

УДК 551.468(262.54)

DOI 10.18522/0321-3005-2015-3-113-118

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ, НИКЕЛЯ И МОЛИБДЕНА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ТАГАНРОГСКОГО ЗАЛИВА

© 2015 г. В.О. Хорошевская

Хорошевская Виктория Олеговна – кандидат географических наук, научный сотрудник, Гидрохимический институт Росгидромета, пр. Стачки, 189, г. Ростов-на-Дону, 344090; научный сотрудник, Центр судебной экспертизы им. Буринского Южного федерального университета, ул. Большая Садовая, 105/42, г. Ростов-на-Дону, 344029, e-mail: vv.z2@yandex.ru

Khoroshevskaya Victoriya Olegovna – Candidate of Geographical Science, Researcher, Hydrochemical Institute of Rosgidromet, Stachki Ave., 198, Rostov-on-Don, 344090, Russia; Researcher, Burinsky Forensic Expertology Center of the Southern Federal University, Bolshaya Sadovaya St., 105/42, Rostov-on-Don, 344029, Russia, e-mail: vv.z2@yandex.ru

Используются материалы исследований, проведенных в Таганрогском заливе в октябре 2012 г. и в апреле 2014 г. Изучалось содержание ванадия, никеля и молибдена в донных отложениях Таганрогского залива, исследован гранулометрический состав донных отложений. Показана связь повышенных содержаний металлов между собой и с различными фракциями донных отложений. Приводятся зоны повышенных (относительно кларков в осадочных породах, глины и сланцы) содержаний молибдена.

Ключевые слова: ванадий, никель, молибден, Таганрогский залив, донные отложения.

The article is written based on research conducted in Taganrog Bay in October 2012 and April 2014. We studied the content of vanadium, nickel and molybdenum in the sediments of the Taganrog Bay. Was also investigated particle size distribution of bottom sediments. The article shows the relationship of elevated metal contents among themselves, and with the various factions of sediments. The article leads zone increased (relative to clark in sedimentary rocks, clays and shales) molybdenum content.

Keywords: vanadium, nickel, molybdenum, Taganrog Bay, bottom sediment.

Органоминеральные многовековые илистые отложения слабосоленых и пресноводных континентальных водоёмов содержат свыше 15 % органических веществ. К типоморфным элементам илов-сапропелей относятся ванадий (V), молибден (Mo), никель (Ni) [1]. С другой стороны, эти металлы с позиций бионеорганической химии относятся к классу биометаллов. В живых организмах некоторые молекулы или ионы являются биолигандами и взаимодействуют с биометаллами. Одним из примеров биолигандов являются белки, и их свойства как биолигандов определяются содержанием в полипептидных цепях донорных атомов азота и кислорода, которые могут участвовать в образовании хелатных циклов и макроциклических комплексов с металлами [2]. Кроме того, к их полипептидным цепям могут быть привязаны порфириновые кольца. Порфирин представляет собой пример макроциклического лиганда с четырьмя донорными атомами азота, которые координируются ионами металла. Порфириновые металлоциклы содержатся в хлорофилле растений и гемоглобине крови. Имеющиеся сведения о функциях ванадия в организмах говорят о том, что он наряду с железом участвует в процессах фотосинтеза и входит в порфириновые

комплексы сине-зелёных водорослей (цианобактерий) [3].

Никель известен как один из биометаллов, входящих в состав металлпорфиринового комплекса – гемоглобина. Также никель вместе с кофактором F-430 «способствует» бактериям-метаногенам восстанавливать группы CH_3CO до CH_4 [2].

Молибден как биометалл участвует в углеводном обмене, а также в синтезе хлорофилла. Связь между повышенным содержанием молибдена и ростом первичной продукции сине-зелёных водорослей – цианобактерий и азотобактерий, фиксирующих азот, установил в 30-е гг. А.П. Виноградов [2].

Таким образом, ванадий и молибден не просто мигрируют и накапливаются в органическом веществе фитопланктона донных отложений, но и активно стимулируют рост последнего [2]. Важная особенность ванадия – он склонен к изменению валентности в ходе обмена веществ, например, от V^{+2} – «ювенильного» восстановителя до V^{+5} (формы нахождения в нефти и угле) – сильнейшего окислителя [2, 3].

Изучение в 80-е гг. XX в. процессов потребления водорослями никеля и ванадия в Таганрогском заливе показало, что они сравнимы с поступлением металлов в растворённом состоянии с водным сто-

ком р. Дон (табл. 1) [4]. Целью настоящего исследования являлось изучение пространственного распределения никеля, ванадия и молибдена в донных

отложениях Таганрогского залива и связи содержания металлов с гранулометрическим составом и органическим веществом.

Таблица 1

Ежегодное потребление химических элементов фитопланктона Таганрогского залива

Химический элемент	Вынос р. Дон в растворенной форме, т/г (по [4]) ¹	Среднее содержание в тотальном фитопланктоне, % на сухое вещество (по [5])	Потребление фитопланктоном, т/год (по [5]) ²
V	140,0	0,0055	137,5
Ni	100,0	0,0029	71,5
Mo	100,0	Не определяли	Не определяли

Примечание. ¹ – среднееголетний годовой сток р. Дон составлял в 80-е гг. XX в. 25,3 км³ [4]; ² – продуктивность фитопланктона, по данным [5], составляет 2,5 млн т сухого вещества.

Материалы и методы

Основой настоящего исследования стали результаты экспедиций, проведенных в Таганрогском заливе в октябре 2012 г. и в апреле 2014 г. Съёмки проводились с маломерного речного судна, оборудованного навигатором, по выборочным 12 станциям стандартной сетки наблюдений Росгидромета в Таганрогском заливе (рис. 1). Пробы отбирались с помощью дночерпателя «Океан-0,025» погружением на 15 см от поверхности дна. В соответствии с об-

щими требованиями для анализа на загрязненность [6] пробы донных отложений отбирались в полиэтиленовые пакеты. С момента отбора до пробоподготовки и анализа в лабораторных условиях пробы хранили охлажденными при температуре 4 °С. Количественный анализ никеля, ванадия и молибдена в донных отложениях проводили методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант-Z.ЭТА» производства ООО «Кортэк». Анализ осуществляли в соответствии с [7].

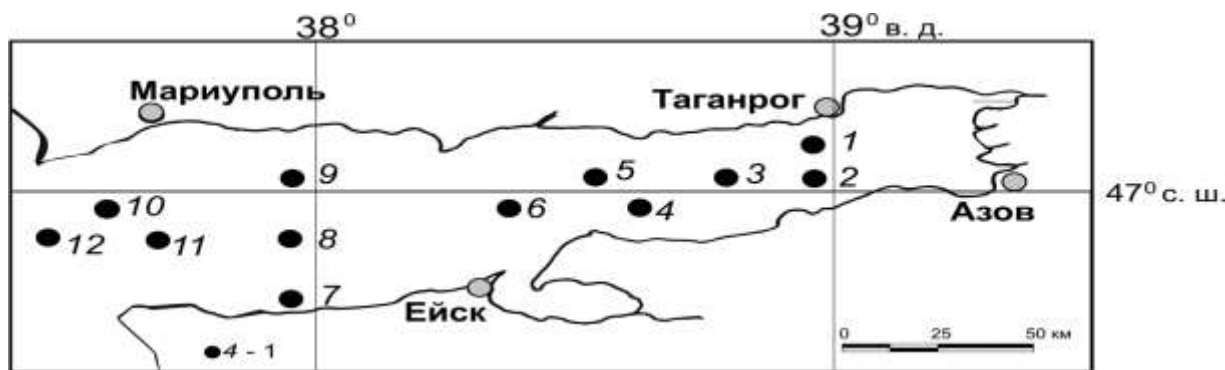


Рис. 1. Карта расположения станций отбора проб в Таганрогском заливе: 1 – станция отбора проб

Донные отложения высушивали на чашках Петри до воздушно-сухого состояния в сушильном шкафу при температуре 105 °С и перетирали в яшмовой ступке. Навеску пробы (около 1,5 г), взвешенную на аналитических весах с точностью 0,1 мг, помещали в термостойкую коническую колбу, добавляли 10 мл 50%-й азотной кислоты и кипятили в течение 2 ч на водяной бане. Полученный экстракт количественно переносили через фильтр «синяя лента» в мерные колбы объемом 50 мл и доводили до метки деионизированной водой. Вся используемая в ходе пробоподготовки и анализа химпосуда была очищена от

следов тяжелых металлов замачиванием в растворе азотной кислоты и промыва водопроводной и деионизированной водой. Полученный экстракт анализировали методом калибровочного графика в двух повторностях. Результат считали приемлемым, если СКО между двумя параллельными определениями были меньше 10 %. Контроль правильности определения металлов осуществляли добавками металлов во время анализа. Воспроизводимость добавок была не хуже 90 %.

Гранулометрический состав донных отложений определялся по ГОСТу [8].

Анализ результатов

В результате экспериментальных исследований получены данные по гранулометрическому составу донных отложений в Таганрогском заливе и содержанию в них ванадия, никеля и молибдена по площади по двум сезонным съёмкам. Анализ полученных результатов показывает, что содержание глинистой фракции в осенний период превышает в среднем в 1,3 раза содержание этой фракции весной по всей акватории Таганрогского залива (рис. 2).

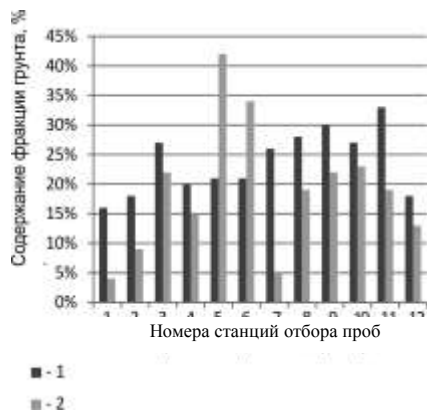


Рис. 2. Гистограммы распределения фракции глинистого грунта (<0,01 мм) в донных отложениях Таганрогского залива: 1 – октябрь 2012 г.; 2 – апрель 2014 г.

Для других фракций донных отложений больших различий в распределениях по сезонам не выявлено.

Средние значения содержания биометаллов в донных отложениях в осенний сезон превышают содержания по сравнению с весенним периодом для ванадия в 1,5 раза, никеля – в 1,7 раза по всей акватории Таганрогского залива (рис. 3, 4). Средние значения содержания молибдена стабильны для двух сезонов (рис. 5).

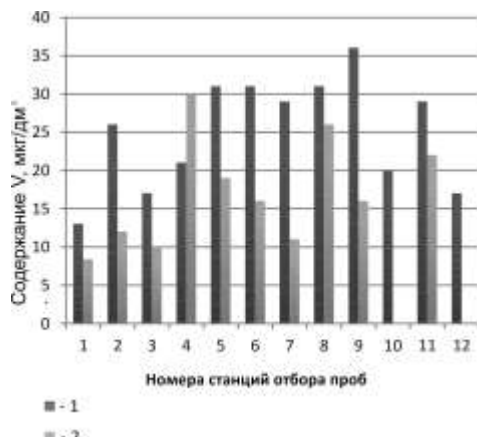


Рис. 3. Гистограммы распределения ванадия в донных отложениях Таганрогского залива: 1 – октябрь 2012 г.; 2 – апрель 2014 г.

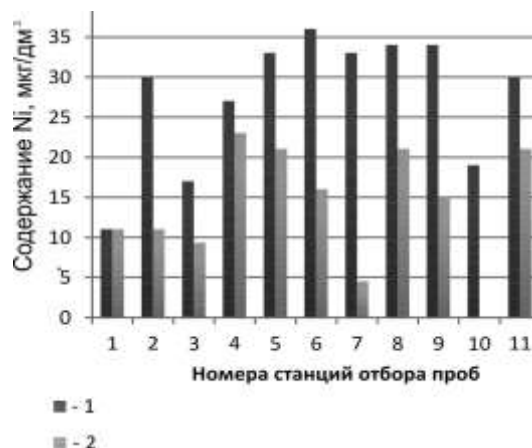


Рис. 4. Гистограммы распределения никеля в донных отложениях Таганрогского залива: 1 – октябрь 2012 г.; 2 – апрель 2014 г.

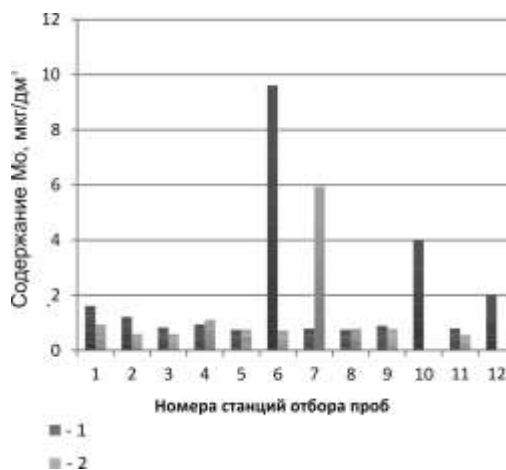


Рис. 5. Гистограммы распределения молибдена в донных отложениях Таганрогского залива: 1 – октябрь 2012 г.; 2 – апрель 2014 г.

Сравнение средних содержаний никеля, ванадия и молибдена в донных отложениях в осенний сезон (с максимальными из полученных значений) со значениями кларков для осадочных пород (глина и сланцы) (табл. 2) показывает, что для никеля и ванадия в донных отложениях Таганрогского залива они намного ниже значений кларков для осадочных пород, а содержание молибдена в среднем равно значению кларка для осадочных пород [9]. Максимальные значения содержания никеля и ванадия ни разу не превышали кларковые значения, а молибдена – превышали на некоторых точках отбора в несколько раз. Районы с повышенным содержанием молибдена приурочены к портам. Эти значения не превышают данные, приведенные для молибдена в голландских таблицах, которые используются как критерий загрязнения донных отложений для морских экосистем [5].

Таблица 2

**Средние значения содержания никеля, ванадия и молибдена
в донных отложениях Таганрогского залива и в осадочных породах континентов, мкг/г**

Элементы	Донные отложения Таганрогского залива			Осадочные породы* (глины+сланцы) по [9]
	Минимальная	Максимальная	Средняя	
Ni	11,0	36,0	26,4	95,0
V	13,0	36,0	25,1	130,0
Mo	0,74	9,6	2,0	2,0

* – приведены средние концентрации для осадочных пород континентов по [9].

В октябре 2012 г. на точке отбора № 10 в районе г. Мариуполя (рис. 1) содержание молибдена равнялось 4,0 мкг/г, в апреле 2014 г. на точке отбора № 7 район г. Ейска (рис. 1) – 5,93 мкг/г. По данным [10], в районе порта г. Таганрога среднее содержание молибдена за десять лет (2001–2011 гг.) в донных отложениях равнялось 3,1 мкг/г в районе порта, в районе яхт-клуба – 4,2 мкг/л. Интересен тот факт, что в донных отложениях в зоне влияния шлакоотвала металлургического завода ОАО «Тагмет» и в зоне нахождения шламонакопителя металлургического завода г. Таганрога, дренажные воды которого поступают в Таганрогский залив, содержание молибдена в донных отложениях составляет всего лишь 1,3 и 2,2 мкг/г соответственно. Очевидно, молибден мигрирует по побережью с высокощелочными дренажными водами. Известна тесная связь молибдена с активным органическим веществом, содержащим аминный азот [11], что также способствует распространению молибдена посредством фитопланктона по донным отложениям дальше по площади Таганрогского залива.

Изучение связи между содержанием биометаллов в донных отложениях и гранулометрическим составом установило связи между содержанием ванадия, никеля и глинистой фракцией (< 0,01 мм) [12]. Для никеля коэффициент корреляции в среднем равняется $r = 0,53$. Для ванадия – $r = 0,60$ в октябре 2012 г. и $r = 0,28$ в апреле 2014 г., т.е. весной связь между глинистой фракцией и ванадием является слабой. Скорее всего, это – следствие снижения количества детрита фитопланктона в глинистой фракции весной. Ранее было установлено, что по мере увеличения фракции 0,01 мм в донных отложениях растёт количество органического углерода, поскольку глинистые частицы <0,01 мм больше других адсорбируют органическое вещество, растворенное в воде, и захватывают детрит, оседающий на дно водоёма [13]. Очевидно, что весной в глинистой фракции снижается содержание органического вещества фитопланктона и, как следствие, снижается содержание ванадия – металла, аккумуля-

лируемого синезелёными водорослями (цианобактериями) [12]. Установлена очень сильная корреляционная связь между содержанием ванадия и никеля в донных отложениях ($r = 0,92$). Выявленная закономерность позволяет говорить о наличии ванадиево-никелевого комплекса органического вещества. Связь между содержанием в донных отложениях ванадия и молибдена (никеля и молибдена) не фиксируется.

Специфика накопления органического вещества во внутриконтинентальных морях аридной зоны состоит в несовпадении на некоторых участках концентраций взвешенного органического вещества в поверхностном и даже придонном слоях воды и абсолютных масс органического углерода в донных отложениях. Известно, что наиболее продуктивными районами являются в Азовском море прибрежные воды (Таганрогский залив), а с удалением от берега продуктивность фитопланктона убывает [4, 13]. Соответственно, распределяется и взвешенное вещество в водной толще. Выявлена тесная связь между продукцией фитопланктона и концентрацией взвешенного органического вещества в толще воды. Максимальное количество органического материала на поверхности Азовского моря фиксируется летом благодаря цветению теплолюбивого планктона. Коэффициент корреляции между биомассой фитопланктона и количеством взвешенного органического вещества для поверхностного горизонта водной толщи в летний период равняется $r = 0,85$, а для придонного – $r = 0,6$ [4]. Повышение содержания органического углерода в донных отложениях Азовского моря отмечается в направлении западной глубоководной зоны [14]. Эта особенность накопления органического вещества была обнаружена ещё в 50-е гг. XX в. Инверсия в пространственном размещении зон образования и накопления органического вещества обусловлена действием гидродинамического режима, под влиянием которого продуцируемое в прибрежных участках органическое вещество частично транспортируется в глубоководные впадины, обогащая там донные отложения [4].

Установлено, что содержание ванадия и никеля в донных отложениях напрямую связано с органическим веществом фитопланктона, перешедшим в донные отложения в виде детрита. Это – одна из причин небольших средних значений содержаний (меньше значений кларков для осадочных пород) ванадия и никеля в донных отложениях.

Сравнительные характеристики средних значений содержания ванадия и никеля в донных отло-

жениях прибрежных зон малосолёных эпиконтинентальных Азовского и Каспийского морей представлены в табл. 3.

Наибольшие средние значения зафиксированы для Бакинской бухты с большим содержанием органического вещества в донных отложениях. Меньше – в Таганрогском заливе, наименьшие средние содержания из представленных зон – в Северном Каспии.

Таблица 3

Средние значения ванадия и никеля в донных отложениях прибрежных зон Каспийского и Азовского морей

Морской регион	Значения от – до (средние), мкг/г	
	V	Ni
Каспийское море (Бакинская бухта)	14,0–59,3 (35,5)	5,0–43,1 (20,0)
Каспийское море (северная часть)	5,0–32,0 (13,0)	4,0–27,0 (10,0)
Азовское море (Таганрогский залив) (октябрь 2012 г.)	13,0–36,0 (25,08)	11,0–36,0 (26,42)

Очевидно, это связано с большой примесью терригенного материала в донных отложениях этого района и снижением содержания глинистой фракции (и связанного с ней органического вещества) [12].

Выводы

1. Среднее содержание молибдена в донных отложениях по площади Таганрогского залива равно кларковому значению для осадочных пород.

2. В районах береговых портовых зон в Таганрогском заливе содержания молибдена в донных отложениях превышают в два и более раз кларковые значения, что может говорить о загрязнении этих районов.

3. Установлена высокая корреляция между содержаниями ванадия и никеля и органическим веществом в донных отложениях эпиконтинентальных водоемов аридных зон, что позволяет говорить о существовании устойчивых ванадий-никелевых комплексов органического вещества. С молибденом такой связи не выявлено.

4. Среднее содержание никеля и ванадия в Таганрогском заливе намного ниже кларковых значений для осадочных пород. Это связано с небольшим по сравнению с глубоководными районами моря содержанием органического вещества.

Литература

1. Кизильштейн Л.Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. Ростов н/Д., 2002. 295 с.

2. Хорошевская В.О. Участие биометаллов в жизненном цикле фитопланктона и его деструкции (ванадий, никель и молибден). Германия, 2013. 84 с.
3. Хорошевская В.О. Геохимическая роль сине-зелёных водорослей (цианобактерий) в формировании ванадиево-никелевого комплекса органического вещества эпиконтинентальных водоёмов // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. 2012. № 1. С. 98–101.
4. Хрусталёв Ю.П. Закономерности осадконакопления во внутриконтинентальных морях аридной зоны. Л., 1989. 267 с.
5. Warmer H., van Dokkum R. Water pollution control in the Netherlands. Policy and practice. 2001, RIZA report 2002.009. Lelystad, 77 p.
6. ГОСТ 17.1.5.01-80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность (с изменением № 1). М., 1980. 10 с.
7. Методические указания по выполнению измерений алюминия, бария, бериллия, ванадия, висмута, железа, кадмия, кобальта, кремния, лития, марганца, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, стронция, сурьмы, таллия, теллура, титана, хрома, цинка в питьевых, природных и сточных водах на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант-Z.ЭТА» с электротермической атомизацией. М., 2002. 7 с.
8. ГОСТ 12536-79. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. М., 1979. 16 с.
9. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
10. Вишневецкий В.Ю., Ледяева В.С. Экспериментальные исследования загрязнений тяжелыми металлами в донных отложениях в Таганрогском заливе // Инженерный вестник Дона. 2012. № 4 (часть 1). URL: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4p1y2012/1141> (дата обращения: 10.03.2013).

11. Бабинец А.Е., Жоров В.А., Безбородов А.Ю., Митропольский Л.В., Соловьева, Совга Е.Е. Молибден в Черном море // Геол. журн. 1977. Т. 37, вып. 3. С. 70–79.
12. Хоросhevская В.О. Накопление металлов (ванадия, никеля и молибдена) в илах Таганрогского залива // Водная стихия: опасности, возможности прогнозирования, управления и предотвращения угроз: материалы Всерос. науч. конф. г. Краснодар, 7–13 октября 2013 г. Новочеркасск, 2013. С. 405–410.
13. Горшкова Т.И. Органическое вещество осадков Азовского моря и Таганрогского залива // Тр. ВНИРО. 1955. Т. XXXI. С. 95–121.
14. Федоров Ю.А., Доценко И.В., Кузнецов А.Н., Белов А.А., Логинов Е.А. Закономерности распределения S_{org} в донных отложениях российской части Азовского моря // Океанология. 2009. Т. 49, № 2. С. 229–236.

References

1. Kizil'shtein L.Ya. *Ekogeokhimiya elementov-primesei v uglyakh* [Ecogeochemistry trace elements in coals]. Rostov-on-Don, 2002, 295 p.
2. Khoroshevskaya V.O. *Uchastie biometallov v zhiznennom tsikle fitoplanktona i ego destruktzii (vanadii, nikel' i molibden)* [Biometals participation in the life cycle of phytoplankton and its destruction (vanadium, nickel and molybdenum)]. Germany, 2013, 84 p.
3. Khoroshevskaya V.O. *Geokhimiicheskaya rol' sine-zelenykh vodoroslei (tsianobakterii) v formirovanii vanadievonikelevogo kompleksa organicheskogo veshchestva epikontinental'nykh vodoemov* [Geochemical role of blue-green algae (cyanobacteria) in the formation of vanadium-nickel complex organic matter epicontinental bodies of water]. *Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskii region. Estestvennye nauki*, 2012, no 1, pp. 98-101.
4. Khrustalev Yu.P. *Zakonomernosti osadkonakopleniya vo vnutrikontinental'nykh moryakh aridnoi zony* [Patterns of sedimentation in the inland seas of the arid zone]. Leningrad, 1989, 267 p.
5. Warmer H., van Dokkum R. *Water Pollution Control in the Netherlands, Policy and Practice 2001*. RIZA report 2002.09. Lelystad, 2002, 77 p.
6. *GOST 17.1.5.01-80. Okhrana prirody. Gidrosfera. Obshchie trebovaniya k otboru prob donnykh otlozhenii vodnykh ob'ektov dlya analiza na zagryaznenost'* [GOST 17.1.5.01-80. Protection of Nature. Hydrosphere. General requirements for sampling sediments of water bodies for analysis of pollution]. Moscow, 1980, 10 p.
7. *Metodicheskie ukazaniya po vypolneniyu izmerenii al'yuminiya, bariya, berilliya, vanadiya, vismuta, zheleza, kadmia, kobal'ta, kremniya, litiya, margantsa, medi, molibdena, mysh'yaka, nikelya, olova, svintsa, selena, serebra, strontsiya, sur'my, talliya, tellura, titana, khroma, tsinka v pit'evykh, prirodnykh i stochnykh vodakh na atomno-absorbtsionnom spektrometre «Kvant-Z.ETA» s elektrottermicheskoi atomizatsiei* [Guidelines on implementation measurements aluminum, barium, beryllium, vanadium, bismuth, iron, cadmium, cobalt, silicon, lithium, manganese, copper, molybdenum, arsenic, nickel, tin, lead, selenium, silver, strontium, antimony, thallium, tellurium, titanium, chromium, zinc in drinking, natural and sewage on the atomic absorption spectrometer "QUANTUM-Z.ETA" with electrothermal atomization]. Moscow, 2002, 7 p.
8. *GOST 12536-79. Grunty. Metody laboratornogo opredeleniya granulometricheskogo (zernovogo) i mikroagregatnogo sostava* [GOST 12536-79. Soils. Laboratory methods for determining the particle size distribution (grain) and microaggregate composition]. Moscow, 1979, 16 p.
9. Vinogradov A.P. *Srednee sodержanie khimicheskikh elementov v glavnykh tipakh izverzhennykh gornykh porod zemnoi kory* [The average content of chemical elements in the principal types of igneous rocks of the crust]. *Geokhimiya*, 1962, no 7, pp. 555-571.
10. Vishnevetskii V.Yu., Ledyeva V.S. *Eksperimental'nye issledovaniya zagryaznenii tyazhelyimi metallami v donnykh otlozheniyakh v Taganrogskom zalive* [Experimental investigation of pollution of heavy metals in sediments in the Taganrog Bay]. *Inzhenernyi vestnik Dona*, 2012, no 4. Available at: www.ivdon.ru/magazine/archive/n4p1y2012/1141 (accessed 10.03.2013).
11. Babinets A.E., Zhorov V.A., Bezborodov A.A., Mitropol'skii A.Yu., Solov'eva L.V., Sovga E.E. *Molibden v Chernom more* [Molybdenum in the Black Sea]. *Geologicheskii zhurnal*, 1977, vol. 37, no 3, pp. 70-78.
12. Khoroshevskaya V.O. [The accumulation of metals (vanadium, nickel, molybdenum) in the silt of the Taganrog Bay]. *Vodnaya stikhiya: opasnosti, vozmozhnosti prognozirovaniya, upravleniya i predotvrashcheniya ugroz* [Water element: risk forecasting capabilities, management and prevention of threats]. Proceedings of the scientific conference. Novocherkassk, 2013, pp. 405-410.
13. Gorshkova T.I. *Organicheskoe veshchestvo osadkov Azovskogo morya i Taganrogskogo zaliva* [Organic matter of sediments of the Azov Sea and the Taganrog Bay]. *Trudy VNIRO*, 1955, vol. 31, pp. 95-121.
14. Fedorov Yu.A., Dotsenko I.V., Kuznetsov A.N., Belov A.A., Loginov E.A. *Zakonomernosti raspredeleniya S_{org} v donnykh otlozheniyakh rossiiskoi chasti Azovskogo moraya* [Laws of distribution of organic carbon in the sediments of the Russian part of the Sea of Azov]. *Okeanologiya*, 2009, vol. 49, no 2, pp. 229-236.