

ISSN 2221-3198

ГЕОЛОГИЯ И ГЕОФИЗИКА ЮГА РОССИИ

№ 4 / 2017



УДК 551.464.541.132.3

DOI: 10.23671/VNC.2017.4.9526

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ ТИТАНА И ВАНАДИЯ В ВОДНОЙ ТОЛЩЕ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

© 2017 В.В. Ковалев¹, к.г.-м.н., С.Г. Парада², д.г.-м.н.

¹Институт водного транспорта им. Г.Я. Седова – филиал ФГОУВО Государственный морской университет им. адмирала Ф.Ф.Ушакова, Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Седова, 8, e-mail: kovalev-45@mail.ru

²ФГБУН Институт аридных зон Южного научного центра РАН, Россия, 344006, 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 титана ($Ti_{\text{раст}}$) и ванадия ($V_{\text{раст}}$). Приведены карты пространственного распределения этих элементов в поверхностном и наддонном водных горизонтах, а также по вертикальным разрезам водной толщи. Для каждого из изученных элементов выявлены факторы, определяющие его концентрацию и закономерности распространения в морской воде. В поверхностных водах Каспийского моря выделяются отдельные участки с повышенными концентрациями $Ti_{\text{раст}}$, превышающие фоновые значения (около 1 мкг/л). В Северном Каспии к таким областям относятся авандельты рек Волги и Терека. Они образовались вследствие естественного поступления речных вод, обогащенных $Ti_{\text{раст}}$. Установлено, что при удалении от устья в сторону открытых районов моря содержания $Ti_{\text{раст}}$ уменьшаются до фоновых значений, за счет процессов разбавления и частичного поглощения фитопланктоном. Небольшой ареал повышенных значений $Ti_{\text{раст}}$ в центральной части Северного Каспия (1,5–3 мкг/л) образовался в одной из местных халистатических зон в процессе концентрирования тончайших коллоидных и псевдоколлоидных комплексов. В Среднем Каспии на поверхности выделены три области повышенных содержаний $Ti_{\text{раст}}$ (1,5–3 мкг/л и более). Показано, что первая связана с поступлением элемента с жидким стоком реки Самур; вторая, обширная, вытянутая под действием циклонального течения вдоль побережья на север, и третья, занимающая прибрежную зону, образовались в результате приноса из пустынных территорий и растворения неустойчивых или умеренно устойчивых минералов-носителей титана. Появление повышенных концентраций $Ti_{\text{раст}}$ в наддонном слое авандельты Урала и центрального района объясняется биогеохимическими причинами. В распределении $Ti_{\text{раст}}$ по вертикали водной толщи определенных закономерностей не обнаружено. В одних случаях – наблюдается обратная картина: значения титана к придонному слою растут до экстремальных величин (более 3 мкг/л и выше) из-за диффузионного массообмена на границе раздела двух фаз («вода – осадок»), растворения фито-зоопланктонных осадков и гидроокисных образований зоопланктонных. Определены довольно низкие концентрации $V_{\text{раст}}$ в водной толще Каспийского моря, что связано с его геохимической инертностью в экзогенных процессах. Локальные повышения его концентраций (более 1 мкг/л) в поверхностном слое приурочены к источникам поступления $V_{\text{раст}}$, каковыми являются реки Волга и Урал, в меньшей степени реки Терек и Самур. Установлено, что поставляемые с речным стоком Волги дополнительные порции $V_{\text{раст}}$, обогащают западную часть Северного Каспия, а с речным стоком Урала – восточную. Эти две области разграничены, вытянутой с севера на юг, зоной минимальных значений $V_{\text{раст}}$ (менее 0,7 мкг/л). Относительно более высокие содержания $V_{\text{раст}}$ (0,7–1 мкг/л) прослеживаются на авандельтовых пространствах рек Терека и Самура. Река Сулак сколько-нибудь заметного влияния на концентрацию $V_{\text{раст}}$ в морской воде не оказывает. Наличие сплошной полосы относительно повышенных содержаний $V_{\text{раст}}$ (0,7–1 мкг/л) в центральной части Среднего Каспия, протянувшейся с запада на восток от одного берега к другому, обусловлено концентрирующим действием центростремительных сил циклонального течения. Выявленные для поверхностного горизонта закономерности распределения $V_{\text{раст}}$ в основном сохраняются и в наддонном горизонте, за исключением авандельты реки Терек, Среднекаспийской котловины и Дербентской впадины, где концентрации $V_{\text{раст}}$ заметно выше (более 1 мкг/л).

Из анализа распределения $V_{\text{раст}}$ по разрезам водной толщи следует, что относительно высокие (более 1 мкг/л) и повышенные (0,7–1 мкг/л) значения $V_{\text{раст}}$ приурочены к придонным и промежуточным слоям водной толщи.

Ключевые слова: Каспийское море, растворенные формы, титан, ванадий, концентрации, водная толща.

Настоящая статья продолжает серию публикаций, посвященных исследованию закономерностей распределения химических элементов в водной толще, донных осадках и гидробионтах Каспийского моря [Ковалев, Парада, 2016; Ковалев, Фелицын, 2016]. Всего проанализировано 518 проб воды в акватории Северного, Среднего и, частично, Южного Каспия на десять химических элементов, отобранных по станциям, указанным на рисунке 1. Методика отбора, подготовки и анализа проб подробно изложена в предыдущей работе, посвященной изучению распределения растворенных форм железа и марганца в водной толще Каспийского моря [Ковалев, Фелицын, 2016]. Оценка пространственного распределения элементов осуществлялась по методике, аналогичной изложенной в [Парада и др., 2011]. В настоящей статье рассмотрены закономерности распределения в водной толще Каспийского моря еще двух элементов из группы железа, – титана и ванадия.

Данных по содержанию растворенной формы титана в речных и морских водах очень мало. В большинстве встречаемых работ средняя концентрация титана в

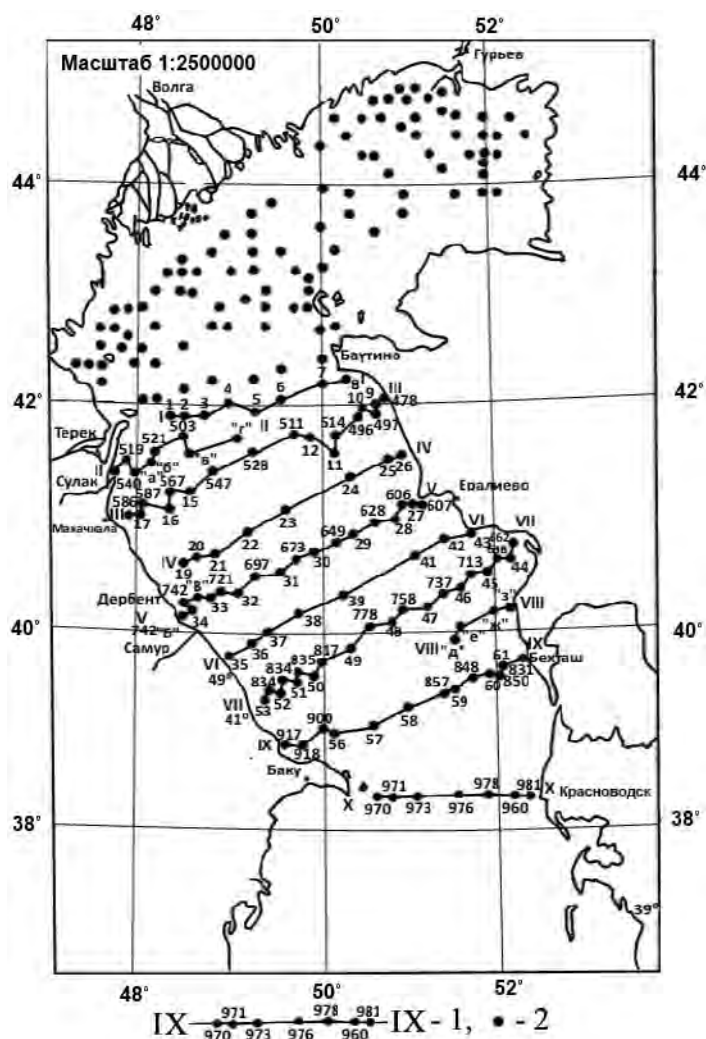


Рис. 1. Схема размещения станций отбора проб: 1 – профили и их номера (римские цифры) с отображением станций отбора проб и их номеров (арабские цифры), 2 – станции отбора проб, расположенные вне профилей

океанских водах имеет значение 1 мкг/л [Морозов и др., 1975] Определенная нами средняя величина содержаний элемента в водах Каспийского моря составляет в приповерхностном слое 1,5 мкг/л и 1,6 мкг/л в наддонном слое.

Титан входит в группу элементов-гидролизаторов, которые мигрируют практически только во взвешенной форме, из-за очень слабой растворимости их гидроксидов. Таким образом, основная масса элемента попадает на акваторию Каспийского моря с речным стоком и эоловыми наносами во взвешенном состоянии. Приводимые А.П. Лисициным данные по твердому и жидкому речному стоку указывают на то, что 99,86% титана поступает в море в составе взвеси [Лисицин, 1978]. Средняя концентрация элемента в растворенной форме речных вод составляет 3 мкг/л. Такую же величину в воде р. Волги обнаружили Г.С. Коновалов и др. [Коновалов и др., 1968], причем, коллоиды и псевдоколлоиды составляют 0,3 мкг/л от суммарной растворенной формы, а простые и комплексные ионы – 2,7 мкг/л. В речных водах, впадающих в Каспий, среднее содержание растворенного титана равнялось 1 мкг/л. По мнению некоторых исследователей, концентрация титана в воде контролируется растворимостью оксидных и гидроксидных соединений и способностью к комплексообразованию с органическими и неорганическими аддендами [Геохимия элементов..., 1980].

Изучение соотношения средних содержаний взвешенной формы титана к его растворенной форме ($Ti_{взв}/Ti_{раств}$) в речной и морской (океанской) воде показало, что по мере удаления от устьев рек в сторону открытой части моря, растворенная форма элемента становится преобладающей. Физиологическая роль титана в жизни организмов планктона пока еще до конца не выяснена. Однако, исследования, проведенные А.П. Лисициным показали, что некоторые виды планктона немного концентрируют элемент в своих скелетах как в карбонатных, так и в кремнистых [Лисицин, 1978].

Очень слабо поглощают титан некоторые виды Каспийского зоопланктона: копеподы и мизиды по 0,015% на золу. В биологический круговорот вовлекается незначительная величина (менее 1/10) поставляемого реками мира количества титана [Морозов и др., 1975].

Распределение растворенного титана в поверхностных водах Каспийского моря носит местный характер (рис. 2а), т.е. на акватории выделяются отдельные участки с повышенными концентрациями элемента, превышающие фоновые значения (около 1 мкг/л). В Северном Каспии к таким областям относятся авандельты рек Волги и Терека. В предустьевом пространстве реки Волги определено два участка высоких концентраций титана (более 3 мкг/л). Они образовались вследствие естественного поступления речных вод, обогащенных растворенной формой элемента. При удалении от устья в сторону открытых районов моря содержания металла уменьшаются до фоновых значений, за счет процессов разбавления и частичного поглощения фитопланктоном. В центральной части Северного Каспия наблюдается небольшой локальный ареал средних значений титана (1,5–3 мкг/л), образовавшийся, по-видимому, в одной из местных халистатических зон в процессе концентрирования тончайших коллоидных и псевдоколлоидных комплексов элемента, которые уже относятся к растворенной фазе.

В Среднем Каспии на поверхности выделяются три области повышенных содержаний титана (1,5–3 мкг/л и более). Первая расположена в западной части моря, образована, вероятно, в результате поступления элемента с жидким стоком реки



Рис. 2 Распределение растворенной формы титана в водной толще Каспийского моря, мкг/л: а – в поверхностном слое; б – в наддонном слое. 1 – менее 1,5; 2 – 1,5–3; 3 – более 3.

Самур. Вторая, обширная, вытянутая под действием циклонального течения вдоль побережья на север, и третья, имеющая наибольшие концентрации титана, занимающая прибрежную зону образовались по одному принципу: в результате приноса из пустынных территорий и растворения неустойчивых или умеренно устойчивых минералов-носителей металла (пироксены, роговые обманки и некоторые гранаты) [Холодов, Туровский, 1985]. Во всей остальной, в основном центральной акватории Каспийского моря, концентрации титана менее 1,5 мкг/л.

В наддонном горизонте Каспийского моря распределение растворенной формы титана несколько меняется (рис. 2б). Если в северо-западной части Северного Каспия область средних (1,5–3 мкг/л) и высоких (более 3 мкг/л) содержаний элемента сохраняется, то в наддонном слое авандельты Урала и центрального района исследуемой части моря, находящейся на незначительном удалении от дельты Волги, появление повышенных и высоких концентраций титана объясняется, по-видимому, биогеохимическими причинами, что соответствует результатам исследований А.П. Лисицына [Лисицин, 1978]. Им установлено, что биогенная форма, являясь более подвижной по сравнению с литогенной, попадает сначала с речным стоком в поверхностные слои авандельт морей, а затем опускается в придонные горизонты, где органическое вещество трансформируясь (окисление, разложение) реализуется в подвижные формы – разного рода комплексные соединения, либо тонкие коллоидные гидроокислы титана [Лисицин, 1978]. Помимо поступления взвешенных биогенных форм элемента с речным стоком, на приустьевых пространствах рек интенсивно развиваются автохтонные виды планктонных организмов, которые, поглощая

растворенную форму титана, переводят ее во взвесь. В свою очередь планктон хорошо усваивается зоопланктоном. Местный фито-зоопланктон отмирая, опускается в наддонные слои, где в результате деструкции и минерализации органического вещества остатков планктона происходит незначительное обогащение вод растворенной формой элемента.

Видимо, те же самые биогеохимические процессы определяют высокие концентрации титана (более 3 мкг/л) в придонных слоях глубоководных впадин. Дополнительным источником растворенного металла, вероятно, является диффузионный массообмен в системе «иловые растворы – придонная вода», процессы растворения окисных и гидроокисных образований элемента при появлении локальных восстановительных условий. Трехвалентный титан несколько более подвижен, чем четырехвалентный [Геохимия элементов..., 1980]. Обогащение донных осадков титаном Среднекаспийской котловины до 0,2–0,6% [Холодов, Туровский, 1985], помимо оседания и захоронения биогенного материала, обуславливается, во-первых, механизмом накопления глинистых минералов и гидроокислов железа и марганца хорошо адсорбирующих титан, во-вторых, поступлением коллоидных гидроокисей титана, образовавшихся при гидролизе органического вещества [Геохимия элементов..., 1980]. Так, например, в пелагических осадках содержание TiO_2 составляет 0,57%, в глинистых минералах – в монтмориллоните – 0,3, в иллите – 1,1, в каолините – 1,5% [Геохимия элементов..., 1980]. В Среднем Каспии, как и в Северном, значения титана менее 1,5 мкг/л.

В водной толще Северного Каспия концентрация растворенного титана от поверхностного к наддонному горизонту фактически не изменяется, если она и происходит, то с незначительным увеличением элемента в придонных слоях. На шельфе Среднего Каспия (первая и вторая зона) наблюдается, как правило, небольшое уменьшение содержания титана от поверхности к наддонному горизонту, вследствие перехода растворенной формы металла во взвешенную. В центральной халистатической зоне, наоборот, намечается сначала небольшой рост величин элемента (2,15 мкг/л) в придонных горизонтах подводного склона (примерно от 200 до 500 м), а у ложа котловины (700 м) идет более стремительное увеличение концентраций до 4,5 мкг/л. В промежуточных слоях 50–100 м переходной и 200–500 м халистатических зон, согласуясь с флуктуациями значений других микроэлементов, происходит изменение содержания растворенного титана, что говорит, как о тесной взаимосвязи этих металлов, так и об одном генетическом происхождении – растворения и разложения остатков фито-зоопланктона.

Реализация многочисленных биогеохимических процессов, определяющих динамику содержания растворенного титана в водной толще Среднего Каспия, отражена на рисунке 3. Повышенные концентрации элемента (1,5–3 мкг/л) в придонном слое западной части профилей I–I, II–II, III–III образовались вследствие поступления и последующего растворения как аллохтонных, так и автохтонных биогенных форм металла. В восточной части профилей IV–IV, VII–VII, VIII–VIII проявляется действие эолового фактора, поставляющего на акваторию неустойчивые минералы – носители титана. На профилях IV–IV, VII–VII и IX–IX выделяется промежуточная водная масса с преобладающими повышенными значениями металла (1,5–3 мкг/л), которые возникли в результате разложения планктона.

В одних случаях, на сравнительно небольших глубинах (профиль IV–IV), к придонному горизонту уменьшается концентрация растворенного титана, за счет

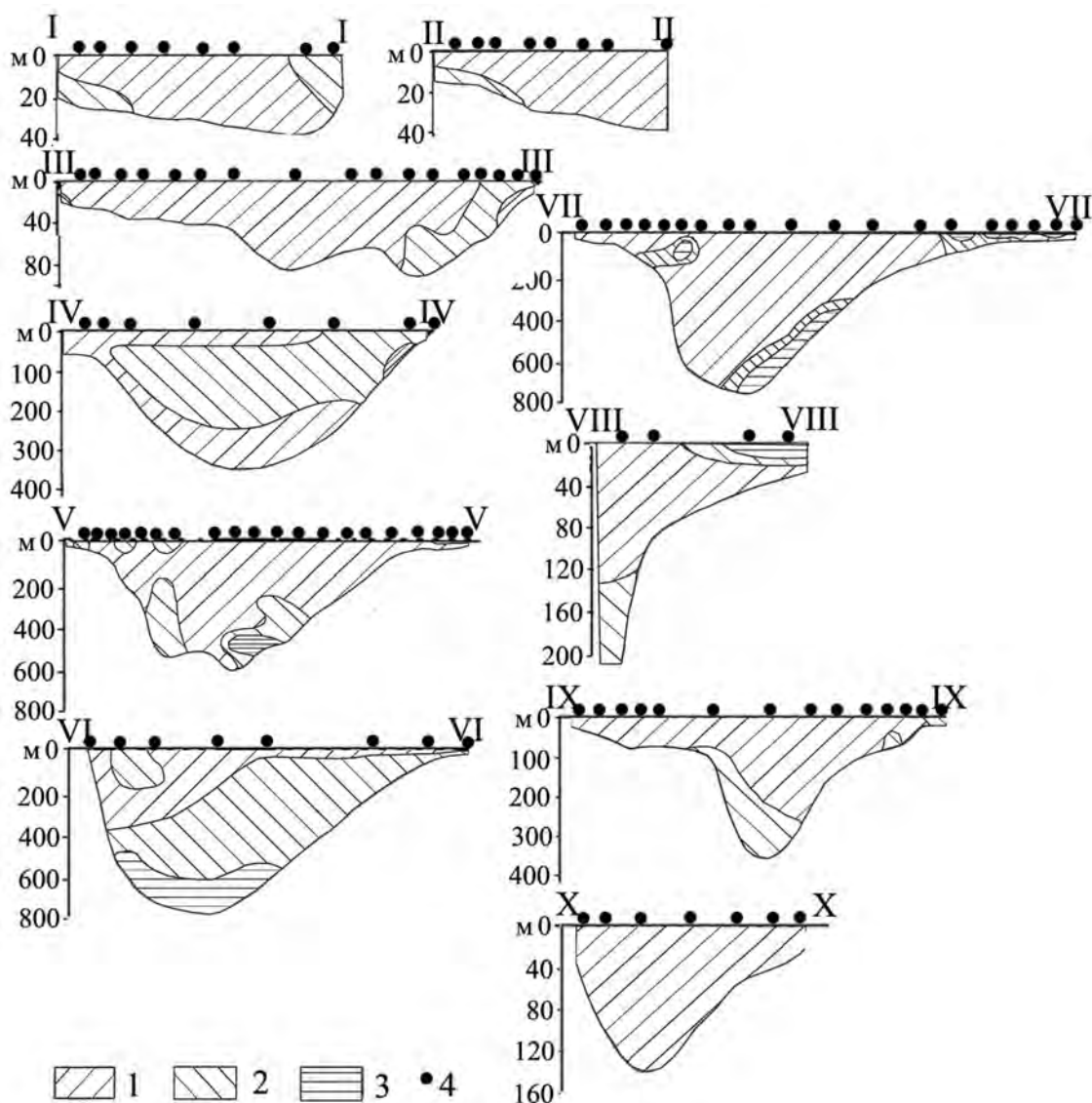


Рис. 3. Распределение растворенной формы титана по разрезам водной толщи Каспийского моря, мг/л. 1 – менее 1,5; 2 – 1,5 – 3,0; 3 – более 3,0; 4 – станции отбора проб

связывания его в коллоидные гидроокислы и адсорбции на взвеси окислов, в других, при увеличении глубины (профиль V–V, VI–VI и VI–VII), наблюдается обратная картина: значения титана к придонному слою растут до экстремальных величин (более 3 мг/л и выше) из-за диффузионного массообмена на границе раздела двух фаз («вода – осадок»), растворения фито-зоопланктонных осадков и гидроокисных образований зоопланктонных. Не исключен также привнос элементов за счет субмаринной эндогенной флюидизации [Давыденко и др., 2014]. По причине малой растворимости (способности к выветриванию) минеральных комплексов, содержащих титан концентрации элемента в речных и морских водах из года в год, находятся примерно на одном уровне. Небольшие флуктуации значений металла, по-видимому, вызваны изменениями как крупного масштаба, происходящими в атмосфере (количество выпадающих осадков, направление и скорость ветра, развитие органической жизни), так и локальными преобразованиями, протекающими непосредственно в морской среде.

Ванадий – последний анализируемый элемент из семейства железа. Являясь одним из наиболее инертных, он может служить своеобразным геохимическим индикатором различных стадий осадочного процесса. В отдельных пробах воды ванадий не был обнаружен или его содержание было ниже чувствительности метода определения (менее 0,6 мкг/л). Средняя концентрация растворенного ванадия в поверхностном и наддонном горизонте Каспийского моря составляет 0,8 мкг/л. По данным А.П. Лисицина колебания содержания растворенного ванадия в морях и океанах невелики, обычно 1-2 мкг/л, средняя концентрация близка к 1,5 мкг/л [Лисицин, 1978].

Ванадий, как и титан, поступает на акваторию моря, главным образом, с речным стоком во взвешенном состоянии, составляющим 98,5% от валового стока [Коновалов, Коренева, 1979]. В растворенном виде в водах рек Каспийского бассейна мигрирует от 0 до 14% ванадия. Так, например, исходя из данных Г.С. Коновалова и А.А. Ивановой по суммарному твердому и жидкому стоку ванадия, выносимого рекой Терек, на долю растворенной формы элемента приходится лишь 1,2 % поступлений [Коновалов и др., 1970]. Содержания ванадия в волжской воде варьируют от 0 до 1,3 мкг/л, а в уральской присутствует постоянно в количествах 0,6–3,4 мкг/л. Средние концентрации растворенного ванадия в паводок и межень рек Каспийского бассейна незначительно отличаются друг от друга [Ковалев, Парада, 2013]. В реке Волге в паводок содержится 4 мкг/л, в межень 3 мкг/л, в реке Урале – 3 и 4 мкг/л, в реке Тереке – 4 и 2 мкг/л, соответственно. С удалением от приустьевых пространств, где доминирующими является взвешенная форма ванадия, в сторону открытых областей моря преобладающим становится растворенная форма ванадия (99,5% от валового) [Лисицин, 1978].

Повышенные концентрации растворенного ванадия (более 1 мкг/л), как и следовало ожидать, в поверхностном слое вод Каспийского моря приурочены к источникам поступления растворенной формы элемента (рис. 4а). Основными питающими артериями ванадия являются реки Волга и Урал, в меньшей степени Терек и Самур [Усенова, Дильмаганбетов, 2010]. На авандельте реки Волги в поверхностном горизонте преобладают повышенные значения элемента (более 1 мкг/л). Несколько меньшую площадь занимают такие же величины в приустьевом пространстве реки Урал. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что поставляемые с речным стоком Волги растворенные формы металла, обогащают западную часть Северного Каспия, а с речным стоком Урала – восточную половину [Закруткин и др., 2002]. Эти две области разграничены, вытянутой с севера на юг, зоной минимальных значений элемента (менее 0,7 мкг/л). Средние содержания ванадия (0,7–1 мкг/л) прослеживаются на авандельтовых пространствах рек Терека и Самура. Видимо, река Сулак сколько-нибудь заметного влияния на концентрацию элемента в морской воде не оказывает.

В центральной части Среднего Каспия на поверхности выделяется сплошная полоса средних величин металла (0,7–1 мкг/л), протянувшаяся с запада на восток от одного берега к другому. По-видимому, она образовалась по двум причинам, во-первых, вследствие поступления растворенного ванадия с речным стоком Самура (западный источник), и, во-вторых, в результате растворения неустойчивых минералов – носителей ванадия пироксенов, амфиболов, биотитов и оливинов, принесенных на акваторию ветром из пустынных территорий суши (восточный источник). Объединение двух разноплановых участков, вероятно, обусловлено концентрирую-

щим действием центростремительных сил циклонального течения. В южной части Казахского залива наблюдаются средние величины элемента (0,7–1 мкг/л), также как и у титана, возникшие за счет приноса легкорастворимых минералов из одного общего для них источника. Характеризуя распределение растворенного ванадия в поверхностном горизонте Каспия можно в целом отметить, что почти вся площадь Северного Каспия в основном занята средними (0,7–1 мкг/л) и повышенными (более 1 мкг/л) содержаниями элемента, тогда как в Среднем Каспии доминирующими являются минимальные значения, – менее 0,7 мкг/л.



Рис. 4. Распределение растворенного ванадия в водной толще Каспийского моря, мкг/л: а – в поверхностном слое, б – в наддонном слое. 1 – менее 0,7; 2 – 0,7–1,0; 3 – более 1,0.

В наддонном горизонте Северного Каспия закономерности распределения растворенного ванадия в основном сохраняются (рис. 4б). В приустьевых пространствах Волги и Урала, также как на поверхности, выделяются две области (западная и восточная) повышенных значений элемента (более 1 мкг/л), распределенные полосой минимальных содержаний (менее 0,7 мкг/л). Если в верхних горизонтах авандельты Терека наблюдались средние концентрации (0,7–1 мкг/л), то в нижних преобладающими становятся повышенные (более 1 мкг/л). Причем, изолиния 1 мкг/л объединяет в наддонном слое содержания металла, распространенные на авандельтах рек Волги и Терека. К устьевому пространству реки Самур, как на поверхности, так и у дна приурочены средние значения элемента (0,7–1 мкг/л). Также, вероятно, никакого влияния на концентрацию ванадия в придонном слое не оказывает жидкий слок реки Сулак.

Область распространения величин элемента от 0,7 до 1,0 мкг/л охватывает всю центральную осевую зону Северного и Среднего Каспия. Прибрежную зону Среднего Каспия занимают значения ванадия менее 0,7 мкг/л. В наддонном горизонте

Дербентской впадины сосредоточены повышенные содержания металла (более 1 мкг/л). Здесь, как и у титана, обогащение нижних слоев вод ванадием обусловлено рядом причин, главными из которых являются: растворение ванадий – органических соединений, десорбция гидроксидов железа и марганца и поступление элемента из иловых растворов. На связь ванадия с органическим веществом взвеси и донных осадков, а также приуроченности его к отмершей органике указывает А.П. Лисицын [Лисицын, 1978]. Изучая поведение некоторых металлов в морской воде, К.В. Краускопф [Краускопф, 1963] приходит к выводу, что концентрации ванадия и никеля в значительной степени контролируются органическими реакциями [Краускопф, 1963]. Так, содержание в золе мягких частей моллюсков колеблется от 0,001 до 0,005%, в раковинах – от 0,0001 до 0,001% [Краускопф, 1963]. Несмотря на некоторые противоречивые факты, в целом следует подчеркнуть, что часть ванадия в морской воде, захватываясь органическим веществом, образует ванадий-органические комплексы. В результате деструкции планктонных организмов происходит реализация элемента в водную среду. Растворенный ванадий обогащает, по видимому, инфрапелагиаль Среднего Каспия, по мере его поступления в батипелагиаль элемент сорбируется различными гелями – $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ или $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Возрастание сорбционной возможности ванадия предпочтительно только в глубоководных областях морей и океанов. Ванадий, никель и некоторые другие элементы слабо контролируются процессами сорбции. В наддонном горизонте Среднекаспийской котловины намечается частичное растворение гидроокислов железа и марганца, высвобождающих ванадий в окружающую водную среду. Интенсивное накопление ванадия в донных осадках халистатической области, вследствие оседания глинистых минералов, на которых сорбируется элемент или входит в их состав, гидроокислов железа и марганца, ванадий-органических соединений, взвешенного и органического вещества, адсорбирующего металл, обеспечивают заметно высокие его содержания $1,5 \cdot 10^{-2}\%$ [Холодов, Туровский, 1985]. В результате диффузии из обогащенных ванадием глинистых илов, происходит увеличение концентрации металла в придонном горизонте.

В Северном Каспии содержания растворенного ванадия от поверхностного к наддонному горизонту меняются незначительно. В водной толще этой части моря концентрации элемента имеют более высокие величины, чем в Среднем Каспии, за счет большего поступления растворенного ванадия с жидким стоком рек Волги, Урала и Терека.

В Среднем Каспии в первой и второй зонах (на шельфе) содержания ванадия от поверхностного слоя к наддонному изменяются мало, но все же слабая тенденция уменьшения его концентраций к придонным слоям наблюдается, вследствие адсорбции металла на гидрооксидах и образования ванадий-органических соединений. В третьей халистатической зоне, наоборот, намечается небольшое увеличение содержания элемента от верхних к нижним горизонтам: сначала в инфрапелагиали (200–500 м), а затем, более редкое, в самой глубоководной части моря (700 м) [Ковалев, 2013]. В Черном море на глубинах от 100 до 500 м фиксируются повышенные концентрации ванадия. Максимум составляет 4,75 мкг/л [Виноградова, Еремина, 1971]. В целом для всей водной толщи Черного моря кривые изменения содержания ванадия и никеля по вертикали почти параллельны кривой изменения содержания органического углерода, что подтверждает ранее высказанную гипотезу о главной контролирующей роли органического вещества в распределении этих элементов

[Геохимия элементов..., 1980]. Видимо, по тому же принципу размещен ванадий в водной толще Каспийского моря. До глубины 700 м в Среднем Каспии значения элемента находятся в пределах от 0,7 до 0,9 мкг/л. Более значительный рост концентрации металла наблюдается у самого дна до 1,7 мкг/л, по уже известным причинам.

Из анализа распределения растворенного ванадия по разрезам Среднего Каспия (рис. 5) следует, что повышенные (более 1 мкг/л) и средние (0,7–1 мкг/л) значения элемента приурочены к придонным и промежуточным слоям водной массы. Минимальные содержания (менее 0,7 мкг/л) почти во всех разрезах наблюдаются в поверхностном горизонте. В западной части разрезов II–II и III–III как на поверхности, так и у дна значения содержания металла составляют низкие величины (менее 0,7 мкг/л), что свидетельствует о незначительной роли поступления ванадия с речным стоком реки Самур. На разрезах III–III и IV–IV заметны направленные из наддонных слоев к восточному берегу «языки» средних и повышенных концентраций элемента. Такое направление обусловлено подъемом глубинных вод (апвеллинг) и системой течений.

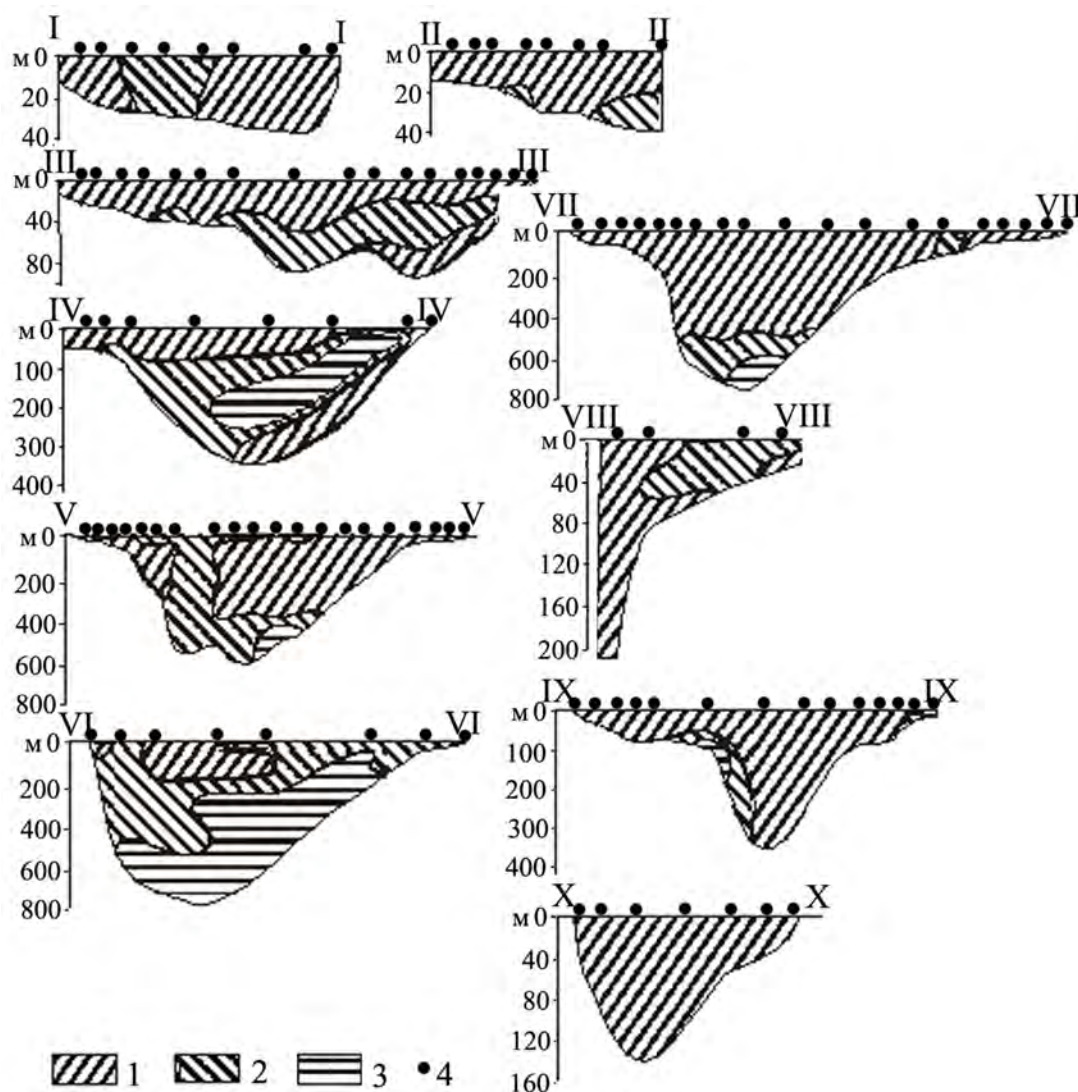


Рис. 5. Распределение растворенной формы ванадия по вертикальным разрезам водной толщи Каспийского моря, мкг/л. 1 – менее 0,7; 2 – 0,7–1,0; 3 – более 1,0; 4 – станции отбора проб

В центральной части разреза V–V всю водную толщу пронизывают средние значения ванадия. Наибольшего распространения повышенные концентрации элемента достигают в глубинных слоях вод Среднекаспийской котловины (разрез VI–VI). При небольшом смещении к северу (разрез V–V) и к югу (разрез VII–VII) площади, занятые значениями металла более 1,0 мкг/л сильно сокращаются. В восточной части укороченного разреза VIII–VIII, по-видимому, вследствие растворения нестойких минералов-носителей ванадия, наблюдаются повышенные содержания элемента. По направлению к Южному Каспию (разрезы IX–IX и X–X) происходит снижение содержания растворенного ванадия.

Очень слабая геохимическая подвижность ванадия определяет низкие концентрации элемента в Каспийском море независимо от сезона года. Незначительные колебания в содержании ванадия обусловлены: в Северном Каспии, в основном объемом поступления речных вод, в Среднем Каспии, главным образом, за счет развития фитопланктона.

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 титана и ванадия. На построенных картах пространственного распределения этих элементов в поверхностном и наддонном водных горизонтах, а также по вертикальным разрезам водной толщи установлены закономерности их распространения в морской воде.

2. В поверхностных водах Каспийского моря выделяются отдельные участки с повышенными концентрациями растворенного титана, превышающие фоновые значения (около 1 мкг/л). В Северном Каспии к таким областям относятся авандельты рек Волги и Терека. Они образовались вследствие естественного поступления речных вод, обогащенных растворенным титаном. Установлено, что при удалении от устья в сторону открытых районов моря содержания $Ti_{\text{раст}}$ уменьшаются до фоновых значений, за счет процессов разбавления и частичного поглощения фитопланктоном. Небольшой ареал повышенных значений растворенных форм титана в центральной части Северного Каспия (1,5–3 мкг/л) образовался в одной из местных халистатических зон в процессе концентрирования тончайших коллоидных и псевдоколлоидных комплексов.

3. В Среднем Каспии на поверхности выдены три области повышенных содержаний растворенных форм титана (1,5–3 мкг/л и более). Установлено, что первая связана с поступлением элемента с жидким стоком реки Самур; вторая, обширная, вытянутая под действием циклонального течения вдоль побережья на север, и третья, занимающая прибрежную зону, образовались в результате приноса из пустынных территорий и растворения неустойчивых или умеренно устойчивых минералов-носителей титана. Появление повышенных концентраций растворенного титана в наддонном слое авандельты Урала и центрального района объясняется биогеохимическими причинами.

4. В распределении растворенных форм титана по вертикали водной толщи определенных закономерностей не обнаружено. В одних случаях, на сравнительно небольших глубинах, к придонному горизонту уменьшается его концентрация, в других, – наблюдается обратная картина: значения титана к придонному слою ра-

стут до экстремальных величин (более 3 мкг/л и выше) из-за диффузионного массообмена на границе раздела двух фаз («вода – осадок»), растворения фито-зоопланктонных осадков и гидроокисных образований зоопланктонных.

5. Определены довольно низкие концентрации растворенных форм ванадия в водной толще Каспийского моря, что связано с его геохимической инертностью в экзогенных процессах. Локальные повышения его концентраций (более 1 мкг/л) в поверхностном слое приурочены к источникам поступления растворенных форм ванадия, каковыми являются реки Волга и Урал, в меньшей степени реки Терек и Самур.

6. Установлено, что поставляемые с речным стоком Волги дополнительные порции $V_{\text{раств}}$ обогащают западную часть Северного Каспия, а с речным стоком Урала – восточную. Эти две области разграничены, вытянутой с севера на юг, зоной минимальных значений $V_{\text{раств}}$ (менее 0,7 мкг/л). Относительно более высокие содержания растворенных форм ванадия (0,7–1 мкг/л) прослеживаются на авандельтовых пространствах рек Терека и Самура. Река Сулак сколько-нибудь заметного влияния на концентрацию ванадия в морской воде не оказывает.

7. Установлено наличие сплошной полосы относительно повышенных содержаний растворенных форм ванадия (0,7–1 мкг/л) в центральной части Среднего Каспия, протянувшейся с запада на восток от одного берега к другому, что обусловлено концентрирующим действием центростремительных сил циклонального течения.

8. Выявленные для поверхностного горизонта закономерности распределения растворенных форм ванадия, в основном сохраняются и в наддонном горизонте, за исключением авандельты реки Терек, Среднекаспийской котловины и Дербентской впадины, где концентрации ванадия заметно выше (более 1 мкг/л). Из анализа распределения растворенных форм ванадия по разрезам водной толщи следует, что относительно высокие (более 1 мкг/л) и повышенные (0,7–1 мкг/л) значения приурочены к придонным и промежуточным слоям водной толщи.

Литература

1. 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.
2. Геохимия элементов – гидролизаторов [А.П. Лисицын, Е.Г. Гурвич, В.Н. Лукашин и др.; Отв. ред. А.Б. Ронов]. – М.: Наука, 1980. – 240 с.
3. Давыденко Д.Б., Давыденко Е.Д., Исаев В.С., Клещенков А.В., Мохов А.В., Парада С.Г. Опыт выявления и изучения зон эндогенной флюидизации комплексом дистанционных и газогеохимических методов // Наука Юга России. – 2014. – Т. 10. №1. – С. 25–34.
4. Закруткин В.Е., Бессонов О.А., Ковалев В.В. Колебание уровня Каспийского моря: геологические и социально-экологические последствия на Российском побережье // Известия СКНЦ ВШ. Естественные науки. – 2002. – №3. – С. 72–79.
5. Ковалев В.В. Причины эвстазии Каспийского моря // Известия СКНЦ ВШ. Естественные науки. – 2003. – №2. – С. 1–9.
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., Фелицын С.И. Распределение растворенных форм железа и марганца в водной толще Каспийского моря // Геология и геофизика юга России. – 2016. – №3. – С. – 85–97.
9. Коновалов 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.
10. Коновалов Г.С. Иванова А. А. Речной сток микроэлементов с территории СССР в морские бассейны // Океанология. – 1970. –Т. 10. Вып. 4. – С. 628–636.
11. Коновалов Г.С., Коренева В.И. Вынос микроэлементов речным стоком с территории СССР в моря в современный период // Гидрохим. матер. – 1979. – Т. XXV. – С. 11–21.
12. Краускопф К.В. Факторы, контролирующие концентрации тринадцати редких металлов в морской воде. В кн. Геохимия литогенеза. – М.: Наука, 1963. – С. 128–133.
13. Лисицын А.П. Процессы океанской седиментации. Литология и геохимия. – М.: Наука, 1978. – 391 с.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. Холодов В.Н., Туровский Д.С. К проблеме осадконакопления в Каспийском море // Литология и полезные ископаемые. – 1985. – №1. – С. 17–34.

DOI: 10.23671/VNC.2017.4.9526

THE DISTRIBUTION OF DISSOLVED FORMS OF TITANIUM AND VANADIUM IN THE WATER COLUMN OF THE CASPIAN SEA

© 2017 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.

²Institute of Arid Zones of SSC RAS, Russia, 344006, Rostov-on-Don, Chekhov Av., 41, e-mail: parada@ssc-ras.ru

According to the chemical analyses results of the water tests of North, average Caspian Region and, partially, South Caspian Region, selected along the profiles from different horizons of water layer, are determined the contents of the dissolved forms of titanium (Ti_{diss}) and vanadium (V_{diss}). Are given the maps of the spatial distribution of these elements in the surface and above the bottom aqueous horizons, and also on the elevations of water layer. The factors, which determine its concentration and laws governing the propagation in the sea water, are revealed for each of the studied elements. In the surface water of Caspian Sea are separated the individual sections with the increased concentrations of Ti_{diss} exceeding background values (about 1 micrograms/l). In the North Caspian Region such regions include avandel of the Volga and Terek rivers. They were formed as a result of the natural entering of the river waters, enriched Ti_{diss} . It is established that with the removal from the mouth to the side of the open areas of the sea the content of Ti_{diss} decrease to the background values, due to the processes of dilution and partial absorption by phytoplankton. The small area of the increased values of Ti_{diss} in the center section of the North Caspian Region (1,5–3 micrograms/l) was formed in one of the local cholestatic zones in the process of the concentration of the finest colloidal and pseudo-colloidal complexes. In the average Caspian Region on the surface are isolated three regions of the increased contents of Ti_{diss} (1,5–3 micrograms/l and more). It is shown that the first is connected with the entering of element with the liquid drain of Samur river; the second, extensive, elongated under the action of cyclonal flow along the coast on the north, and the third, that occupies coastal zone, were formed as a result of delivering from the desert territories and dissolution of the unstable or moderately steady mineral-carriers of titanium. The appearance of the increased concentrations of Ti_{diss} in the above the bottom layer of avandel of the Urals and central region is explained by biogeochemical reasons. In the distribution of Ti_{diss} according to the vertical line of the water layer of the specific regularities not discovered. In some cases, at comparatively small depths, to the bottom-dwelling horizon its concentration decreases, in others – the reverse picture is observed: the values of titanium to the bottom-dwelling layer grow to the extreme values (more than 3 micrograms/l and above) because of the diffusion mass exchange on the border of the division of two phases («water–sediment»), dissolution of fito- zooplanktonic sediments and hydro-oxide formations of zooplanktonic. Are determined sufficiently low concentrations of V_{diss} in the water layer of Caspian Sea, which is connected with its geochemical sluggishness in the exogenous processes. Local increases in its concentrations (more than 1 micrograms/l) in the surface layer are timed to the sources of entering of V_{diss} , such are river the Volga and the Urals, to a lesser degree the Terek river and Samur. It is established that the supplied with the river drain of the Volga additional portions of V_{diss} enrich the western part of the North Caspian Region, and with the river drain of the Urals – eastern. These two regions are demarcated, by the elongated from the north to the south, zone of minimum values of V_{diss} (less than 0,7 micrograms/l). Relatively higher contents of V_{diss} (0,7–1 micrograms/l) are outlined on the outer-delta spaces of the Terek and Samur rivers. The Sulak river does not render any noticeable influence on the concentration of V_{diss} in the sea water. The presence of continuous strip of relatively increased contents of V_{diss} (0,7–1 micrograms/l) in the center section of the average Caspian Region, which was lengthened from the West to the east from one shore to another, is caused by the concentrated action of the centripetal force of cyclonal flow. Revealed for the surface horizon laws governing the distribution of V_{diss} , in essence remain also in the above the bottom horizon, with exception of avandel of river Terek, medium Caspian basins and Derbent cavities, where the concentration of V_{diss} noticeably higher (more than 1 micrograms/l). From the analysis of V_{diss} distribution on the sections of water layer it follows that the relatively high (more than 1 micrograms/l) and increased (0,7–1 micrograms/l) value of V_{diss} timed to the bottom-dwelling and interlayers of water layer.

Key words: Caspian Sea, the dissolved forms, titanium, vanadium, concentration, water layer.

References

1. Vinogradova Je.A., Eremina N.Je., Kogan G.M. O vertikal'nom raspredelenii mikrojelementov, rastvorenyh v vode Chernogo morja [On the vertical distribution of microelements dissolved in the Black Sea water]. DAN SSSR, 1971, Vol. 204, No. 3, pp. 704–706. (in Russian)
2. Geohimija jelementov – gidrolizatorov [Geochemistry of elements - hydrolyzers]. (A.P. Lisicyn, E.G. Gurvich, V.N. Lukashin i dr.; Otv. red. A.B. Ronov). M.: Nauka, 1980, 240 p. (in Russian)
3. Davydenko D.B., Davydenko E.D., Isaev V.S., Kleshhenkov A.V., Mohov A.V., Parada S.G. Opyt vyjavlenija i izuchenija zon jendogennoj fljuidizacii kompleksom distancionnyh i gazogeochemicheskikh metodov [Experience in the identification and study of endogenous fluidization zones by a complex of remote and gas-geochemical methods]. Nauka Juga Rossii, 2014, Vol. 10, No. 1, pp. 25–34. (in Russian)
4. Zakrutkin V.E., Bessonov O.A, Kovalev V.V. Kolebanie urovnja Kaspijskogo morja: geologicheskie i social'no-jekologicheskie posledstvija na Rossijskom poberezh'e [Fluctuation of the Caspian Sea level: geological,

social and environmental consequences on the Russian coast]. *Izvestija SKNC VSh. Estestvennye nauki*, 2002, No. 3, pp. 72–79. (in Russian)

5. Kovalev V.V. Prichiny jevstazii Kaspijskogo morja [Causes of eustasia of the Caspian Sea]. *Izvestija SKNC VSh. Estestvennye nauki*, 2003, No. 2, pp. 1–9. (in Russian)

6. Kovalev V.V., Parada S.G. Geologicheskie aspekty sovremennyh izmenenij urovnja Kaspijskogo morja [Geological aspects of 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 [Regularities of distribution of microelements in the hydrobionts of the Caspian Sea]. *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., Felicyan 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)

9. Konovalov G.S., Ivanova A.A., Kolesnikova T.H. Rassejannye i redkie jelementy, rastvorenyye v vode i sodержashiesja vo vzveshennyh veshhestvah glavnejshih rek SSSR [Scattered and rare elements dissolved in water and contained in suspended solids of the main rivers of the USSR]. *Geohimija osadochnyh porod i rud*, M.: Nauka, 1968, pp. 151–176. (in Russian)

10. Konovalov G.S. Ivanova A. A. Rechnoj stok mikrojelementov s territorii SSSR v morskije bassejny [River discharge of microelements from the territory of the USSR to marine basins] *Okeanologija*, 1970, Vol. 10, Issue 4, pp. 628–636. (in Russian)

11. Konovalov G.S., Koreneva V.I. Vynos mikrojelementov rechnym stokom s territorii SSSR v morja v sovremennyj period [Removal of microelements by river flow from the territory of the USSR to the seas in the modern period] *Gidrohimi. Mater*, 1979, Vol. XXV, pp. 11–21. (in Russian)

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

13. Lisicyan A.P. Processy okeanskoj sedimentacii. *Litologija i geohimija* [Processes of ocean sedimentation. Lithology and Geochemistry]. M.: Nauka, 1978, 391 p. (in Russian)

14. 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.: Issue 127, pp. 77–94. (in Russian)

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

16. Usenova N.A., Dil'maganbetov S.N. O sodержanii nekotoryh mikrojelementov v vode r. Jemby Aktjubinskoj oblasti [On the content of some trace elements in the water of the river. Emba of the Aktyubinsk region]. *Geologija, geografija, i global'naja jenergija*, 2010, No. 2 (37), pp. 148–152. (in Russian)

17. Holodov V.N., Turovskij D.S. K probleme osadkonakoplenija v Kaspijskom more [On the problem of sediment accumulation in the Caspian Sea]. *Litologija i poleznye iskopaemye*. – 1985. No. 1, pp. 17–34. (in Russian)