донных отложениях и представителях ихтиофауны [Перевозников, Богданова, 1999; Лисицин, 2008; Алыков и др., 2013 и др.]. При этом отечественные работы посвящены в основном акватории Северного Каспия. Исследований, касающихся объемного (по площади и по глубине) распределения меди в водах большей части Каспийского моря, практически нет. Целью настоящей работы является попытка восполнить этот пробел путем выявления особенностей распределения растворенных форм меди по всей водной толще большей части Каспийского моря. Всего проанализировано 518 проб воды в акватории Северного, Среднего и, частично, Южного Каспия, отобранных по станциям, указанным на рисунке 1. Методика отбора, подготовки и анализа проб подробно изложена в предыдущих работах [Парада и др., 2011; Ковалев, Фелицын, 2016].

Рис. 1. Схема размещения профилей и станций отбора проб. Римскими цифрами обозначены номера профилей, арабскими – номера станций отбора проб воды.

Результаты и обсуждения

Распределение растворенных форм меди в поверхностном и наддонном слоях воды Каспийского моря приведено на рисунке 2.

Рис. 2. Распределение растворенных форм меди в воде поверхностного (а) и наддонного (б) слоев Каспийского моря, мкг/л: 1 – менее 5; 2–5–10; 3–10–20; 4 – более 20.

Установленные нами содержания меди в воде поверхностного слоя Северного, Среднего и, частично, Южного Каспия варьируют от 0,5 и менее до 20,0 и более мкг/л (рис. 2а). В поверхностном горизонте средняя концентрация элемента составляет 8,6, в наддонном – 9,6 мкг/л. Это больше, чем ранее установлено в водах Мирового океана (3 мкг/л) [Морозов и др., 1975], и в поверхностных водах Северного Каспия (3,06–4,52 мкг/л) [Чуйко, Попова, 2013], и меньше, чем в водах Черного моря (12 мкг/л) [Виноградова и др., 1971].

В водную толщу Каспийского моря медь поставляется как во взвешенном, так и в растворенном состоянии с речным стоком. На границе с аридной зоной имеет значение эоловое поступление элемента. Соотношение взвешенных и растворенных форм металла определяется характером водосборной площади (изрезанность рельефа, наличие пород, обогащенных элементом т. д.), так, если с горными реками поступает 24,1% меди в растворенном виде (от суммы форм), то равнинными реками поставляется 78,5% [Коновалова, Иванова, 1970]. По данным [Холодов, Туровский, 1985] в реках Каспийского бассейна (Волга, Урал, Кура, Терек) в растворенном состоянии мигрирует 38,7% меди. Увеличение доли растворов в переносе меди равнинными реками приводит к тому, что в жидком стоке за год поставляется больше элемента, чем в твердом. Например, река Волга выносит 4,56 тыс. т/год меди с жидким стоком и лишь 0,724 тыс. т/год с твердом стоком; река Урал – 0,071 и 0,053 тыс. т/год, соответственно; река Терек – 0,037 и 0,253 тыс. т/год [Коновалова, Иванова, 1970]. Концентрация меди для трех рек в паводок и межень фактически не меняется, в среднем составляет 4 мкг/л [Коновалов, Иванова, Колесникова, 1968]. По другим исследованиям содержание растворенного элемента в р. Терек и р. Урал не более 6,3 мкг/л, а в р. Волга достигает 18 мкг/л [Демина и др., 1978]. Наши данные незначительно отличаются от выше приведенных значений. Так, средняя концентрация растворенной меди в р. Волга в среднем за трехлетний срок наблюдений

составила 6,7 мкг/л, в реке Урал – 7,0 мкг/л, в р. Терек – 4,2 мкг/л. Для р. Волга, исходя из полученного цифрового материала, можно отметить тенденцию уменьшения содержания металла. В зоне смешения речных и морских вод увеличиваются растворенные формы меди: для горных рек они составляют 69,6%, для равнинных рек – 85% [Коновалова, Иванова, 1970]. Таким образом, основным поставщиком растворенных форм меди, как и других элементов [Усенова, Дильмаганбетов, 2010], являются реки Волга и Урал, в меньшей степени Терек и Самур.

Природные причины поступления больших масс растворенных форм меди с речным стоком обуславливают возникновение на поверхности и у дна приустьевых пространств ареалов повышенных концентраций этого элемента. На выходе из дельты в поверхностном горизонте прослеживается область концентраций растворенных форм меди от 10 до 20 мкг/л (рис. 2а). Сложная конфигурация этой области объясняется значительной разветвленностью дельты Волги, направлением дрейфовых течений, биогеохимическими процессами, происходящими на геохимическом барьере «река-море». Так, в ходе более детальных исследований, проведенных в Северном Каспии, было установлено, что повышенные концентрации растворенных форм тяжелых металлов, включая медь, приурочены к предустьевому пространству реки Волга у выхода Кировского и Белинского каналов [Чуйко, Абдусаматов, 2013]. Это объясняется их слабой проточностью, связанной с высокой заростаемостью высшей водной растительностью, что способствует усилению терригенной седиментации, приводящей к удалению взвешенных форм металлов из водной среды [Бухарицин, Аксенов, 2008]. Такие же повышенные содержания растворенных форм меди (10 мкг/л) установлены ранее в районе гидрофронтов рек северо-западной части Черного моря (реки Днепр, Буг, Днестр, Дунай) [Морозов и др., 1975].

Более простое распределение металла наблюдается в авандельте р. Урал. Здесь, от устья реки в сторону открытого пространства моря, вытянута полоса средних величин меди (5-10 мкг/л). Только на предустьевом взморье реки Терек нет четко выраженного ареала высоких концентраций элемента, вследствие его преобладающего поступления во взвеси, а также адсорбции растворенной фазы на гидроокислах марганца и железа, извлечения из морской воды фито- и зоопланктоном.

Пестрый характер распределения растворенных форм меди в поверхностном слое Северного и Среднего Каспия обусловлен разнообразием проявления множества факторов, – близостью и удаленностью от источников поступления, апвеллинга и направления дрейфовых течений, процессов адсорбции и десорбции, ассимиляции и регенерации фито- и зоопланктоном. Еще исследования К. В. Краускопфа показали, что медь, а также цинк и свинец, адсорбируются на гидратированной двуокиси марганца и гидратированной окиси железа [Краускопф, 1963]. То, что медь играет важную роль в жизнедеятельности морских организмов известно давно. Металл является носителем кислорода в крови в виде гемоцианинов у некоторых видов организмов и имеет существенное значение в синтезе гемоглобина [Виноградова и др., 1971].

На восточном побережье Среднего Каспия выделяются два ареала высоких содержаний элемента (более 20,0 мкг/л). Они образовались, по-видимому, в результате апвеллинга, за счет подъема обогащенных металлом вод из глубинных горизонтов, разложением остатков планктонных организмов и растворением некоторых минеральных образований. Повышенные значения концентраций меди в воде северо-за-

падной части Среднего Каспия (10-20 мкг/л) приурочены к устьевому пространству р. Самур. По направлению от устья на восток в сторону открытого пространства моря последовательно происходит сначала уменьшение содержания меди до значений менее 5 мкг/л за счет адсорбции металла на гидроокислах и поглощения его фито- и зоопланктоном, а потом наблюдается повторное увеличение концентрации до 10-20 мкг/л, вследствие деструкции планктона. Вторичный рост концентраций растворенной меди на некоторых участках моря определяется неоднократным его использованием в биологическом круговороте [Виноградова и др., 1971; Демина и др., 1978]. В центральной части и у западного побережья Среднего Каспия выделяются ареалы минимальных содержаний элемента (менее 5 мкг/л), образовавшиеся за счет связывания растворенных форм меди во взвешенное состояние при адсорбции гидроокислами марганца, железа, а также органическим веществом.

В наддонном горизонте (рис. 2б) на приустьевых пространствах рек сохраняются участки повышенных концентраций меди (10-20 мкг/л). На авандельте Волги выделяются два ареала таких значений: первый, занимает крайнюю северо-западную часть моря, второй, неправильной формы, протянулся от дельты до Среднего Каспия. Эти же концентрации металла появляются в области гидрофронтов рек Урала и Терека, вследствие растворения органического вещества взвеси, осевшего в наддонный горизонт.

В Среднем Каспии характер распределения меди в наддонном слое несколько упорядочивается. Вдоль западного берега протянулась узкая полоса минимальных концентраций металла (менее 5 мкг/л). У восточного берега выделяется обширная область повышенных содержаний (10-20 мкг/л), образовавшаяся за счет расположения доминирующих в этой части моря остатков диатомового фитопланктона, а также зоопланктона. В глубоководном горизонте Среднего Каспия концентрация растворенных форм меди достигает экстремальных величин (более 20,0 мкг/л). Здесь в донных осадках оседает большая часть меди, связанная с органическим веществом. Это объясняет установленную ранее обогащенность медью и другими металлами глинистых илов среднекаспийской котловины [Брусиловский и др., 1976]. В процессе диффузии из иловых растворов в наддонную воду, десорбции с гидроокислов марганца и железа, минерализации остатков планктона и растворения некоторых минеральных образований (CuCO_3), происходит резкое увеличение растворенных форм меди в придонном слое впадины. Таким образом, в силу перечисленных факторов, содержания растворенных форм меди в воде возрастают от поверхности к придонному слою.

В первой прибрежной (гидродинамически активной) зоне Среднего Каспия, наоборот, происходит уменьшение концентрации меди в воде от поверхностного слоя к придонному. При этом увеличение содержания меди в поверхностном слое обусловлено поступлением с речным стоком растворенных и взвешенных форм металла, и, частично, с эоловыми выносами некоторых хорошо растворимых минералов. Медь может замещать железо и марганец в железомagneзиальных минералах: например, в авгите и роговых обманках [Коновалов и др., 1968]. Взвешенные минеральные и органо-металлические соединения, за счет растворения в морской воде, являются дополнительным источником обогащения элементом верхних слоев вод. От поверхностного к наддонному горизонту, вследствие механизма связывания меди во взвесь гидроокислами марганца и железа, а также сорбцией на частичках органического детрита, понижается концентрация элемента.

Во второй переходной зоне Среднего Каспия тенденция уменьшения содержания меди с глубиной сохраняется, как и в прибрежной области. Только в верхних горизонтах (от 0 до 50 м) становится мощнее слой повышенных величин металла по причине накопления автохтонных органических соединений меди непосредственно в море.

Распределение содержаний растворенных форм меди по вертикальным разрезам водной толщи Каспийского моря приведено на рисунке 3.

Рис. 3. Распределение растворенных форм меди по разрезам водной толщи Каспийского моря, мкг/л: 1 – менее 5; 2-5-10; 3-10-20; 4 – более 20. Римскими цифрами обозначены номера профилей, арабскими – номера станций отбора проб воды, в соответствии с номерами на рис. 1.

Согласно представлениям В.В. Гордеева и А.П. Лисицына поведение растворенных форм меди в вертикальном профиле океана определяется в основном изменением концентраций органосвязанной формы элемента [Гордеев, Лисицын, 1979]. По данным этих исследователей органически связанная медь дает два максимума концентраций в водной толще, один из которых привязан к зоне фотосинтеза (0-50 м), другой приурочен к глубинам 500-1000 м. Верхний максимум они объясняют прижизненным накоплением планктоном; нижний – распадом отмерших организмов и выделением меди (и других металлов) в виде органических комплексов. Таким образом, изменение содержания органосвязанной меди по вертикали приводит к изменению общей концентрации растворенных форм элемента. Такой же механизм, влияющий, на вертикальное поведение меди наблюдается в Черном море [Виноградова и др., 1971], а также, видимо, в Каспийском. Подтверждением этому является обогащение медью верхнего слоя (0-50 м) центральной халистатической

зоны Среднего Каспия до 11,8 мкг/л, горизонта от 200 до 500 м до 11,3 мкг/л и нижнего наддонного слоя до 13,6 мкг/л. Увеличение концентрации тяжелых металлов в придонном слое ранее объяснялось диффузионными поступлениями элемента из иловых растворов [Коновалов, Иванова, Колесникова, 1968].

В западной части разрезов I-I, II-II и III-III (рис. 3) прослеживается приуроченность повышенных содержаний растворенных форм меди (10-20 мкг/л) к приустьевым пространствам реки Сулак и, частично реки Терек. На разрезе III-III в сторону открытого пространства моря, как и у железа [Ковалев, Фелицын, 2016], наблюдается последовательная смена концентраций металла, обусловленная биогеохимическими процессами на профиле «река-море». В восточной части этого же разреза, примерно, на глубинах от 30 до 60 м преобладающими становятся максимальные величины меди, вследствие распада планктонных организмов и растворения нестойких органоминеральных образований. То же самое, только с меньшим размахом, происходит в восточной части разреза IV-IV. В общем, почти на всех разрезах наблюдается увеличение содержаний растворенных форм меди в промежуточных слоях вод, особенно, на востоке бассейна. В наддонном горизонте глубоководной котловины (разрезы VI-VI, VII-VII и IX-IX), по причинам уже отмеченным выше, наблюдаются повышенные (10-20 мкг/л и выше) концентрации металла. В южной части Среднего Каспия (разрез X – X) содержание меди уменьшается, как и у других микроэлементов [Ковалев, Фелицын, 2016; Ковалев, Парада, 2017].

Таким образом, пестрая картина распределения меди в объеме водной толщи Каспийского моря определяется совокупностью источников ее поступления и соотношением выносимых реками растворенных и взвешенных форм металла, физико-химическими процессами сорбции-десорбции и диффузии, жизнедеятельностью морских организмов, растворимостью приносимых ветром минералов, распадом планктонных организмов и органоминеральных комплексов.

Выводы

1. По результатам химических анализов проб воды Северного, Среднего Каспия и, частично, Южного Каспия, отобранных по профилям из различных горизонтов водной толщи, определены содержания растворенных форм меди. На построенных картах пространственного распределения этого элемента в поверхностном и наддонном водных горизонтах, а также по вертикальным разрезам водной толщи выявлены закономерности их распространения в объеме морской воде.

2. Установлены средние содержания растворенных форм меди в поверхностном (8,6 мкг/л) и в наддонном (9,6 мкг/л) горизонтах Каспийского моря.

3. Выделены участки с аномально высокими (более 20 мкг/л) и аномально низкими (менее 5 мкг/л) концентрациями растворенных форм меди в поверхностном слое водной толщи. Первые располагаются у восточного побережья Среднего Каспия. Их появление в области, прилегающей к глубоководной части моря, может быть связано с апвеллингом обогащенных металлом вод. Вторые – в центральной части и у западного побережья Среднего Каспия, где обеднение вод происходит за счет перехода растворенных форм меди путем адсорбции на взвешенные частицы гидроокислов марганца и железа, а также органического вещества.

4. В наддонном горизонте аномально высокие концентрации растворенных форм меди (более 20,0 мкг/л) отмечаются в среднекаспийской котловине. Это связано с диффузией меди из обогащенных этим и другими металлами глубоководных

глинистых илов. Аномально низкие концентрации растворенных форм меди (менее 5 мкг/л) в наддонных водах отмечаются вдоль западного берега в виде узкой полосы.

5. В распределении растворенных форм меди по вертикали водной толщи определенных закономерностей не обнаружено. В одних случаях аномально высокие концентрации установлены в поверхностном слое на глубинах от 0 до 50 м (восточные участки профилей III-II и IV-IV), что может быть связано с прижизненным накоплением меди планктоном; в других аномально высокие ее концентрации отмечаются на глубинах от 100 до 700 м (центральные участки профилей VII-VII и IX-IX), что может быть связано с распадом отмерших организмов и выделением меди и других металлов в виде органических комплексов.

Литература

1. Алыков Н. М., Чуйко Е. В., Курочкина Т. Ф., Попова О. В., Маркова О. С. Геоэкология тяжелых металлов в различных водных экосистемах Северного Каспия // Геология, география и глобальная энергия. – 2013. – № 1 (48). – С. 181-189.
2. Брусиловский С. А., Гладкова Е. В., Хлистунов В. В. К характеристике микроэлементного состава донных осадков Каспийского моря // В сб.: Комплексные исследования Каспийского моря. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – Вып. 5. – С. 151-163.
3. Виноградова Э. А., Еремина Н. Э., Коган Г. М. О вертикальном распределении микроэлементов, растворенных в воде Черного моря // ДАН СССР. – 1971. – Т. 204. № 3. – С. 704-706.
4. Гордеев В. В., Лисицын А. П. Микроэлементы // В кн.: Химия океана. – М.: Наука, 1979. – Т. 1. – С. 337-375.
5. Демина Л. Л., Гордеев В. В., Фомина Л. С. Формы железа, марганца, цинка и меди 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. – № 7. – С. 1211-1229.
6. Ковалев В. В., Парада С. Г. Геологические аспекты современных изменений уровня Каспийского моря // Вестник Южного научного центра. – 2013. – Т. 9. № 2. – С. 38-46.
7. Ковалев В. В., Парада С. Г. Закономерности распределения микроэлементов в гидробионтах Каспийского моря // В сб. Окружающая среда и человек. Современные проблемы генетики, селекции и биотехнологии: материалы международной научной конференции и молодежной научной конференции памяти члена-корреспондента РАН Д. Г. Матишова (г. Ростов-на-Дону, Россия, 5-8 сентября 2016 г.) / [гл. ред. акад. Г. Г. Матишов]. – Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2016. – С. 359-361.
8. Ковалев В. В., Парада С. Г. Распределение растворенных форм титана и ванадия в водной толще Каспийского моря // Геология и геофизика Юга России. – 2017. – № 4. – С. 58-72.
9. Ковалев В. В., Фелицын С. И. Распределение растворенных форм железа и марганца в водной толще Каспийского моря // Геология и геофизика юга России. – 2016. – № 3. – С. 85-97.
10. Коновалова Г. С., Иванова А. А., Колесникова Т. Х. Рассеянные и редкие элементы, растворенные в воде и содержащиеся во взвешенных веществах главных рек СССР // В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. – М.: Наука, 1968. – С. 151-176.
11. Коновалова Г. С., Иванова А. А. Речной сток микроэлементов с территории СССР в морские бассейны // Океанология. – 1970. – Т. 10. Вып. 4. – С. 628-636.

12. Краускопф К. В. Факторы, контролирующие концентрации тринадцати редких металлов в морской воде // В кн.: Геохимия литогенеза. – М.: Наука, 1963. – С. 128-133.
13. Линник П. Н. Формы нахождения тяжелых металлов в природных водах – составная часть эколого-токсикологической характеристики водных экосистем // Водные ресурсы. – 1987. – № 5. – С. 84-96.
14. Лисицин А. П. Маргинальные фильтры и биофильтры мирового океана // В кн.: Океанология на старте XXI века. – М.: Наука, 2008. – С. 159-224.
15. Морозов Н. П., Патин С. А., Демина Л. Я. Переходные и тяжелые металлы в водах Северной Атлантики // Тр. ГОИН. – М. – 1975. – Вып. 127. – С. 77-94.
16. Парада С. Г., Холод Ю. В., Шишкалов И. Ю. Геохимия вторичных ореолов рассеяния Малка-Муштинского рудного узла (Северный Кавказ) // Наука Юга России. – 2011. – Т. 7. № 3. – С. 55-60.
17. Перевозников М. А., Богданова Е. А. Тяжелые металлы в пресноводных экосистемах. – СПб.: ГосНИОРХ, 1999. – 228 с.
18. Спозито Г. Распределение потенциально опасных следовых металлов // В кн.: Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. – М.: Мир, 1993. – С. 9-24.
19. Усенова Н. А., Дильмаганбетов С. Н. О содержании некоторых микроэлементов в воде р. Эмбы Актюбинской области // Геология, география, и глобальная энергия. – 2010. – № 2 (37). – С. 148-152.
20. Холодов В. Н., Туровский Д. С. К проблеме осадконакопления в Каспийском море // Литология и полезные ископаемые. – 1985. – № 1. – С. 17-34.
21. Чуйко Е. В., Абдусамадов А. С. Особенности миграции тяжелых металлов в экосистеме Северного Каспия // Юг России: экология, развитие. – 2013. – № 3. – С. 110-116.
22. Чуйко Е. В., Попова О. В. Особенности транспорта некоторых микроэлементов в воде Северного Каспия // Юг России: экология, развитие. – 2013. – № 1. – С. 89-92.
23. Luoma S. N. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms – a review // Sci. Total Environ. – 1983. – Vol. 28. No 1. – Pp. 1-22.
24. O'Donnel J. R. Bioavailability of trace metals in natural water / J. R. O'Donnel, B. M. Kaplan, H. E. Allen // Aquat. Toxicol and Hazad Assessment: 7-th Symp. – Philadelphia. – 1985. – Pp. 485-500.

THE DISTRIBUTION OF DISSOLVED FORMS COPPER IN THE WATER COLUMN OF THE CASPIAN SEA

© 2018 V. V. Kovalev¹, Sc. Candidate (Geol.-Min.), S. G. Parada², Sc. Doctor (Geol.-Min.)

¹Admiral Ushakov State Maritime University, Institute of water transport, Russia, 344006, Rostov-on-Donu, Sedova Str., 8, e-mail: kovalev-45@mail. ru.

²Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Russia, 344006, Rostov-on-Don, Chekhova Str., 41, e-mail: parada@ssc-ras. ru

According to the results of chemical analyzes of water samples from the Northern, Middle Caspian and, partially, the Southern Caspian, taken from profiles from different horizons of the water column, the contents of dissolved forms of copper were determined. Maps of the spatial distribution of this element in the surface and supra-aquatic horizons, as well as along vertical sections of the water column, have been constructed, and patterns of their distribution in the volume of sea water have been revealed. The average content of dissolved forms of copper in the surface (8.6 µg/l) and in the above bottom (9.6 µg/l) horizons of the Caspian Sea has been established. Selected areas with abnormally high (more than 20 µg/l) and abnormally low (less than 5 µg/l) concentrations of dissolved forms of copper in them. The specific features of the distribution of dissolved forms of copper along the vertical of the water column are determined by the vital activity of planktonic organisms and their death. In the surface layer, abnormally high concentrations of copper are associated with the lifetime accumulation of metal by plankton. At depths above 100 m, its abnormally high concentrations are associated with the decay of dead organisms and the release of copper and other metals in the form of organic complexes.

Keywords: Caspian Sea, water column, vertical sections, dissolved form, copper, concentrations, anomalies.

References

1. Alykov N.M., Chujko E.V., Kurochkina T.F., Popova O.V., Markova O.S. Geojekologija tjazhelyh metallov v razlichnyh vodnyh jekosistemah Severnogo Kaspija [Geoecology of heavy metals in various aquatic ecosystems of the Northern Caspian]. Geologija, geografija i global'naja jenergiya. 2013. No. 1 (48). Pp. 181-189. (in Russian)
2. Brusilovskij S.A., Gladkova E.V., Hlistunov V.V. K harakteristike mikrojelementnogo sostava donnyh osadkov Kaspijskogo morja [To the characteristics of the microelement composition of the bottom sediments of the Caspian Sea]. V sb.: Kompleksnye issledovanija Kaspijskogo morja. M. Izd-vo MGU, 1976. Issue 5. Pp. 151-163. (in Russian)
3. Vinogradova Je.A., Eremina N.Je., Kogan G.M. O vertikal'nom raspredelenii mikrojelementov, rastvorenyh v vode Chernogo morja [On the vertical distribution of trace elements dissolved in the water of the Black Sea]. DAN SSSR. 1971. Vol. 204. No. 3. Pp. 704-706. (in Russian)
4. Gordeev V.V., Lisicyn A.P. Mikrojelementy [Trace elements]. V kn.: Himija okeana. M. Nauka, 1979. Vol. 1. Pp. 337-375. (in Russian)
5. Demina L.L., Gordeev V.V., Fomina L.S. Formy zheleza, marganca, cinka i medi v rechnoj vode i vzvesi i ih izmenenija v zone smeshenija rechnyh vod s morskimi (na primere rek bassejnov Chernogo, Azovskogo i Kaspijskogo morej) [Forms of iron, manganese, zinc and copper in river water and suspensions and their changes in the zone

of mixing river waters with sea waters (as an example rivers of the basins of the Black, Azov and Caspian seas)]. *Geohimija*. 1978. No. 7. Pp. 1211-1229. (in Russian)

6. Kovalev V.V., Parada S.G. *Geologicheskie aspekty sovremennyh izmenenij urovnja Kaspijskogo morja* [Geological aspects of the current changes in the level of the Caspian Sea]. *Vestnik Juzhnogo nauchnogo centra*. 2013. Vol. 9. No. 2. Pp. 38-46. (in Russian)

7. Kovalev V.V., Parada S.G. *Zakonomernosti raspredelenija mikrojelementov v gidrobiontah Kaspijskogo morja* [Patterns of distribution of trace elements in hydrobionts of the Caspian Sea]. V sb. *Okruzhajushhaja sreda i chelovek. Sovremennye problemy genetiki, selekcii i biotekhnologii: materialy mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii i molodezhnoj nauchnoj konferencii pamjati chlena-korrespondenta RAN D.G. Matishova* (g. Rostov-na-Donu, Rossija, 5-8 sentjabrja 2016 g.) / [gl. red. akad. G.G. Matishov]. Rostov n/D: Izd-vo JuNC RAN, 2016. Pp. 359-361. (in Russian)

8. Kovalev V.V., Parada S.G. *Raspredelenie rastvorenyh form titana i vanadija v vodnoj tolshhe Kaspijskogo morja* [Distribution of dissolved forms of titanium and vanadium in the water column of the Caspian Sea]. *Geologija i geofizika Juga Rossii*. 2017. No. 4. Pp. 58-72. (in Russian)

9. Kovalev V.V., Felicyn S.I. *Raspredelenie rastvorenyh form zheleza i marganca v vodnoj tolshhe Kaspijskogo morja* [Distribution of dissolved forms of iron and manganese in the water column of the Caspian Sea]. *Geologija i geofizika juga Rossii*. 2016. No. 3. Pp. 85-97. (in Russian)

10. Konovalova G.S., Ivanova A.A., Kolesnikova T.H. *Rassejannye i redkie jelementy, rastvorenyye v vode i sodержashhiesja vo vzveshennyh veshhestvah glavnejshih rek SSSR* [Scattered and rare elements dissolved in water and contained in suspended substances of the main rivers of the USSR]. V kn.: *Geohimija osadochnyh porod i rud*. M. Nauka, 1968. Pp. 151-176. (in Russian)

11. Konovalova G.S. Ivanova A.A. *Rechnoj stok mikrojelementov s territorii SSSR v morskije bassejny* [River flow of trace elements from the territory of the USSR in the sea basins]. *Okeanologija*. 1970. Vol. 10. Issue 4. Pp. 628-636. (in Russian)

12. Krauskopf K. V. *Faktory, kontrolirujushhie koncentracii trinadcati redkih metallov v morskoj vode* [Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in seawater]. V kn.: *Geohimija litogeneza*. M. Nauka, 1963. Pp. 128-133. (in Russian)

13. Linnik P.N. *Formy nahozhdenija tjazhelyh metallov v prirodnyh vodah – sostavnaja chast' jekologo-toksikologicheskoy harakteristiki vodnyh jekosistem* [Occurrence forms of heavy metals in natural waters are a component of the ecological and toxicological characteristics of aquatic ecosystems]. *Vodnye resursy*. 1987. No. 5. Pp. 84-96. (in Russian)

14. Lisicin A.P. *Marginal'nye fil'try i biofil'try mirovogo okeana* [Marginal filters and biofilters of the world ocean]. V kn. *Okeanologija na starte XXI veka*. M. Nauka, 2008. Pp. 159-224. (in Russian)

15. Morozov N.P., Patin S.A., Demina L. Ja. *Perehodnye i tjazhelye metally v vodah Severnoj Atlantiki* [Transitional and heavy metals in the waters of the North Atlantic]. *Tr. GOIN*. M. 1975. Issue 127. Pp. 77-94. (in Russian)

16. Parada S.G., Holod Ju.V., Shishkalov I.Ju. *Geohimija vtorichnyh oreolov rassejanija Malka-Mushtinskogo rudnogo uzla (Severnyj Kavkaz)* [Geochemistry of secondary haloes of dispersion of the Malka-Mushta ore cluster (North Caucasus)]. *Nauka Juga Rossii*. 2011. Vol. 7. No. 3. Pp. 55-60. (in Russian)

17. Perevoznikov M.A., Bogdanova E.A. Tjzhelye metally v presnovodnyh jekosistemah [Heavy metals in freshwater ecosystems]. SPb. GosNIORH, 1999. 228 p. (in Russian)
18. Spozito G. Raspredelenie potencial'no opasnyh sledovyh metallov [Distribution of potentially hazardous trace metals]. V kn. Nekotorye voprosy toksichnosti ionov metallov. M. Mir, 1993. Pp. 9-24. (in Russian)
19. Usenova N.A., Dil'maganbetov S. N. O sodержanii nekotoryh mikrojelementov v vode r. Jemby Aktjubinskoj oblasti [The content of some trace elements in the water of the river. Emby Aktobe region]. Geologija, geografija, i global'naja jenergija. 2010. No. 2 (37). Pp. 148-152. (in Russian)
20. Holodov V.N., Turovskij D. S. K probleme osadkonakoplenija v Kaspijskom more [To the problem of sedimentation in the Caspian Sea]. Litologija i poleznye iskopaemye. 1985. No. 1. Pp. 17-34. (in Russian)
21. Chujko E. V., Abdusamadov A.S. Osobennosti migracii tjzhelyh metallov v jekosisteme Severnogo Kaspija [Features of the migration of heavy metals in the ecosystem of the Northern Caspian]. Jug Rossii: jekologija, razvitie. 2013. No. 3. Pp. 110-116. (in Russian)
22. Chujko E. V., Popova O. V. Osobennosti transporta nekotoryh mikrojelementov v vode Severnogo Kaspija [Features of transport of some trace elements in the water of the Northern Caspian]. Jug Rossii: jekologija, razvitie. 2013. No. 1. Pp. 89-92. (in Russian)
23. Luoma S.N. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms – a review // Sci. Total Environ. – 1983. – Vol. 28. No 1. – Pp. 1-22.
24. O'Donnel J.R. Bioavailability of trace metals in natural water / J.R. O'Donnel, B.M. Kaplan, H.E. Allen // Aquat. Toxicol and Hazad Assessment: 7-th Symp. – Philadelphia. – 1985. – Pp. 485-500.