

Хидрогеохимични отношения на някои микрокомпоненти-метали в крайбрежните морски води северно и южно от Варна

Елка Пенчева, Александър Стоянов

Пенчева, Е., А. Л. Стоянов. 1981. Гидрогеохимическое поведение некоторых металлов-микрокомпонентов в прибрежных морских водах к северу и югу от Варны. — *Инж. геол. и гидрогеол.*, 11, 3—10.

Поведение и динамика металлов-микрокомпонентов Mo, Ni, Al, Ti и Ba в болгарских прибрежных водах исследованы в поверхностном слое и в глубину до донного горизонта — 20 м. Получены сведения о ряде процессов в прибрежной зоне моря и о факторах, влияющих на них. Относительная стабильность в поведении Mo, Ni и Ti и значительно лучше выраженная динамика Al и Ba рассмотрены в связи с вариациями pH и солёности, с возможными миграционными формами, с влиянием биологических и физико-химических факторов (сорбции, соосаждения, пресноводного притока и пр.).

Адрес: Болгарская академия наук, Геологический институт, 1113 София.

Pencheva, E., A. L. Stoyanov. 1981. Hydrogeochemical Relations of Some Microcomponents — Metals in Coast Sea Waters Northern and Southern of Varna. — *Engineering Geology and Hydrogeology*, 11, 3—10.

Investigations for a clarifying of relations and dynamics of microcomponents-metals Mo, Ni, Al, Ti, Ba in Bulgarian coast sea waters are performed. The surface water layer and deep ones (down to the bed horizon at 20 m depth) are studied, and data for several processes and influence factors on them in the coast sea zone are obtained. The relative stability of Mo, Ni, and Ti behaviours is treated, as well as the quite better expressed Al and Ba dynamics in relation to pH and saltness variations, possible migration forms, and influence of biological and physico-chemical factors (sorption, co-precipitation, fresh water influx, et al.).

Address: Bulgarian Academy of Sciences, Geological Institute, 1113 Sofia.

От океаноложка гледна точка един от важните фактори, характеризиращи определена морска водна маса, е разпределението на разсеяните метали независимо от ниските им концентрации, отреждащи им място в групата на микрокомпонентите или на елементите-следи. Металите-микрокомпоненти в различните си форми на съществуване и миграция реагират чувствително на всякакъв род промени и процеси в различните слоеве на морската вода и на границата вода — морско дъно и затова интересът към тяхната роля на хидрогеохимични индикатори е голям. Тази тяхна роля може да се счита особено важна в три насоки: 1) за изясняване на равновесията и процесите в морската вода в качеството ѝ на първостепенна геохимична

и жизнена среда; 2) за тълкуване на произтичащите от това възможности за отлагане на минерални седименти; 3) за установяване на аномалии в металното съдържание вследствие на метален привнос (например замърсяване) и на средства за ограничаването им чрез въздействию върху процесите и равновесията, чрез промяна на условията на околната среда и пр. Хубав пример в тези насоки е изследването на Реегертс (1976), чиито интерпретации върху разпространението на редица метали изясняват влиянието на вулканската дейност върху морската водна среда.

В настоящата работа се обсъждат резултатите от първите комплексни изследвания на наши крайбрежни води, третиращи динамиката на металите Mo, Ni, Al, Ti, Ba¹ в повърхностните води и във вертикала до придънния слой (максимум 20 m дълбочина), с тенденцията да се даде малък принос и в трите споменати направления при изучаването на Българското Черноморие. От друга страна, е направен и опит за тълкуване на формите на съществуване на тези метали, което дава информация за хидрогеохимичните им отношения в хода на процесите (например диагенезата).

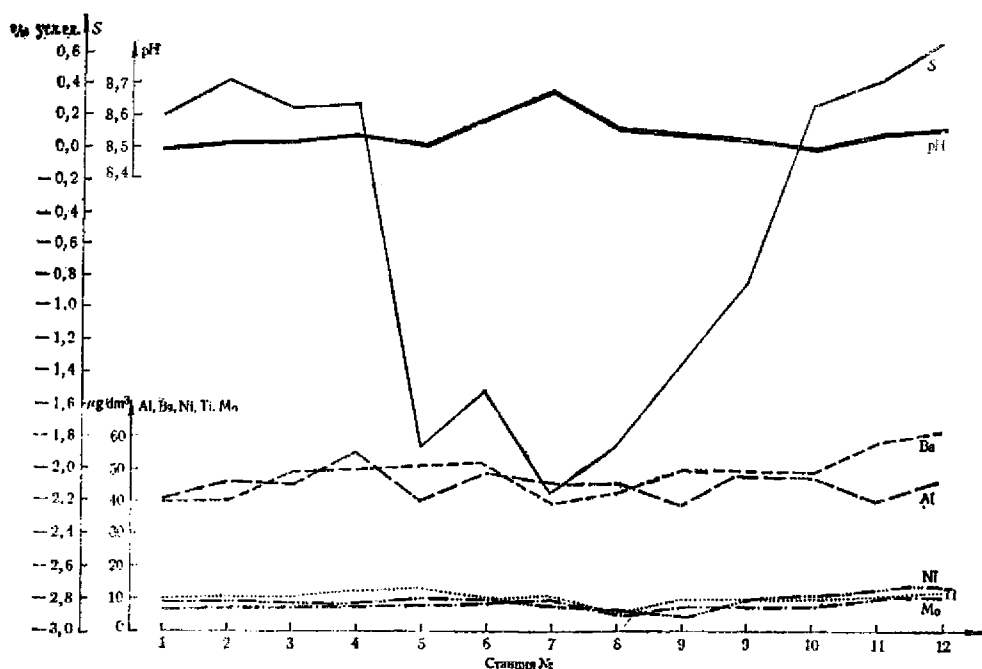
Трудностите при такъв род изследвания на микрокомпонентите са преди всичко от методично естество. Освен това немногобройните публикации често страдат от методични неясноти, а оттам се пораядат неясноти и в интерпретацията (например голям брой автори не посочват дали данните им се отнасят до проби с предварително отстранено суспендирано вещество (Скопичев, 1975)). В настоящия случай на проучване върху металния микросъстав на крайбрежни води са изследвани проби от 13 станции, разположени във Варненския залив и северно и южно от него на 1 миля от брега. Пробите са взети с батометър БМ-48 от различни дълбочинни хоризонти (0,5, 10, 15, 20 m) и са филтрувани само през обикновен хартиен ситнопорест филтър. По този начин от морската вода са отстранени само грубо суспендираните вещества. Данните от спектралното изследване на сухите остатъци от водните проби изразяват при това положение концентрациите на микрокомпонентите в разтворено и финосуспендирано състояние. Количествената преценка е извършена по метода на трите еталона с помощта на спектри, получени във вертикална променливоотокова дъга ($I \geq 30A$, $t = 92 \text{ s}$) на спектрограф с дифракционна решетка PGS-2 (решетка 651 бр/мм; максимално отразяване на светлината при $\lambda = 300 \text{ nm}$) в ултравиолетовата област на спектъра (217,0 — 391,0 nm)². Трябва да се отбележи, че изследванията са проведени през летния период (на 1977 г.), който се характеризира с високи температури на водата (на повърхността 20—25°C и 10—15°C на дълбочина 10—15 m) — важно условие за активна жизнена дейност на микроорганизмите. Динамиката на микрокомпонентите се интерпретира и в корелация с двете важни гидрохимични характеристики — рН и солеността.

Обсъждане на резултатите. На фиг. 1 са дадени концентрационните криви, отразяващи разпределението на Mo, Ni, Al, Ti, Ba в повърхностния слой на крайбрежните морски води във Варненския залив (станции 6, 7, 8, 9) южно (станции 1, 2, 3, 4, 5) и северно (станции 9', 10, 11, 12) от него. Станциите са подредени и разгледани в посока SSW—NNE. Динамиката на микросъстава е показана на фона на вариациите на рН и солеността (в усл. единици). Веднага прави впечатление стабилността на разпределението

¹ В тази поредица не са включени резултатите за биогенния микрокомпонент-метал Fe, чиято миграция в крайбрежните води е изучена от авторите в друга асоциация (с Фириш и НН₃). (Е. Пенчева, А. Л. Стоянов, 1979).

² За предпазване от изпърскване при запалване на дъгата праховидните проби са пропити с разтвор на плексиглас в дихлоретан.

на тежките метали Mo, Ni и на Ti и сравнително по-добре изразената концентрационна динамика на Ba и особено на Al в крайбрежната ивица. Вариациите са свързани със слабо изразената динамика на рН и не са зависими от солеността, с евентуално изключение на алкалоземния метал Ba (в мини



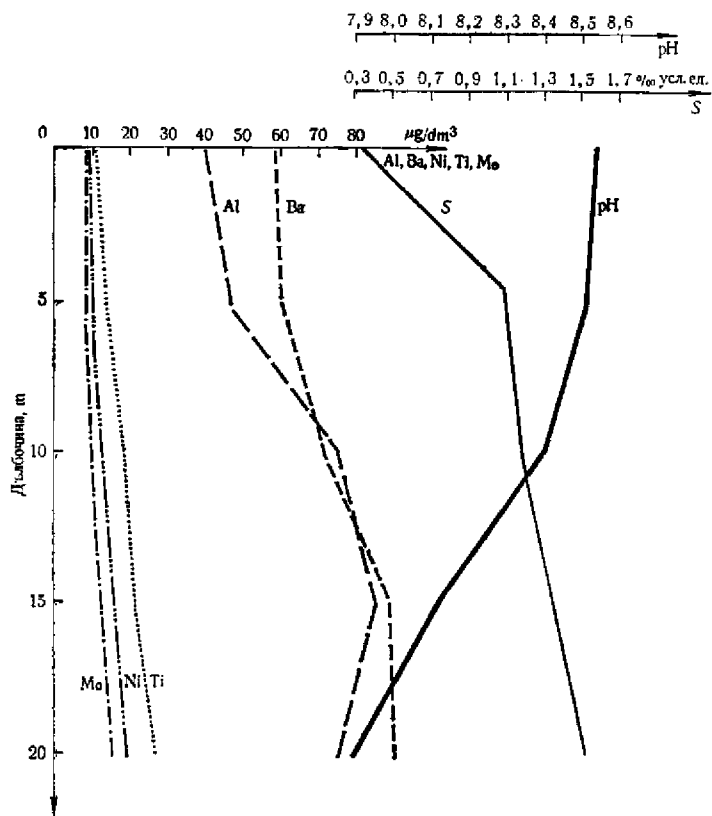
Фиг. 1. Разпределение на металите Mo, Ni, Ti, Al, Ba, на рН и S по станции в повърхностния слой на морската вода южно и северно от Варна (посока SSW—NNE)

Fig. 1. Distribution des métaux Mo, Ni, Ti, Al, Ba, du pH et de S par stations dans la couche superficielle au sud et au nord de la ville de Varna (direction SSW—NNE)

мални концентрации във водата на станциите с минимална соленост). Тази последна констатация е в съгласие с извода на Goldberg (1963) за океанската вода — за преобладаващи миграционни форми Ba^{2+} и $BaSO_4$. При другия относително динамичен микрокомпонент — Al — по-вероятно е решаващото влияние на друг физикохимичен фактор — притокът на суспендирано минерално вещество, носено от речните води и от крайбрежните течения и повишаващо концентрацията на този метал във водата (станции 3 и 4 в близост с устието на р. Камчия и станции 9 и 10 северно от залива). Повишените му концентрации в нашите крайбрежни води в сравнение с литературните данни за съдържанието му в морската и океанската вода (Скопичев, 1975; Sackett, Arghenius, 1962) говорят за преобладаващо разпространение на диспергираните му форми; проследяването на това разпространение очертава районите на смесване на пресните и морските води и в този смисъл суспендираният алуминий може да служи за хидрогеохимичен индикатор за протичането и степента на такъв род процеси. При Ti и тежките метали Mo и Ni, монотонно разпространени в крайбрежните повърхостни слоеве, за разлика от желязото — от 0 до $200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Е. Пенчева и Ал. Стоянов, 1979) — би трябвало да се отбележи тенденцията към едновременно концентрационно понижение във Варненския залив (станции 6, 7, 8, 9) при максималните рН на морската вода в

тези райони (фиг. 2). Тази тенденция дава данни за негативно или липсващо влияние на антропогенния фактор върху миграцията на тежките метали в повърхностните крайбрежни води.

По-добре изразена е динамиката на разглежданите микрокомпоненти-метали във вертикално направление във функция от дълбочината на изследвания слой. На фиг. 2 е показано такова примерно разпределение на една от станциите (11) с максимална дълбочина (20 m), типът на което е характерен и за останалите. Съдържанието на Ni, Mo, Ti се повишава в дълбочина почти праволинейно, но в тесен интервал. По-голям концентрационен размах имат Ba и Al със значителни повишения в слоевете между 5 и 15 m и с последваща задръжка (Ba) и дори понижение (Al) на концентрациите в придънните хоризонти. Ходът на всички криви е в обратна връзка с pH, с изключение на придънните участъци за алуминия, при който благодарение на амфотерния му характер и склонността му към миграция в суспенди-

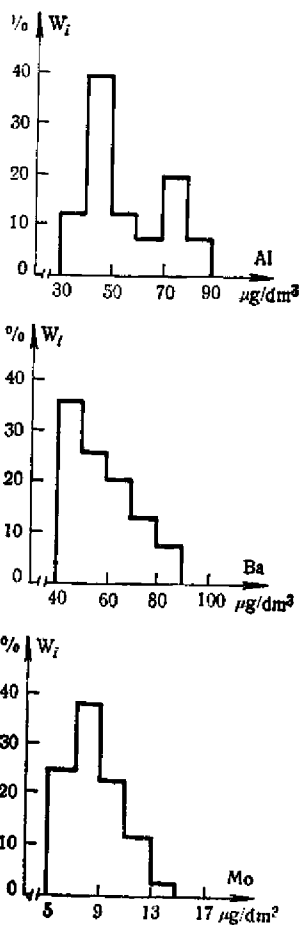


Фиг. 2. Разпределение на металите (на фона на вариациите на pH и на S) в дълбочина от 0 до 20 m (станция 11)

Fig. 2. Distribution des métaux (sur le fond des variations du pH et de S) en profondeur de 0 à 20 m (station 11)

рана и сорбционна форма характерът на корелацията ще бъде по-особен. И при разглеждането на хидрогеохимичните отнасяния на алуминия в дълбочина се оказват валидни предишните разсъждения за вероятното преобладаващо разпространение на финосуспендирани форми с евентуален пре-

ход към взаимодействия на сорбиране и съутаяване, водещи до елиминирание на част от Al от водната миграция в придънните хоризонти. Добре изявената динамика на Ba в дълбочина с обща тенденция към концентриране спрямо повърхностния слой корелира сравнително добре с нарастването на солеността (фиг. 2), което се отбелязва при проследяване на концентрационните вариации по хоризонтала (фиг. 1). В този случай влиянието на речния приток явно не е от първостепенно значение за динамиката на елемента. В придънния слой действуват вероятно физикохимични фактори в посока на включването на Ba в отлагачата се минерална фаза. Що се отнася до слоя на активната фотосинтеза (10—15 m дълбочина) за максимумите в концентрациите и на Ba, и на Al, значителна роля ще играе биологичният фактор (концентрирането им във фито- и зоопланктона — 10^3 до 10^6 пъти според В и н о г р а д о в а, 1964). Но въпреки вероятното участие на Ba и Al в това разнообразие от процеси с видимо относително концентриране спрямо другите изследвани микрокомпоненти те си остават разсеяни елементи даже за крайбрежните морски води с подчертана положителна асиметрия на разпределението (фиг. 3). Слабо изразената динамика на Ti и Ni се дължи вероятно на регулиращото влияние на физикохимичните процеси на сорбция върху органични и минерални суспензии и на съутаяване с хидроокисните форми предимно на Fe и Mn, изобилстващи в крайбрежната зона (в съгласие с В и н о г р а д о в, 1967 и С р е п с е г и др., 1972). Получените данни за разпределението на оказалия се концентрационно най-стабилен и в дълбочина микрокомпонент — Mo, не са в противоречие с установеното от П и л и п ч у к и В о л к о в (1967) постоянство на молибденовото съдържание в целия слой от 0 до 100 m за откритите черноморски води. Но в разглеждания тук случай при малки дълбочини (до 20 m) тенденцията на концентрационните вариации е към слабо повишаване и седиментация на Mo в придънния слой не се отбелязва. Причината на това му поведение в зоната 0—20 m, характеризираща се с висок окислителен потенциал, може да се обясни на първо място с високата миграционна способност на подвижната му кислород-съдържаща анионна форма MoO_4^{2-} ; преобладаваща в повечето случаи над финосуспендираните,³ неминуемо попадащи в тези крайбрежни води в резултат на ерозията на силикатните скали



Фиг. 3. Хистограми за разпределението на микрокомпонентите Mo, Al и Ba в морската вода на изследвания район
 Fig. 3. Histogrammes de distribution des oligoéléments Al, Ba et Mo dans l'eau marine de la région étudiée

³ К. К г а у с к о р ф (1956) отбелязва, че даже при максимални колебания на pH и температурните стойности на морската вода не е констатирано забележимо влияние върху молибденовото съдържание при нормално аериране.

(съответно на речния приток). От друга страна, за разлика от V в морските води, съутаяващ се до 100% с ферихидроокисите при рН ~ 8, Мо се елиминира по този път само 10% (Пенчева, 1968). В подкрепа на това твърдение могат да бъдат посочени и експерименталните данни за черноморски разсоли, които доказват съутаяване на Мо само с органичното вещество, но не и с минералната кристална фаза (Пенчева, Павлова, 1964). Получените резултати за стабилното разсеяно състояние на Мо в крайбрежната зона са изразени и с помощта на разпределителна крива с редуциран размах и положителен коефициент на асиметрията (фиг. 3).

Резултатите показват също, че в изследваната морска среда не се проявява зависимост между разпространението на изследваните метали и съдържанието на калциевите йони — корелация, изтъкната като характерна за други типове природни води (било с отрицателния си, било с положителния си знак на корелационния коефициент (Пенчева, 1968; Рептшева, 1967; 1972).

Изводи. Проведените за първи път комплексни изследвания за изясняване на динамиката на микрокомпонентите-метали Мо, Ni, Al, Ti, Ba в български крайбрежни води в повърхностния слой и в дълбочина (до продънния хоризонт 20 m) дават сведения за редица протичащи процеси и за влияещите върху тях фактори в крайбрежната морска зона.

1. В повърхностния слой се установява стабилност на разпределението на Мо, Ni и Ti и по-добре изразена концентрационна динамика на Al и Ba. Констатира се корелация с рН и липса на зависимост от солеността (с изключение на случая на Ba). Отбелязва се тенденция към едновременно понижаване на концентрациите на Al, Ti, Ni и Мо в района на Варненския залив, която дава данни за негативно или липсващо влияние на антропогенния фактор върху миграцията им в повърхностните крайбрежни води.

2. Изтъкнато е преобладаващото разпространение на Al във финосуспендирано състояние и възможното му значение като хидрогеохимичен индикатор за тълкуване на протичането и степента на процесите на смесване на морска с речна вода в повърхностния слой.

3. Динамиката на Ti и Ni във вертикално направление се оказва незначителна (с тенденция към повишаване на концентрациите в дълбочина в обратна връзка с рН) вероятно под регулиращото влияние на процесите на сорбция и съутаяване. За стабилността на разпределението на Мо и в дълбочина и за тенденцията към повишаване, а не към понижаване на концентрациите му, е изтъкнато значението на редица фактори (високата миграционна способност на MoO_4^{2-} в кислородсъдържащата зона, слабата склонност към съутаяване с метални хидроокиси и трудно разтворими минерални соли, второстепенната роля на притока на суспендираните в речните води вещества).

4. Установява се до-значителен концентрационен размах за разпределението на Ba и Al с максимуми на кривите на дълбочина между 5 и 15 m вероятно под благотворното влияние на биологичния фактор. За динамиката на Ba (и в дълбочина в корелация със солеността) се прави извод за по-слабо пресноводно влияние, докато за Al се налага заключението за преобладаващото разпространение на финосуспендираните форми с евентуален преход към елиминирани от водната миграция на част от подвижния микрокомпонент по пътя на сорбцията и съутаяването в придънния слой.

5. Установява се липса на показателната за хидросферата корелация с разпределението на Ca^{2+} .

Л и т е р а т у р а

- Виноградов, А. П. 1967. *Введение в геохимию океана*. М., Наука.
- Виноградова, З. А. 1964. Некоторые биохимические аспекты сравнительного изучения планктона Черного, Азовского и Каспийского морей. — *Океанология*, 4, 2, с. 232.
- Пенчева, Е. Н., В. Н. Павлова. 1964. Разсеяни елементи в разсолите от Поморийското езеро. — *Тр. геол. България*, 3, с. 207.
- Пенчева, Е. Н. 1968. Сравнителни изследвания върху микросъстава на различни типове природни води. — В: *Юбил. геол. сборник*. С., БАН, с. 427.
- Пенчева, Е. Н., Ал. Ст. Стоянов. 1979. Миграция на микрокомпонентите флуор, общо желязо и амонячен азот в някои черноморски крайбрежни райони. — *Докл. БАН*, 32, № 3, с. 349.
- Пилипчук, М. Ф., И. И. Волков. 1967. Молибден в воде Черного и Азовского морей. — *Геохимия*, № 8, с. 977.
- Скопичев, Б. А. 1975. *Формирование современного химического состава вод Черного моря*. Л., Гидрометеониздат.
- Goldberg, E. 1963. *The Oceans as a Chemical System*. The Sea. New York, Interscience.
- Krauskopf, K. 1956. Factors controlling the Concentrations of Thirteen Rare Metals in Sea Water. — *Geochem. Cosmochim. Acta*, 9, 1.
- Pentcheva, E. N. 1967. Sur les particularités hydrochimiques de certains oligoéléments des eaux naturelles. — *Ann. di Idrologia*, 5, 3, p. 90.
- Pentcheva, E. N. 1974. La signification de l'interaction „eau-roche“ pour la migration des oligoéléments, caractéristiques pour les eaux thermales à azote. — In: *Vorträge X Intern. Kongress der Intern. Gesellschaft für Bädertechnik (Bad Salzungen)*, p. 82.
- Peeters, E. 1976. Traces d'éléments d'origine volcanique dans la région de Santorin. — In: *Intern. Congress on Thermal Waters, Geothermal Energy and Vulcanism of the Mediterranean Area*. Athen, p. 402.
- Sackett, W., G. Arrhenius. 1962. Distribution of aluminium species in the Hydrosphere. I. Aluminium in the Ocean. — *Geoch. Cosmochim. Acta*, 26, p. 955.
- Spencer, D. W., P. G. Brewer, P. L. Sachs. 1972. Aspects of the Distribution and Trace Elements Composition of Suspended Water in the Black Sea. — *Geoch. Cosmochim. Acta*, 36, 1, p. 71.

Одобрена на 1. III. 1979 г.

Accepted March 1, 1979

Comportements hydrogéochimiques de certains oligoéléments-métaux dans les eaux de mer littorales au N et au S de Varna

Elka Pentcheva, Alexandar Stoyanov

(Résumé)

On a effectué des études complexes pour élucider la dynamique des oligoéléments-métaux Mo, Ni, Al, Ba, dans les eaux littorales bulgares, dans la couche superficielle et en profondeur (jusqu'à l'horizon près du fond — 20 m), qui donnent des informations sur plusieurs processus et qui les influencent dans la zone maritime littorale. Dans la couche superficielle, on constate une stabilité dans la distribution du Mo, Ni et du Ti, et la dynamique de concentration plus accentuée de l'Al et du Ba en corrélation avec le pH et sans dépendance fonctionnelle de la salinité (à l'exception du Ba). On interprète la tendance vers un baissment simultané des concentrations de l'Al, Ti, Ni et Mo dans la région de la baie de Varna, la répartition prédominante de l'Al en état de suspension finement dispersé et son importance en tant qu'indicateur

hydrogéochimique, l'absence de corrélation avec les Ca^{2+} . On a souligné la dynamique insignifiante du Ni et du Ti en sens vertical (réciproquement au pH) — probablement sous l'influence réglée des processus de sorption et de co-précipitation — et de la stabilité du Mo en profondeur, à tendance vers une augmentation de sa concentration (pour laquelle on a démontré l'importance de plusieurs facteurs). On discute l'envergure de concentration la plus importante de la distribution du Ba et de l'Al sous l'action des facteurs biologiques, de l'influence d'eau fraîche (Ba) et de la sorption et la co-précipitation dans la couche près du fond (Al).