© Гордеев В.В., Козина Н.В., Батурин Г.Н., 2019, Океанологические исследования, 2019, Том 47, № 5, С. 26–51

УДК 551 DOI: 10.29006/1564-2291.JOR-2019.47(5).3

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ (CU, ZN, NI, CO, CR, PB, FE И MN) В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ДОННЫХ ОСАДКОВ СРЕДНЕГО И ЮЖНОГО КАСПИЯ

Гордеев В.В., Козина Н.В., Батурин Г.Н.

Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Россия, 117997, Москва, Нахимовский проспект, 36, e-mail: gordeev@ocean.ru

Статья поступила в редакцию 20.09.2019, одобрена к печати 13.12.2019

Выполнены атомно-абсорбционные определения группы металлов (Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Pb, Fe, Mn) в 190 образцах верхнего слоя донных осадков Среднего и Южного Каспия, отобранных с помощью дночерпателя в середине XX века (коллекция Г.Н. Батурина), а также в 30 образцах осадков моря, полученных в рейсах НИС «Рифт» в 2012–2014 гг. (дночерпатель). Целью исследований было построение карт распределения металлов в поверхностных осадках Среднего и Южного Каспия, базирующихся на материалах более чем полувековой давности, которые могли бы служить основой для сравнения с данными последних лет в рамках программы «Система Каспийского моря», проводимой под руководством академика РАН А.П. Лисицына с 2012 г. Было проведено сравнение результатов анализов старых и новых образцов, выявлены их сходства и расхождения, приведены вероятные причины расхождений. Представлены карты распределения некоторых элементов (Fe, Mn, Co, Cr). Показано, что структура карт у всех исследованных металлов сходна, поскольку все металлы относятся по данному признаку к группе железа.

Ключевые слова: Средний и Южный Каспий, поверхностные донные осадки, тяжелые металлы, карты распределения металлов в осадках

Введение

Каспийское море является крупнейшим бессточным водоемом Земного шара, главная часть которого находится в аридной зоне, что привлекает внимание исследователей разных специальностей. К их числу относятся и геохимики, проводившие исследования донных отложений моря, однако таких работ до последнего времени было немного и охватывали они сравнительно небольшой круг химических элементов. К числу наиболее крупных публикаций, в которых рассматриваются вопросы осадкообразования и распределения в осадках основных компонентов ($CaCO_3$, $C_{орг}$, SiO_2 и др.) относятся следующие: (Кленова, 1948; Страхов 1954; Лебедев и др., 1973; Холодов и др., 1989; Хрусталев, 1978; 1989) и ряд других. Последние версии карт распределения в поверхностных донных осадках Каспийского моря компонентов биогенной триады $CaCO_3$, $C_{орг}$, и SiO_2ам. представлены в кандидатской диссертации Н.В. Козиной (2015).

Одной из первых работ, в которых рассматривались вопросы геохимии и распределения микроэлементов в осадках Каспийского моря, является статья

Г.Н. Батурина (1966), посвященная геохимии урана. Детальные исследования донных осадков мелководного Северного Каспия были выполнены сотрудниками Ростовского ГУ под руководством Ю.П. Хрусталева. Этим автором были опубликованы схематические карты распределения $CaCO_3$, $C_{орг}$, SiO_2, Ti, Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, Ba, V, Sn и оценены абсолютные массы накопления этих элементов и компонентов в современном слое осадков (Хрусталев, 1978).

Результаты наиболее детальных исследований по геохимии микроэлементов в осадках всего Каспийского моря были опубликованы Л.И. Лебедевым с соавторами в 1973 г. Д.С. Туровским были собраны образцы донных осадков моря, а вместе с материалами Л.И. Лебедева, Ю.П. Хрусталева и Ю.Н. Гурского общее число изученных образцов поверхностных осадков превысило на тот период времени 200. Анализ Fe, Mn, Ti, Zn, CO_2, P, $C_{орг}$ в цитируемой работе проводился методами классической мокрой химии, а определения содержаний V, Cr, Pb, Cu, Ga и Ge выполнялись количественным спектральным методом. Были построены схематические карты для Cr, Fe, Mo, $C_{орг}$, Pb, V и Ti. Самые последние данные, полученные методом ИСП-МС, опубликованы в работах Г. Н. Батурина с соавторами и А.В. Маслова с соавторами (Батурин, 2013; Батурин и др., 2016; Маслов и др., 2015a,b; 2016). В них представлены результаты определений около 50 микроэлементов, в том числе редкоземельных, но в ограниченном количестве образцов (не более 10–15). Данные по тяжелым металлам, рассмотренных как загрязняющие вещества, опубликованы в работе (Брезгунов, 2016).

Г.Н. Батурин с соавторами (2016) приходят к выводу, что донные осадки Южного Каспия обогащены по отношению к глинистым породам марганцем, который накапливается не в железо-марганцевых конкрециях, а, вероятно, в аутигенном минерале кутнагорите (Дара и др., 2015). Установлено также наличие в осадках специфической ассоциации серы с группой аномально концентрирующихся элементов – As, Se, Te, Hg, Re, Mo и, в том числе, цветных металлов – Cu, Ni, Zn и Pb, что может быть связано как с гидротермальными металлоносными сипами, так и с заражением глубинных вод сероводородом.

В работах А.В. Маслова с соавторами (2015а,б; 2016) показано, что содержания Cu, Ni, Co, Cr, Zn, Hf, Th, V, Sr и Ba в осадках различных районов Каспия по сравнению с волжской взвесью и взвесью рек Кавказа в той или иной мере трансформированы. Авторы утверждают, что сходство осадков Северного, Среднего и Южного Каспия, как и дельты Волги, с австралийскими глинистыми сланцами (PAAS), указывает на важное значение волжского стока при формировании их геохимического облика. При этом роль кластического материала, поставляемого в море реками Кавказа, оказывается весьма незначительной уже недалеко от побережий, что авторы связывают с влиянием маргинальных фильтров рек и крупномасштабными круговоротами течений.

В последние годы, начиная с 2012 г., проводятся обширные многодисциплинарные исследования по программе «Система Каспийского моря» под руководством академика А.П. Лисицына. Проведена серия экспедиций на

научных суднах «Рифт», «Никифор Шуреков», «Тантал» (Амбросимов и др., 2014; Клювиткин и др., 2015 и др.). Часть научных результатов опубликована в первом томе монографии «Система Каспийского моря» (2016).

Перед началом выполнения программы стало известно о наличии у Г.Н. Батурина крупной коллекции образцов поверхностного слоя донных осадков Среднего и Южного Каспия, отобранных более полувека назад, в 50–60-е годы XX столетия. Выполненные современными методами (атомная абсорбция и др.) анализы группы металлов (Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Pb) и построенные схематические карты распределения этих металлов в осадках могут представить основу для сравнения с современным состоянием осадков моря. Эта коллекция образцов осадков Каспия и легла в основу настоящей статьи.

Целью данной работы является построение схематических карт распределения группы тяжелых металлов в поверхностных осадках Среднего и Южного Каспия, основанных на образцах полувековой давности и небольшого количества современных образцов, анализы которых выполнялись современными методами.

Материалы и методы

Основу данной работы составляют 170 проб поверхностного слоя донных осадков Среднего и Южного Каспия, отобранных с помощью дночерпателя в середине прошлого столетия. Новые пробы (30 шт.), полученные также дночерпателем в рейсах НИС «Рифт» (35, 39 и 41 рейсы в 2012–2014 гг., (рис. 1), были проанализированы тем же методом). В старых пробах отбирался на анализ слой 0–5 см, в новых 0–3 см. Пробы высушивались, растирались и хранились в пергаментных пакетах в сухом хранилище (старые пробы) или в полиэтиленовых флаконах (новые пробы).

Определения Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Co, Cr и Pb во всех образцах выполнялись методом атомной абсорбции на спектрофотометре «Квант-2А» в пламени ацетилен–воздух, Al определялся на том же спектрофотометре в пламени ацетилен–закись азота. Навески проб (50 мг) разлагались в тефлоновых стаканах в смеси HF-HNO_3-H_2O_2 в микроволновой печи MWS-2 (Германия) при t = +175°C. После выпаривания до влажных солей содержимое растворялось в HNO_3 и доводилось деионизованой водой до 30 мл. В каждую партию из 40–50 подготовленных к анализу образцов включали два холостых и два сертифицированных образца речных и прибрежных морских донных осадков GSD-2 и GSD-6 (КНР). Среднеквадратичная ошибка определений Fe и Mn составляла 2–5%, Ni, Cr, Pb и Zn – 5–10%, Cu и Co – 3–15% (в зависимости от содержаний элементов в образце). Правильность определений (отклонение результатов наших определений от паспортных данных) находится на приемлемом уровне для всех элементов. Определения органического и общего углерода проводилась кулонометрическим методом на анализаторе углерода АН 6529 (аналитик Демина Л.В.).

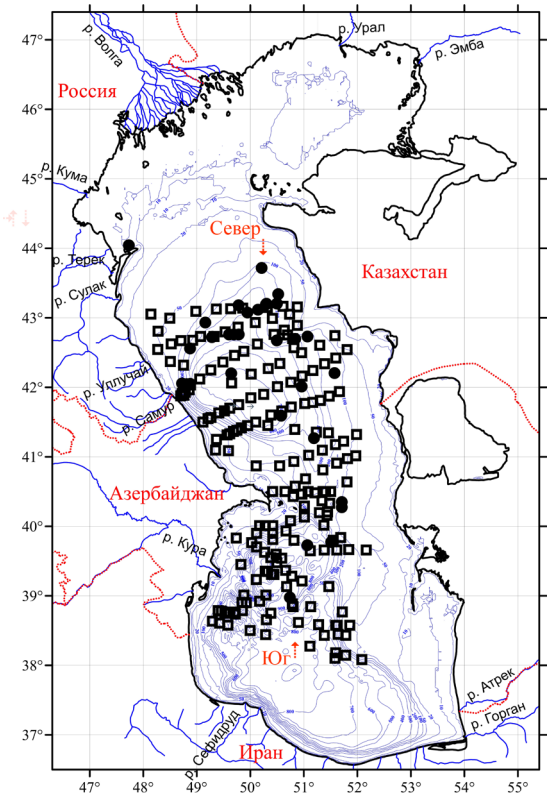

Рис. 1 Схема старых (полые квадраты) и новых (черные кружки) станций. Красными стрелками Север и Юг указаны станции, на разрезе между которыми расположены пары станций сравнения на рис. 2

Результаты

Результаты определения микроэлементов в донных осадках Среднего и Южного Каспия (старые и новые пробы) представлены в обобщенном виде в таблице 1 (содержания всех элементов представлены в пересчете на бескарбонатную основу, за исключением Сорг.). Таблица содержит также литературные данные (средние из работы Маслова и др. (2016) подсчитаны авторами данной статьи). Прямо сравнивать средние значения для старых и новых станций проблематично из-за большой разницы в количестве проб (например, новых проб из Южного Каспия менее 10, тогда как старых проб более 50). Детальное сравнение анализов старых и новых проб будет сделано в следующих разделах статьи, а здесь дадим достаточно общее представление о химическом составе донных осадков Среднего и Южного Каспия.

Почти все рассматриваемые элементы ведут себя при переходе от грубых алевритовых осадков к тонким глинистым илам сходным образом: содержания растут от алевритов к глинистым илам с максимумом в известковистых тонких илах. Отметим также, что, за некоторыми исключениями (Al, Ni и Pb в алевритах Среднего Каспия), наиболее заметный разброс между старыми и новыми данными имеет место для высококарбонатных глинистых илов (таблица 1). Сравнение с кларками осадочных пород континентов показывает, что по большинству элементов большее сходство наблюдается между осадочными породами и алевритовыми илами моря. Глинистые илы, как известковистые так и терригенные, богаче осадочных пород в 1,5–2 раза (что связано, скорее всего, только с природными причинами). Сравнение с данными предыдущих работ показывает вполне приемлемое сходство с нашими данными.

Прежде чем перейти к построению карт распределения элементов в осадках, необходимо дать оценку роли основных источников поставки осадочного вещества в обе части Каспийского моря.

Таблица 1. Средние содержания химических элементов и компонентов в поверхностном слое донных осадков Среднего и Южного Каспия по собственным и литературным данным ($CaCO_3$, $C_{орг}$, Fe, Al, Mn – в %, микроэлементы – в мкг/г)

Тип осадка	$CaCO_3$	$C_{орг}$	Fe	Al	Mn	Cu	Zn	Ni	Co	Cr	Pb	Ссылки
Средний Каспий												
Алевритово-пелитовые илы	7.3-29.4 / 16.1(29)(*	0.2-2.6 / 1.43(17)	1.6-6.3 / 3.5(29)	3.4-12.0 / 7.1(29)	0.033-0.35 / 0.092(29)	24-182 / 84(29)	46-200 / 96(29)	25-199 / 64(29)	8.6-25.8 / 17.1(29)	39-195 / 90(29)	12.0-35.0 / 21.2(29)	Старые пробы
	7.6-72.3 / 37.1(8)	0.1-0.7 / 0.45(8)	2.1-6.2 / 3.9(8)	4.0-8.4 / 6.3(8)	0.054-0.10 / 0.065(8)	24-67 / 52(8)	29-61 / 47(8)	29-61 / 47(8)	11.0-21.2 / 17.3(8)	67-114 / 87(8)	3.0-29.7 / 14.3(8)	Новые пробы
	12,3	1,36	4,26	–	0,09	50	–	51	18	100	12,3	Холодов и др. (1989)
	–	–	2,9	5,8	0,05	32	76	44	14	79	–	Маслов и др. (2016)
Известковые, пелитовые илы	10.3-32.9 / 17.2(25)	0.9-3.0 / 2.2(21)	3.1-5.0 / 4.2(23)	4.9-10.7 / 7.55(22)	0.041-0.29 / 0.17(22)	33-187 / 95(25)	37-127 / 84(24)	38-104 / 66(24)	10.0-25.0 / 18.5(25)	33-114 / 85(25)	18.5-45.3 / 25.0(25)	Старые пробы
	11.6-26.8 / 18.1(13)	0.3-4.0 / 2.6(13)	3.7-4.6 / 4.2(13)	5.6-9.6 / 7.1(13)	0.042-0.23 / 0.098(13)	33-83 / 60(13)	34-130 / 87(13)	54-88 / 68(13)	10.2-25.0 / 18.8(13)	4.0-22.3 / 12.0(13)	4.0-22.3 / 12.0(13)	Новые пробы
	–	–	3,3	6,2	0,062	51	106	61	18	88	14,5	Холодов и др. (1989)
Пелитовые илы	6.7-25.5 / 10.6(22)	1.0-3.7 / 2.3(15)	3.1-5.0 / 4.3(22)	5.7-9.7 / 7.6(22)	0.05-0.52 / 0.12(22)	45-172 / 98(22)	40-153 / 103(22)	37-119 / 73(22)	11.1-23.7 / 18.0(22)	56-153 / 88(22)	13.8-35.2 / 23.3(22)	Старые пробы
	5.5-9.6 / 7.2(4)	3.2-3.3 / 3.25(2)	3.3-5.2 / 4.45(4)	7.3-8.4 / 7.95(4)	0.062-0.22 / 0.14(4)	69-107 / 79(4)	84-122 / 108(4)	74-91 / 85(4)	15.2-23.5 / 20.0(4)	71-98 / 90(4)	10.5-15.4 / 12.3(4)	Новые пробы
	15	2,7	4,88	–	0,12	62	–	66	18	89	25	Холодов и др. (1989)
	–	–	3,8	6,6	0,08	51	99	57	17	86	17,5	Маслов и др. (2016)
Южный Каспий												
Алевритово-пелитовые илы	3.0-35.2 / 17.8(16)	0.2-2.4 / 1.4(13)	1.4-4.9 / 3.64(16)	2.7-8.6 / 6.2(16)	0.056-0.14 / 0.086(15)	38-110 / 67(16)	46-136 / 87(16)	51-160 / 83(16)	10.9-23.8 / 19.1(16)	46-198 / 117(15)	13.5-26.6 / 21.4(16)	Старые пробы
	40.3-51.6 / 46.0(2)	0.4-2.1 / 1.5(2)	2.5-2.9 / 2.7(2)	4.0-4.1 / 4.05(2)	0.049-0.070 / 0.059(2)	28-49 / 38(2)	75-98 / 86(2)	62-105 / 83(2)	11.0-16.7 / 13.8(2)	48-75 / 62(2)	22.7-31.8 / 27.2(2)	Новые пробы
	26,4	17,8	4,69	–	0,13	53	–	56	20	96	39	Холодов и др. (1989)
Известковые, пелитовые илы	13.0-62.4 / 24.0(56)	1.3-3.4 / 2.2(48)	1.5-6.3 / 3.9(55)	2.7-9.4 / 6.2(54)	0.055-0.53 / 0.15(54)	47-65 / 96(56)	52-230 / 115(51)	39-210 / 96(54)	8.0-32.3 / 21.6(51)	27-165 / 92(52)	10.7-31.7 / 21.8(50)	Старые пробы
	12.6-46.8 / 25.2(4)	2.0-3.3 / 2.8(4)	4.7-5.3 / 4.9(4)	5.1-7.1 / 6.6(4)	0.083-0.12 / 0.105(4)	66-108 / 90(4)	96-128 / 110(4)	76-101 / 90(4)	18.2-24.2 / 20.2(4)	71-117 / 91(4)	5.3-31.5 / 17.5(4)	Новые пробы
	39,6	1,94	4,63	–	0,16	58	–	55	21	74	21	Холодов и др. (1989)
Глинистые илы	8.6-12.9 / 10.6(4)	1.8(2)	3.4-4.8 / 3.8(4)	3.4-7.0 / 5.3(4)	0.059-0.11 / 0.09(4)	46-115 / 74(4)	75-102 / 93(4)	49-92 / 69(4)	13.3-22.3 / 16.6(4)	98-267 / 154(04)	18.9-24.4 / 22.5(4)	Старые пробы
	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Новые пробы
	16,5	2	4,2	–	0,12	56	–	54	18	80	30	Холодов и др. (1989)
	–	–	2,9	5,5	0,08	54	71	58	12,2	68	15	Маслов и др. (2016)
Вся акватория моря												
Алевритово-пелитовые илы	–	0,54	2,4	–	0,07	37	–	37	10	78	–	Лебедев и др. (1973)
Известковые, пелитовые илы	–	1,87	4,3	–	0,15	53	–	52	20	72	–	
Пелитовые илы	–	1,78	4,2	–	0,11	53	–	54	18	87	–	
Осадочные породы континентов	–	–	3,54	6,4	0,097	36	52	47	19	76	14	Григорьев (2003)

* В скобках после среднего содержания приведено количество выполненных определений данного элемента.

Основные источники поставки осадочного материала в море

Каспийское море как внутриконтинентальный водоем аридной зоны характеризуется источниками питания осадочным материалом с некоторыми особенностями, отличающими их от источников в других климатических зонах. Речной сток в бассейне моря распределён очень неравномерно (на восточном побережье практически отсутствует). Обширные пустыни и полупустыни, окружающие море, и сильные ветры способствуют поступлению больших масс эолового материала в море, нередко превышающих поступление речного материала. На дне Каспия, особенно Южного, широко развиты проявления грязевого вулканизма, что не характерно для многих других внутриконтинентальных водоемов. Слабо изученными источниками остаются до сего времени абразия берегов и размыв пород дна. Наиболее важными представляются данные об объемах осадочного материала из разных источников, ежегодно поступающего в Каспийское море, и его химический состав.

Таблица 2. Ежегодное поступление осадочного материала из разных источников в Каспийское море. Аэрозоли в Среднем и Южном Каспии (Лукашин и др., 2014, 2016)

Район моря	S×10³км²	Речной сток*		Эоловый материал**	
		Водный км³/г	Твердый, млн.т/г	Ср. поток г/м² г	Объем выпадений, млн.т/г
Северный Каспий	93 (25%)	Волга 243/233	14.0/6.0	280	25.97
		Урал 7.0/6.6	2.7/н.д.		
		Терек 8.9/8.4	15.1/11.9		
Средний Каспий	133 (36%)	Сулак 4.4/4.0	13.2/1.6	69.4	9.26
		Самур 2.6/1.94	н.д./4.7		
Южный Каспий	144(39%)	Кура 17.8/15.5	39.7/17.1	77.8	11.25
Все море	370	286/269	89.4/388	151.5	46.48

* В числителе – до зарегулирования стока, в знаменателе – по состоянию на 1995 (Михайлов, 1997).
** Данные по Северному Каспию (Хрусталев, 1989), по Среднему и Южному (Лукашин и др., 2014, 2016).

Речной сток. Суммарный средний многолетний сток 6-ти крупнейших рек, впадающих в Каспийское море, составлял (до зарегулирования и отведения стока) около 286 км³/г. (Михайлов, 1997) (таблица 2). Крупнейшей рекой является Волга

(85.5% от суммы), далее располагаются Кура (6.2%), Урал (около 3.3%), Терек (3.1%), Сулак (1.5%) и Самур (0.9%). Антропогенное уменьшение стока (в первую очередь за счет водопотребления) к 1995 г. составило для упомянутых шести рек около 17 млн.т/г (почти 6%). Общий сток твердых наносов этих рек (до водоотвода и зарегулирования) составлял 89.4×10^6 т/г, однако под влиянием антропогенных факторов по состоянию на 1995 год он снизился на 50.6×10^6 т/г или на 56.5% (данные В.Н. Михайлова, после уточнений). В наибольшей степени сократились стоки воды Урала, Самура и Куры, стоки наносов – Сулака, Волги, Куры и Самура. По состоянию на 1995 г. в Средний Каспий поступало около 6×10^6 т/г, а в Южный около 17×10^6 т/г. При этом необходимо подчеркнуть, что это валовый сток взвешенных веществ, здесь не учтены потери осадочного материала в зонах маргинальных фильтров (МФ) рек (Лисицын, 1994; Гордеев, 2012). К сожалению, оценки потерь речного твёрдого материала для рек Каспия в литературе на сегодняшний день практически отсутствуют. В результате влияния МФ так называемый «чистый сток» взвеси (то есть достигающий открытых частей моря) может быть на порядок ниже приведенного выше.

Средние содержания рассматриваемых элементов в речной взвеси представлены в таблице 3. Они будут использованы для сравнения с их содержанием в аэрозолях и донных осадках.

Таблица 3. Содержание химических элементов во взвеси основных рек Каспийского моря (Fe, Al, Mn, $C_{орг}$%, микроэлементы в мкг/г).

Река	Al	Fe	Mn	$C_{орг}$	Cu	Zn	Cr	Co	Ni	Pb	Ссылка
Волга	3.8–7.0 / 5.7	1.2–5.5 / 3.85	0.07–0.13 / 0.093	–	53–760 / 205	220–760 / 505	26–183 / 133	2–14 / 9.7	60–76 / 68	32–230 / 83	1
	9.46	6.3	0.134	1.7	75	425	94	14	54	37	2
Урал	4.47	3.5	0.07	–	110	660	45	11	–	178	1
	8.82	5.45	0.107	1.1	54	50	158	16	74	14	2
Терек	7.2	4.1	0.1	–	78	690	108	16	38	60	1
	–	–	0.07	1.9	77	–	75	14	38	–	2
Самур	10.4	5.8	0.09	–	90	168	80	9	38	33	1
	–	–	0.08	–	66	168	82	18	49	–	2
Сулак	6.6	4.1	0.06	–	48	160	88	10	40	11	1
	7.5	4.1	0.052	–	30	–	101	22	40	–	2
Кура	3.1	5.2	0.7	–	104	124	86	14	–	23	1
	–	–	0.075	1.1	196	124	87	24	60	–	2

(1 – Гордеев, 1983; 2 – Савенко, 2006)

Эоловый материал. Выполненные в начале и середине прошлого века исследования (Апполов, 1927; Бруевич, 1946; Бруевич, Гудков, 1954 и др.) носили в основном качественный характер. Количественные данные были получены в работах последних лет (Полькин и др., 2009; Лукашин, Новигатский, 2013; Лукашин и др., 2016).

Выполненные ранее детальные исследования в Северном Каспии под руководством Ю.П. Хрусталёва (Хрусталёв, 1978; 1989) показали, что средний поток эолового материала на площади Северного Каспия составляет 280 г/м^2 год, что с учетом площади Северного Каспия дает объем выпавшей пыли около 26 млн. т/г (таблица 2).

Исследования в Каспийском море в период с 2005 по 2012 гг. (7 рейсов НИС «Рифт») показали, что концентрация аэрозолей в атмосфере Среднего Каспия колеблется в диапазоне от 3.9 до 54.9 мкг/м^3, в среднем 13.3 мкг/м^3 (n = 15), тогда как в Южном Каспии (всего 2 пробы) концентрация составляет 16.5–22.4, в среднем 19.45 мкг/м^3. По оценкам (Лукашин и др., 2016), потоки аэрозолей в Среднем Каспии варьируют в пределах 89–330, в среднем 190 мг/м^2 в сутки, а в Южном Каспии – 124–302, в среднем 213 мг/м^2 в сутки. С учетом площадей оцениваются потоки, выраженные в млн. т/г: Средний Каспий – 9.26, Южный Каспий – 11.25 (таблица 2). В работах В.Н. Лукашина с соавторами (2014, 2016) приведены важные для наших целей данные о химическом составе аэрозолей (таблица 4).

Таблица 4. Средние содержания химических элементов в аэрозолях Среднего и Южного Каспия (Al, Fe, Mn, $C_{орг}$% микроэлементы в мкг/г) (Лукашин и др., 2014).

Часть моря	Al	Fe	Mn	$C_{орг}$	Cu	Zn	Cr	Co	Ni	Pb
Средний Каспий (n = 14)	0.61–6.71 4.60	0.21–5.89 3	0.027–0.069 0.046	4.0–26.7 12.0	17–148 82	140–1260 560	26–1240 272	1.98–22.4 11.2	26–304 117	19–770 275
Южный Каспий (n = 13)	3.26–7 4.63	2.10–4.54 2.95	0.022–0.059 0.039	7.24–23.2 16.1	66–113 93	470–940 680	114–240 180	9.4–13 11	90–230 117	148–415 228

В числителе – диапазон концентраций в знаменателе – среднее значение.

Подземный сток. Данные о роли подземного стока с территории бассейна в Каспийское море весьма ограничены. В работе И.С. Зекцера и Джамалова В.Г. (1994) приведены оценки объемов подземного стока – 4 км^3/год. Эта величина сопоставима с объёмом стока реки Сулак (таблица 2). Никакой информации о концентрации твердых частиц в подземных водах нет. Вполне очевидно, что их концентрации и объемы стока практически незначимы в сравнении с потоками речной взвеси и аэрозолей.

Грязевой вулканизм. Хорошо известно, что на дне Каспийского моря, особенно в северо-западной части Южного Каспия, широко распространены грязевые вулканы. Насчитывается около 230 подводных грязевых вулканов на глубинах до 900 м (Алиев, 2014). Однако на сегодняшний день в литературе нет данных о составе продуктов этих вулканов и их влиянии на геохимию донных осадков моря. Эта проблема представляется весьма актуальной. Принято считать, что морские и наземные грязевые вулканы, встречающиеся в западной части

водосбора Южного Каспия, имеют схожий генезис. При таком допущении возможно сопоставление химического состава их продуктов. Выполненные ранее исследования сопочного ила грязевых вулканов Керченско-Таманской области (Шнюков и др., 1986; Федоров и др., 2014) показали, что для сопочных илов характерны более высокие содержания относительно осадочных пород таких элементов как Ni, Fe, Cd, Hg, Mn, Mo, Ba, Sr, Li, Rb, Cs. Из рассматриваемых в данной статье элементов выделяется Ni, для которого среднее содержание в 2–3 раза выше, чем в геохимическом эталоне PAAS (Маслов и др., 2015а). Сопочные илы в 1,5–2 раза богаче Cu, Zn, Cr, Pb по сравнению с эталоном, близкие содержания отмечаются для Co. Главный вывод, который делают на основе собственных данных авторы (Маслов и др., 2015а), состоит в том, что процессы подводного вулканизма существенного влияния на формирование геохимического облика донных осадков ни в Среднем, ни в Южном Каспии не оказывают. Скорее всего, в непосредственной близости к грязевым постройкам на морском дне такое влияние возможно, но носит оно преимущественно локальный характер.

Абсолютные массы осадочного материала на дне. Представленные выше данные свидетельствуют о том, что основными источниками поставки осадочного материала в Средний и Южный Каспий, как и в Каспийское море в целом, являются речной сток и эоловые выпадения. К сожалению, отсутствуют данные об объемах поставки материала грязевыми вулканами на дне моря, а также и оценки поступления твёрдого вещества за счёт разрушения морских берегов (абразии). Из таблицы 2 следует, что поступление речных взвесей в Средний Каспий примерно в 2.7 раза меньше, чем в Южный. Также выше объемы поступления в Южную часть моря аэрозольного материала (в 1.2 раза). Если сравнивать речной и эоловый материал, то в Среднем Каспии преобладает поступление из атмосферы (в 1.5 раза), в Южном обратная ситуация – в 1.5 раза больше поступает из рек. В целом, Средний Каспий получает порядка 15.6 млн.т, а в Южный 28.3 млн.т, то есть последний почти в 2 раза больше (оценки даны без учета потерь речного материала в зонах МФ).

Важнейшее значение при изучении процессов осадконакопления в море имеют данные о потоках осадочного материала в водной толще на дно и данные измерений скоростей осадконакопления. Единичные определения последних методом радиохронологии по ^{210}Pb и ^{14}C (Григорьев и др., 2013; Григорьев, 2015) показали, что средняя скорость седиментации на ст. 3904 (39-й рейс НИС «Рифт», 2012 г.) на северном склоне Дербентской котловины составляет 0.18±0.02 мм/год, на ст. 3907 в том же районе – 0.12±0.01 мм/год. В центральной части Южной впадины на ст. 3916 (гл. 1025 м) скорость составила 0.42±0.02 мм/год, а на ст. 3917 она оказалась в 2 раза выше – 0.88±0.02 мм/г. Ещё выше измеренная скорость на северо-восточном склоне Южной котловины – около 2 мм/год (Leroy et al., 2007). Эти значения не противоречат данным о потоках осадочного материала в толще вод, измеренных с помощью седиментационных ловушек (Лукашин и др., 2016). Результаты таких измерений показывают, что на ст. 8-32Р в центральной части Дербентской котловины на горизонте 735 м при глубине дна 753 м величины

потоков в течение 9 месяцев 2009–2010 гг. изменялись от 57 до 785 мг/сут, в среднем 310 мг/сут. На ст. 3904, где была измерена скорость осадконакопления (0.18±0.02 мм/г), поток на горизонте 422 м (гл. 430 м) составил 451 мг/сут. Остальные станции в Среднем Каспии все были выполнены на склонах котловины, где потоки гораздо выше (до 14 г/сут на глубине 65,5 м на северном склоне). По Южно-Каспийской впадине данных очень мало. На ст. 4-32Р ловушки простояли 8 месяцев 2009–2010 гг. (гор. 955 м, глубина 975 м). Среднемесячные потоки колебались в диапазоне от 10 (февраль–март) до 251 мг/сут (октябрь–ноябрь), в среднем за год 80 мг/м^{2}сут. На склоне Апшеронского порога Южной котловины (ст. 5-32Р) поток (гор. 696 м, глубина 716 м) составил уже 659 мг/м^{2}сут. Имеющиеся, таким образом, данные прямых измерений потоков позволяют считать, что для центральных частей Дербентской и Южно-Каспийской котловин наиболее характерные потоки составляют 310 и 80 мг/сутки. В пересчете на целый год эти потоки выглядят следующим образом: около 113 и 30 г/м^2 в год соответственно. Приведенные выше данные о скоростях осадков накопления, казалось бы, противоречат измеренным данным (0.12–0.18 мм/г в Дербентской впадине и 0.46–0.88 мм/г в Южной). Однако сопоставления с единичными значениями по скоростям осадконакопления на разных станциях определенно не могут дать надежный результат.

Сравнение определений металлов в старых и новых пробах осадков

Перед построением карт распределения металлов в донных осадках возникает вопрос: правомерно ли одновременно использовать вместе старые и новые образцы? За прошедшие 50–60 лет могли произойти какие-либо изменения в химическом составе осадков за счёт изменений в составе вновь поступающего на дно осадочного материала из разных источников. Возможно, могут влиять и изменившиеся методы отбора и анализа образцов.

Старые пробы отбирались в период низкого уровня воды в море. К настоящему времени уровень моря значительно повысился. Могло ли это повлиять на состав осадков сказать трудно. Можно предполагать, что от уровня моря как то зависят потоки вещества. Этот вопрос остается открытым.

Сравнивать прямо старые и недавно полученные пробы донных осадков из точно тех же точек на дне возможности нет. Поэтому мы выбрали около 3-х десятков проб осадков, отобранных из наиболее близко расположенных старых и новых станций (рис. 1). Было проведено сравнение содержаний исследованных элементов в этих парах, подсчитаны их средние отношения для станций Среднего и Южного Каспия и оценены отклонения в процентах между старыми и новыми пробами (таблица 5, рис. 2).

Из таблицы следует, что в новых пробах в более высоких концентрациях присутствуют Al на 10–24%, Fe на 3–8% и $C_{орг}$ на 24–28%. Из микроэлементов явно выделяются Cu и Pb, демонстрирующие значительное, на 60–70% повышение содержаний в верхнем слое осадков, как в Среднем, так и в Южном Каспии в середине

XX века по сравнению с современными. Другие металлы – Co, Cr, Ni, Zn – показывают вариации от 3 до 16%, что находится в пределах ошибки аналитического определения этих элементов (как и Fe), но, отметим, что все элементы, кроме Zn в Южном Каспии, показали незначительное отрицательное отклонение в сторону современных осадков.

Таблица 5. Сравнение содержаний химических элементов в пробах старых и новых (2012–2014) близлежащих станций в Среднем (n = 21–25) и Южном (n = 5) Каспии (разница выражается в %)*.

Элемент	Средний Каспий	Южный Каспий
Al	+10	+24
Fe	+8	+3
$C_{орг}$	+28	+24
Mn	–29	–9
$CaCO_3$	–9	+6
Cu	–67	–31
Zn	–13	+6
Ni	–16	–12
Co	–3	–4
Cr	–7	–3
Pb	–73	–61

* Подсчитывались средние значения отношений Ме новая проба/ Ме старая проба. За 100% принималось отношение, равное единице (+10% для Al в Среднем Каспии означает, что пробы с новых станций на 10% богаче этим металлом, чем пробы со старых станций).

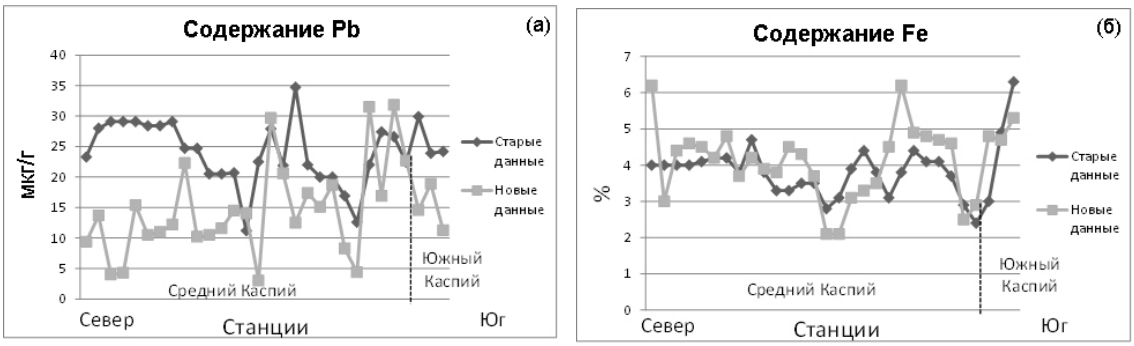

Рис. 2. Сравнение содержаний свинца (а) и железа (б) в пробах старых и новых станций (положение разреза на рис.1).

В таком же тренде находится и Mn, для которого снижение в современных осадках особенно заметно для Среднего Каспия (до 29%).

Имеющиеся результаты не выглядят хаотичными, хотя подходить к ним, с учетом способа получения, следует с осторожностью.

Первый вывод заключается в том, что карты распределения элементов на дне по совокупности старых и новых проб можно строить для Co, Cr, Ni, Zn, Fe, $CaCO_3$, поскольку наблюдающиеся отклонения не выходят за рамки аналитических ошибок и, тем более, они гораздо меньше принятых при построении карт диапазонов

содержаний элементов. В то же время, по-видимому, следует при картировании $C_{орг}$, Mn, Al и, особенно, Cu и Pb с осторожностью использовать совместно старые и новые образцы.

Возникает, естественно, вопрос: каковы причины различий между старыми и новыми образцами? Попытаемся дать более-менее обоснованное объяснение полученным результатам сравнения.

Итак, старые и новые образцы в целом различаются по содержаниям Cu, Pb, и, в меньшей мере, Mn, Al и $C_{орг}$. Имеют место определенные различия и между Средним и Южным Каспием (таблица 5), хотя и в меньшей степени, чем для всех образцов в целом. За прошедшие со времени отбора старых проб около 60 лет на дне Дербентской котловины мог отложиться слой порядка 0.7–1.1 см, тогда как в Южном Каспии около 2.8–5.3 см (выше даны оценки скоростей осадконакопления). Иначе говоря, в последнем случае практически весь отобранный в 2012–2014 гг. слой состоял уже из материала, накопленного после периода отбора старых образцов. Поэтому причину различий в составе старых и новых образцов следует искать, скорее всего, в изменении соотношений между источниками поставки и возможном изменении состава поставляемого из них вещества.

Серьезных различий в методах отбора проб, скорее всего, не было. Применялся один и тот же способ – с помощью дночерпателя «Океан», только раньше на анализ отбирали слой 0–5 см, а в последних рейсах 0–3 см (менее надежно ранее определялись координаты станций, но в данном случае это вряд ли влияет на наши выводы).

Современные пробоотборники, такие как бокскореры, трубка Неймисто и ряд других, дают возможность получить образцы с полностью ненарушенным самым верхним слоем осадка, что практически невозможно сделать при использовании дночерпателей. А именно верхние 1–2 см или даже первые мм осадка, называемые наилком (или «fluffy layer»), имеют особую важность. Наилок – тонкий, легко взмучиваемый, с влажностью более 90% слой осадка на поверхности менее влажных уплотненных донных отложений, представляет собой переходную форму материала между природной взвесью и донным осадком. Изучение химического состава придонной взвеси, наилка и донных осадков на Енисейском разрезе в Карском море (Гордеев и др., 2014) показало, что наилок на всех станциях был богаче донных осадков Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Co, Pb, что связано с более высокой геохимической подвижностью этих металлов в наилке. В то же время элементы, для которых гидроокисные формы Fe, Mn и ассоциация с органикой не являются важными (Si, Al, Ca, Mg, K, Ti, Rb, Y, Zr и др.), практически не отличаются по содержаниям в наилке и в осадках. В наших и старых, и новых пробах этот слой был, вероятно, утерян, что важно при интерпретации данных.

Сравнение объемов поставки химических элементов с речным стоком и с аэрозолями в Средний и Южный Каспий (оценки получены по данным таблиц 2–4 и представлены в таблице 6) показало следующее.

Помимо алюминия, поставка которого в обе части моря реками практически одинакова, для всех остальных элементов речной сток для Южного Каспия более

значим, чем для Среднего. Превышение речной поставки составляет от 1.6 до 2.8 для $C_{орг.}$, Zn, Cr, Mn, Fe и от 3.1 до 7.0 для Pb, Co, Ni и Cu. Особенно выделяется медь, поставки которой в Южный Каспий выше в 7 раз. Напомним, что при этих оценках использовались данные анализов взвесей по состоянию на середину 70-х годов XX века (таблица 3), а объемы стока не учитывали снижение после начала антропогенного изъятия (таблица 2). Как отмечалось, отсутствуют данные о влиянии маргинальных фильтров рек на объемы твердых стоков, приводящих к их снижению до 90–95% для крупных рек и примерно на 25–70% для средних и малых рек (Лисицын, 1994; Гордеев, 2012; Савенко и др., 2014; Гордеев и др., 2015). С учетом предполагаеых потерь взвеси в зонах МФ, реально достигающие центральных частей моря, массы элементов могут быть в несколько раз ниже, чем приведенные в таблице 6.

Таблица 6. Поставка химических элементов в составе взвесей со стоками рек и из атмосферы в Средний и Южный Каспий.

Элемент	Средний Каспий	Южный Каспий
Al	430*+580**	520*+550**
Fe	280+330	330+930
Mn	4.3+4.9	4.4+13.3
Cu	0.8+0.41	1.05+2.8
Zn	5.2+1.1	7.6+2.2
Ni	2.5+0.65	2.0+1.6
Co	0.10+0.10	0.12+0.36
Cr	1.1+0.3	2.0+1.1
Pb	2.5+0.13	2.5+0.4

* поставка аэрозолями; ** поставка реками.

Для большинства элементов (Al, Fe, Mn, Cr, Co, Cu, Pb) выпадения с аэрозолями в Среднем и Южном Каспии находятся практически на одном уровне, только для $C_{орг.}$, Zn и Ni этот источник в 1.5–1.8 раза более значим в Южном Каспии. Подчеркнем, что эти оценки основаны на материалах публикаций последних лет. То есть если за последние полвека содержания элементов в аэрозолях изменились, учесть их мы не можем.

По величинам отношений реки/аэрозоли рассматриваемые элементы разбиваются на две группы.

Группа 1 (отношение ≥ 1): Mn –1.1–1.3; Co – 1.0–3.0; Al – 1.3–1.05; Fe – 1.2–2.8; Cu – 0.5–2.7 (первое значение относится к Среднему Каспию, второе – к Южному). Иначе говоря, для элементов группы 1 поставка реками превалируют над эоловыми выпадениями.

Группа 2 (отношение < 1): Cr– 0.26–0.8; Ni– 0.27–0.55; $C_{орг.}$– 0.25–0.24; Zn– 0.21–0.29; Pb – 0.05–0.16. Элементы этой группы поступают в обе части моря в

большем количестве из атмосферы. Но, если принять во внимание роль МФ рек, то практически все элементы перейдут во 2-ую группу. Иными словами, с учетом снижения за полвека твердого стока рек (таблица 2) и роли МФ, действующего в качестве эффективной ловушки речного осадочного материала, приходим к выводу, что практически для всех рассматриваемых в статье элементов поставка из атмосферы оказывается более важным фактором, чем поставка реками, либо оба источника сопоставимы. Отсюда следует, что необходимы исследования МФ рек Каспия, чтобы иметь более адекватные оценки поступления взвеси и химических элементов в открытые части моря.

Выше было показано, что полученные в середине XX века образцы донных осадков оказались богаче $C_{орг.}$, Al и Fe и беднее Pb, Cu и Mn по сравнению с современными осадками (для остальных элементов различия незначимы). «Избыточное» накопление элементов или, напротив, их «недостаток» в поверхностном слое отложений последних лет зависят как от возможных изменений в объеме и составе материала основных источников питания, так и от изменения условий среды в придонном слое вод.

Н.В. Козиной (2015) было показано, что при сохранении наилка и верхних 1–2 см донного осадка (отбор проб мультикорером или трубкой Неймисто) были получены более высокие, чем прежде, содержания $C_{орг.}$ (до 7–8% при немногим более 3% в более ранних публикациях). Этот факт связывался автором именно с новыми пробоотборниками. Отметим однако, что особенно отчетливо данное явление проявилось в образцах глубоководных впадин Среднего и Южного Каспия, в придонных водах которых было зафиксировано с середины 90-х годов появление сероводорода после начала подъема уровня моря в 1978 г. (Сапожников и др., 1998; Иванов и др., 2013). Уместно подчеркнуть, что в западной впадине Аральского моря, в придонных водах которой сероводородное заражение оформилось в конце 90-х годов, содержание Сорг. в поверхностных осадках возросло в 1.5–2.0 раза (Батурин и др., 2015). Резонно предположить, что возрастание содержаний Сорг. в осадках Среднего и Южного Каспия (на 28% и 24% соответственно, таблица 5), возможно, также связано с появлением сероводорода (менее значимое увеличение, чем по данным прямых измерений Н.В. Козиной, можно связывать с некоторыми потерями верхней пленки осадков при отборе проб дночерпателем «Океан»). Нельзя исключать и возможные изменения за полвека в поставке $C_{орг.}$ с речным стоком и с аэрозолями, о чем уже говорилось ранее.

Вопрос о причинах возрастания концентрации Al и Fe (рост последнего на 3–8% можно считать незначимым) остается открытым. Если сероводородное заражение не приводит к снижению содержаний обоих металлов, то остается рассматривать в качестве возможных причин усиление речного стока и эоловой поставки. Но факты говорят об обратном: объемы речного стока за последние десятилетия снизились, а данные об изменении в речной взвеси содержаний алюминия и железа отсутствуют.

Концентрации Pb, Cu, Mn в осадках Среднего и Южного Каспия, по нашим данным, понизились по сравнению с периодом середины XX века. В осадках

Аральского моря с появлением сероводорода содержания этих металлов также стали ниже. Интересно, что придонная взвесь Аральского моря в настоящее время обогащена Mo, Pb, Cu, Mn и Ni относительно донных осадков, особенно резко молибденом. Вероятно, обеднение осадков Каспия этими металлами (кроме молибдена, данные о котором здесь отсутствуют) можно, по крайней мере, отчасти связывать с сероводородным заражением придонных вод (Гордеев и др., 2018). Это относится и к никелю, содержания которого также снизились, хотя и в меньшей степени (на 12–16%). Если обратиться к речному стоку и аэрозолям, то хорошо установлен факт глобального снижения содержаний свинца в аэрозолях (в связи с запретом использования этилированного бензина), что может служить одной из причин снижения содержаний свинца в осадках моря. Данные о подобных изменениях в аэрозолях меди отсутствуют, но полностью исключать этот фактор не следует. Значительная разница в темпах снижения меди в осадках Среднего и Южного Каспия (67% и 31% соответственно) связана, скорее всего, с 4-х кратным превышением поставки Cu реками в Южную котловину моря.

Карты распределения металлов

На основе выполненных анализов проб поверхностного слоя донных осадков Среднего и Южного Каспия были построены схематические карты всех изученных в работе металлов и компонентов. Они выполнены путем компьютерного нанесения по координатам точек положения всех проб и проведения изолиний равных содержаний с учетом морфологии дна и распределения в осадках пелитовой фракции (по данным Лебедева и др., 1973).

Карта распределения железа**.** Железо один из наиболее важных элементов-носителей, во многом определяющих геохимическое поведение многих микроэлементов в различных экосистемах, включая и донные осадки. Схематическая карта распределения этого металла в донных осадках Среднего и Южного Каспия показана на рис. 3. Сравнение с картой распределения пелитовой фракции демонстрирует большое сходство двух карт. Наиболее высокие содержания железа характерны для глубоководных котловин обеих частей Каспия. Дербентскую котловину занимают пелитовые осадки с содержанием Fe в диапазоне 4–5%, с включением отдельных небольших областей с более высокими содержаниями. Западную часть Южной котловины занимают илы с такими же содержаниями металла, но области с содержанием более 5% здесь заметно крупнее. Если в Среднем Каспии области высоких содержаний почти полностью окаймляются вытянутой зоной более низких значений, то в Южной котловине на западе область высоких содержаний прямо смыкается с прибрежной областью распространения ракушечника.

Железо в осадках положительно коррелирует с алюминием, элементом терригенного происхождения, хотя коэффициент корреляции относительно невелик (0.58 для алевритовых и 0.53 для пелитовых осадков). Корреляция с органическим

углеродом еще слабее (соответственно 0.40 и 0.31), хотя, судя по значительному сходству распределений, такая связь существует. Возможно, эта связь проявляется в большей степени через одинаковые связи обоих элементов с гранулометрическим составом. Можно заключить, что железо в осадках обеих частей моря преимущественно терригенное и закономерности его распределения заложены в особенностях источников поставки материала с континента (речной сток и аэрозоли).

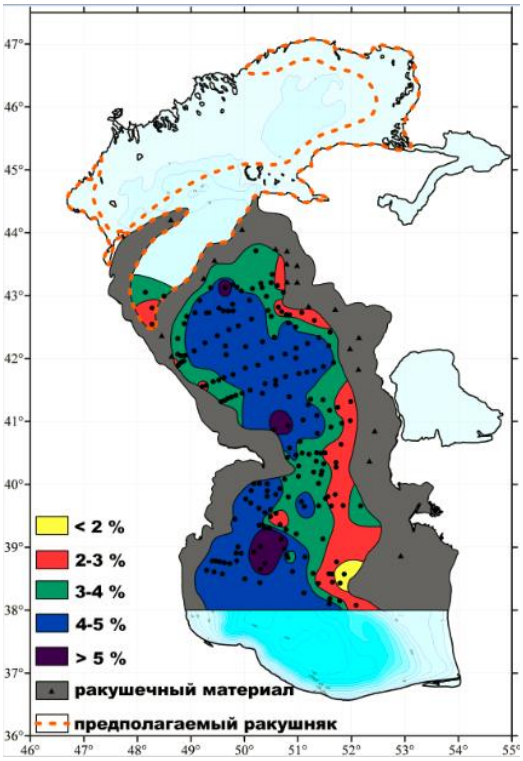

Рис. 3. Карта распределения железа (в %) в поверхностном слое донных осадков Среднего и Южного Каспия.

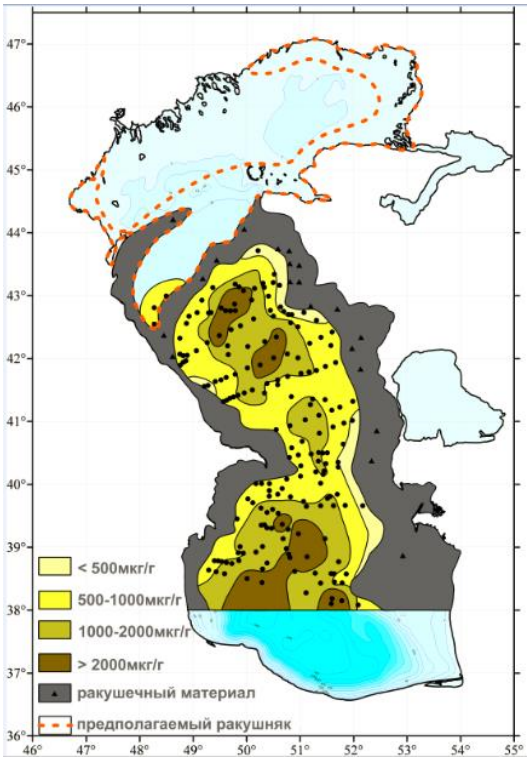

Рис. 4. Карта распределения марганца (в мкг/г) в поверхностном слое донных осадков Среднего и Южного Каспия.

Карта распределения марганца. Распределение этого металла (рис. 4) мало отличается от распределений в осадках пелитовой фракции, Сорг. и Fe (рис. 3). Это и неудивительно, поскольку Сорг., Mn, как и рассматриваемые ниже карты распределений Co и Cr (рис. 5 и 6), имеют однотипные черты с максимумами в глубоководных котловинах и снижением содержаний в сторону берегов, в направлении которых снижается доля пелитовой фракции осадков. То есть все рассматриваемые в статье металлы относятся к группе железа, что было показано на примере осадков Белого моря, в которых большая часть почти из полусотни элементов вошла в группу железа (Гордеев, Лисицын, 2017). На карте марганца явно не выделяются области и даже отдельные точки с аномально высокими содержаниями, но спорадически такие образцы встречаются. На ст. 3916 (39-й рейс НИС «Рифт», 2012 г.) в верхнем 0.5 см слое (проба была отобрана бокскорером) было обнаружено содержание Mn

3.20%, на ст. 3904 и 3917 (того же рейса) в верхнем слое 0–0.5 и 0.5–2 см также его содержания были высоки (соответственно 0.47 и 0.37%). Глубже 1.5–2 см содержания марганца резко падали до первых десятых долей процента. Наличие подобных проб в числе 10-ти изученных в работе (Батурин и др., 2016) позволило сделать вывод об обогащенности осадков Южного Каспия марганцем (среднее содержание равнялось 0.17%, по нашим данным 0.12% (табл. 3)).

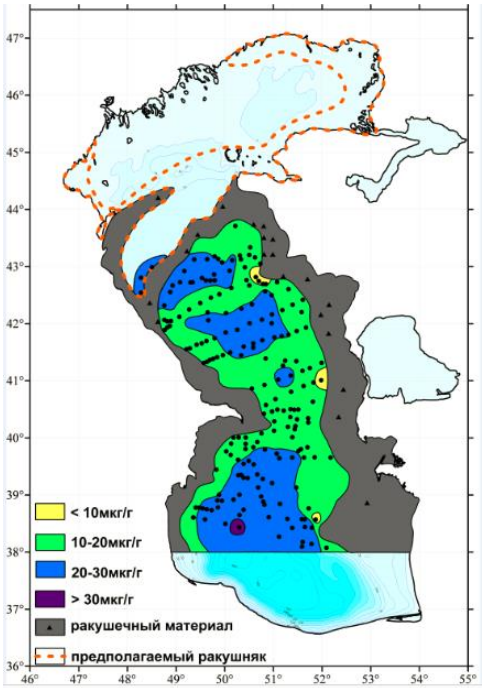

Рис. 5. Карта распределения кобальта (в мкг/г) в поверхностном слое донных осадков Среднего и Южного Каспия.

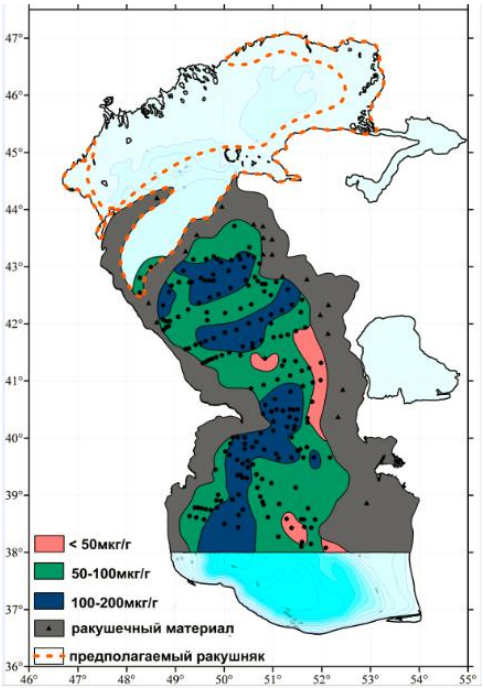

Рис. 6. Карта распределения хрома (в мкг/г) в поверхностном слое донных осадков Среднего и Южного Каспия.

Ни с одним из элементов-носителей – Fe, Al, $C_{орг}$ у Mn нет тесных связей (коэффициенты корреляции не превышают 0.35 ни с одним из них). Связи марганца и железа слабые (0.36 и 0.25 соответственно в Среднем и Южном Каспии), что указывает на разное геохимическое поведение этих металлов. По-видимому, для марганца особенно важное значение имеют геохимически подвижные гидрогенные формы. Высокие уровни содержаний, скорее всего, находятся под влиянием процессов диагенеза.

Карта распределения кобальта**.** Содержания Co меняются в довольно узких пределах – от менее 10 до 35–40 мкг/г (таблица 1). Как элемент группы Fe, этот металл распределяется в осадках Среднего и Южного Каспия в сходной с распределением Fe манере (рис. 5). Коэффициент корреляции Co с терригенным Al составляет для алевритовых осадков 0.50 (старые пробы) и 0.69 (новые пробы), тогда как для глинистых илов величины коэффициентов заметно ниже – соответственно 0.10 и 0.21. В случае с Fe коэффициент корреляции достигает 0.60 для алевритовых образцов и 0.40 для всех проб вместе взятых. Такого же уровня и коэффициенты Co с

Mn – около 0.57, а с $C_{орг}$. он почти в 2 раза ниже – 0.34 для всех проб вместе. В то же время, для всех новых проб этот коэффициент близок к нулю, что трудно понять и объяснить (нужно еще раз подчеркнуть, что новых проб из Южного Каспия у нас было явно недостаточно для надежной статистики – всего 5). В целом такие связи с элементами-носителями можно интерпретировать как разделение всего содержания Co в осадках моря на 3 основные формы – кристаллическую (терригенную), а также связанную с гидроокислами Fe и Mn и с органическим веществом (в порядке уменьшения роли данной формы). При этом связи у алевритов с кристаллической формой теснее, чем у пелитовых осадков, о чем свидетельствуют более низкие коэффициенты корреляции Co в последнем типе осадков с Al.

Коэффициенты корреляции Co с остальными микроэлементами показывают, что в алевритовых осадках связь с Zn, Ni, Pb характеризуется величинами 0.48–0.50, а в пелитовых несколько ниже, кроме Ni – 0.66. Если же взять все пробы вместе (старые), то самые высокие коэффициенты у кобальта с Cu (0.57) и Ni (0.69).

Карта распределения хрома**.** Содержания данного металла во всех 220 пробах донных осадков Среднего и Южного Каспия колеблются в пределах от 27 до 207 мкг/г.

Общие черты характера распределения хрома совпадают с распределением Fe, Mn и рассматриваемых в данной работе микроэлементов. Однако есть и определенные различия. Так области высоких содержаний Cr в обеих частях моря не столь обширны и однородны, как для других металлов. Здесь уместно напомнить, что основным фактором распределения всех рассматриваемых металлов является зависимость их содержаний от гранулометрического состава. Эта зависимость в осадках Белого моря, по нашим данным (Гордеев, Лисицын, 2017), более четко проявляется у всех металлов, кроме свинца, по сравнению с хромом. Величина коэффициента контрастности, т.е. отношения содержания элемента в пелитовой фракции к его содержанию в песчаной фракции составляет 1.7 у хрома, тогда как у Fe, Cu, Zn, Ni, Co и других элементов более 2.0–4.0 (у Pb 1.75). Выделяются квазиширотные полосы повышенных содержаний хрома в осадках Среднего Каспия, что трудно объяснить. Отметим, что в распределении марганца также проявляются, хотя и не так явно, подобные полосы повышенных содержаний.

Коэффициенты корреляции у Cr с Mn достигает 0.71 в алевритах, но ниже в пелитовых образцах осадков (0.28–0.11, соответственно в старых и новых пробах). Высокий коэффициент корреляции и с Al – 0.77 в алевритах, но всего 0.22 в пелитовых разностях. С органическим углеродом связи слабые – 0.16 для всех старых и только 0.05 для всех новых проб. Из микроэлементов наиболее высокие коэффициенты корреляции у хрома с кобальтом и медью (около 0.7) и никелем и цинком (около 0.4) в алевритовых осадках, но заметно ниже для тонких пелитовых осадков.

Карты распределения в осадках Среднего и Южного Каспия были построены для всех анализировавшихся элементов. Однако из-за ограничений по объему статьи не могут быть здесь представлены. Упомянем только, что основные закономерности сохраняются у всех элементов группы железа, включая Cu, Ni, Zn и Pb.

Краткое заключение

Статья посвящена рассмотрению схематических карт распределения группы тяжелых металлов в поверхностных донных осадках Среднего и Южного Каспия. Особенностью данной работы является тот факт, что базой для карт послужили главным образом пробы донных осадков, отобранных еще в середине прошлого века (из коллекции Г.Н. Батурина). Идея выполнить анализы этих проб возникла одновременно с началом выполнения программы «Система Каспийского моря» в 2012 г. под руководством академика РАН А.П. Лисицына. Карты, основанные на пробах прошлого века, но проанализированных современным методом, могли бы служить основой для сопоставления с вновь получаемыми в рамках программы материалами. Было интересно сопоставить данные, полученные на основе как старых, так и новых образцов осадков, отобранных современными методами отбора с сохранением самого верхнего слоя осадка (наилка). Для сравнения были использованы материалы трех рейсов НИС «Рифт» (2012–2014 гг.). Все анализы изученных металлов были выполнены одним и тем же методом атомной абсорбции в пламени ацетилен–воздух, что делает метод анализа как возможную причину расхождений результатов маловероятной.

Прежде чем приступить к построению карт было необходимо ответить по крайней мере на два вопроса: 1) можно ли одновременно использовать образцы старые и новые? и 2) каковы основные источники поставки осадочного материала в море и есть ли различия в поступлении его в акваторию Среднего и Южного Каспия?

Поскольку невозможно было отобрать новые пробы из точно тех же точек, что и старые, было выбрано около 30 новых проб из точек, максимально приближенных к старым, и проведено сравнение содержаний элементов в них. Оказалось, что два элемента (Cu и Pb) значимо различаются между новыми и старыми станциями, причем и в Среднем, и в Южном Каспии содержания в новых пробах оказались ниже на 30–70% для Cu и на 60–70% для Pb. Попытки выяснить причины такой ситуации показали, что, скорее всего, это связано со снижением содержаний Pb (а возможно и Cu) в аэрозолях (важнейшем источнике поставки материала в море). Хорошо известно, что примерно с середины XX века началось резкое снижение содержаний Pb в эоловом материале в глобальном масштабе в связи с запретом на использование этого металла в этилированном бензине. Рассматривались и другие варианты объяснений. Был сделан вывод, что при построении карт распределения Pb (и Cu) в осадках Среднего и Южного Каспия одновременно использовать и старые, и новые образцы осадков следует с осторожностью.

Имеющиеся собственные и литературные данные об источниках поставки вещества и его химического состава в море показали, что превалируют два из них – речной сток и аэрозольный материал. Были сделаны оценки объемов поставки как твердого осадочного материала в обе части Каспия, так и поставки отдельных элементов. В конечном счете было сделано заключение, что, за некоторыми откло-

нениями, речной сток и аэрозольные выпадения имеют примерно равное значение в поставке металлов в Средний и Южный Каспий.

Были построены схематические карты распределения Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Co, Cr и Pb (из которых, из-за ограничений объема статьи, представлены только карты Fe, Mn, Co и Cr). Отметим, что все перечисленные карты имеют общие черты, заключающиеся в том, что наибольшие содержания наблюдаются в областях распространения наиболее тонких осадков, то есть в ложбинах Дербентской и Южной котловин. Сходство распределений объясняется тем, что все рассматриваемые в статье элементы относятся к группе Fe, что имеет место и в Белом море, как было недавно показано в работе (Гордеев, Лисицын, 2017).

Из-за большого объема таблиц полных анализов и большей части построенных карт не было возможности включить их в данную статью. Читатели, заинтересованные в таких материалах, могут получить их по запросу через электронную почту.

Авторы выражают благодарность А.К. Амбросимову, А.А. Клювиткину, М.Д. Кравчишиной, Н.В. Политовой, А.Н. Новигатскому за отбор проб в экспедициях 2012–2014 гг., Л.В. Деминой и А.И. Коченковой – за проведение аналитических работ. Авторы признательны за оказанное содействие и консультации академику А.П. Лисицыну.

Аналитическая обработка материалов, их интерпретация и написание статьи выполнены в рамках государственного задания № 0149-2019-0007, обработка полученных данных и подготовка иллюстраций выполнены за счет гранта РФФИ № 16-35-60028.

Литература

Алиев А.Л. Грязевые вулканы Каспийского моря // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2014. № 1. С. 33–44.

Амбросимов А.К., Клювиткин А.А., Гольдин Ю.А., и др. Комплексные исследования системы Каспийского моря в 39-м рейсе НИС «Рифт» // Океанология. 2014. Т. 54. № 3. С. 428–432.

Аполлов Б.А. Влияние эоловой аккумуляции на обмеление северной части Каспийского моря // Известия Центр. гидромет. бюро. 1927. Вып. 7. С. 273–275.

Батурин Г.Н. О содержании урана в осадках Каспийского моря // Атомная энергия. 1966. Т. 21. № 4. С. 515–520.

Батурин Г.Н. Геохимия осадков Южного Каспия // Геология морей и океанов: Материалы XX международной научной конфедерации (Школы) по морской геологии. Т. 3. М.: ГЕОС, 2013. С. 288–292.

Батурин Г.Н., Завьялов П.О., Фридрихс Я. Геохимия осадков современного Аральского бассейна // Океанология. 2015. Т. 55. № 2. С.280–290.

Батурин Г.Н., Гордеев В.В., Лисицын А.П. Геохимические аномалии в осадках Южного Каспия // Доклады РАН. 2016. Т. 468. № 1. С. 63–70.

Брезгунов В.С. Распределение тяжелых металлов в донных отложениях Каспийского моря // Вода: химия и экология. 2016. № 6. С.77–82.

Бруевич С.В. Изменения в характере осадкообразования на Каспийском море в историческое время // ДАН СССР. 1946. т. 52. №8. С.701–704.

Бруевич С.В., Гудков М.П. Атмосферная пыль над Каспийским морем // Известия АН СССР. География. 1954. № 4. С. 18–28.

Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 160 с.

Гордеев В.В. Геохимия системы река-море. М.: И.П. Матушкина И.И., 2012. 452 с.

Гордеев В.В., Леин А.Ю., Беляев Н.А., и др. Распределение тяжелых металлов в природной взвеси, наилке и донных осадках на Елисейском профиле в Карском море // Доклады РАН. 2014. Т. 456. № 5. С. 575–580.

Гордеев В.В., Маккавеев Е.Н., Коченкова А.И. Тяжелые металлы в воде и взвеси в устьях рек и прибрежной зоне российской части Кавказского побережья Черного моря // Вода: химия и экология. 2015. № 11 (90). С. 13–37.

Гордеев В.В., Лисицын А.П. Геохимия поверхностного слоя донных осадков Белого моря // Система Белого моря. T.IV. Процессы осадкообразования, геология и история. М.: Научный Мир, 2017. С. 577–643.

Гордеев В.В., Маккавеев П.О., Рейхардт Л.Е., Коченкова А.И. Особенности элементного состава взвеси Аральского моря в современных условиях // Океанология. 2018. Т. 58. № 4. С. 629–639.

Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия. 2003. № 7. С. 785–792.

Григорьев В.А., Стручков В.Н., Петров А.Ю. и др. Новые данные о современных скоростях седиментации в Каспийском море // Геология морей и океанов. Материалы XX Международной конференции (Школы) по морской геологии. Т. 3. М.: ГЕОС, 2013. С. 308–311.

Григорьев В.А. Современные скорости осадконакопления в Южной глубоководной впадине Каспийского моря по данным ^{210}Pb датирования. Там же. 2015. Т. 3. С. 309–311.

Дара О.М., Леин А.Ю., Козина Н.В. и др. Первая находка кутнагоритав современных отложениях Южно-Каспийской впадины // Доклады РАН. 2015. Т. 465. № 5. С. 572–576.

Зекцер И.С., Джамалов В.Г. Подземные воды ы водном балансе крупных раковин. М.: Наука, 1989. 124 с.

Иванов М.В., Саввичев А.С., Клювиткин А.А. и др. Возобновление сероводородного заражения водной толщи глубоководных впадин Каспийского моря // Доклады РАН. 2013. Т. 453. № 1. С. 76–81.

Кленова М.В. Геология моря. М.: Госуд. учеб.-педагог. изд-во, 1948. 495 с.

Клювиткин А.А., Амбросимов А.К., Кравчишина М.Д. и др. Комплексные исследования системы Каспийского моря во 2-м рейсе НИС «Никифор Шуреков» // Океанология. 2015. Т. 55. № 2. С. 344–347.

Козина Н.В. Минеральный состав донных отложений и особенности современного осадконакопления в Каспийском море. Дисс. канд. геол.-мин. наук. М.: ИО РАН, 2015. 245 С.

Лебедев Л.И., Маев Е.Г., Бордовский О.К. и др. Осадки Каспийского моря. М.: Наука, 1973. 118 с.

Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 735–747.

Лукашин В.Н., Новигатский А.С. О химическом составе аэрозолей и приводном слое атмосферы Среднего Каспия зимой и осенью 2005 г. // Океанология. 2013. Т. 53. № 5. С. 813–824.

Лукашин В.Н., Лисицын А.П., Новигатский А.С. и др. О вертикальных потоках вещества в

Каспийском море // Океанология. 2014. Т. 54. № 2. С. 216–225.

Лукашин В.Н., Кравчишина М.Д., Клювиткин А.А. и др. Взвешенное вещество // Система Каспийского моря. М.: Научный мир, 2016. С. 213–302.

Маслов А.В., Козина Н.В., Клювиткин А.А. и др. О возможном влиянии грязевого вулканизма на современные донные осадки Среднего и Южного Каспия. // Геология морей и океанов. Материалы XXI Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. 3. М.: ИО РАН, 2015. С. 332–336 (а).

Маслов А.В., Козина Н.В., Клювиткин А.А, и др. Распределение редокс-чувствительных элементов в современных донных осадках Каспия. // Там же. С. 337–341 (б).

Маслов А.В., Козина Н.В., Клювиткин А.А., Новигатский А.Н., Филиппов А.С., Шевченко В.П. Распределение ряда редких и рассеянных элемента в современных донных осадках Каспийского моря // Океанология. 2016. Т. 56. № 4. С. 605–617.

*Маслов А.В., Козина Н.В., Кливиткин А.А., Новигатский А.Н., Филиппов А.С., Ковач В.П., Шевченко, В.П., Ронкин Ю.Л. Р*аспределение редкоземельных элементов и систематика $^{87}Sr/^{86}Sr$ в современных донных осадках Каспийского моря *// Доклады Академии наук.* 2014. Т. 459. № 2. С. 203–207.

Михайлов В.Н. Устья рек России и сопредельных стран: прошлое, настоящее, будущее. М: ГЕОС, 1997. 413. С.

Полькин В.В., Кабанов Ф.Н., Панченко М.В. и др. Результаты исследования характеристик аэрозоля у акватории Каспийского моря в 29-м рейсе НИС «Рифт» // Оптика атмосферы и океана. 2009. Т. 22. № 9. С. 832–837.

Савенко А.В., Демиденко Н.А. и Покровский О.С. Химическая трансформация стока растворенных веществ в устьевых областях Онеги и Мезени // Геохимия. 2016. № 5. С. 447–456.

Савенко В.С. Химический состав взвешенных наносов рек мира. М.: ГЕОС, 206. 175 с.

Сапожников В.В., Катунин Д.Н. Комплексные исследования экосистемы Южного Каспия (по итогам сезонной съемки на НИС «Гилян» российско-иранской экспедиции, август-сентябрь 1994г.-февраль 1996г.) // Океанология. Т. 37. № 1. 1997. С. 152–154.

Система Каспийского моря. Под ред. акад. *А.П. Лисицына и И.А. Немировской* М.: Научный мир. 2016. 480 С.

Страхов Н.М. Основные черты питания современных внутриконтинентальных водоемов осадочным материалом // Образование осадков в современных водоемах. М.: АН СССР, 1954. С. 35–80.

Федоров Ю.Н., Маслов А.В., Ронкин Ю.Л. Систематика элементов-примесей в продуктах извержений ряда грязевых вулканов Керченско-Таманской области (по данным ISP-MS) // Литосфера. 2011. № 5. С. 117–123.

Холодов В.Н., Хрусталев Ю.П., Лубченко И.Ю. и др. Каспийское море: Проблемы седиментогенеза. *Под ред. В.Н. Холодов, Н.А. Лисицына.* М.: Наука, 1989. 184 с.

Хрусталев Ю.П. Закономерности осадконакопления в Северном Каспии. Ростов н/Д.: РГУ, 1978. 206 С.

Хрусталев Ю.П. Закономерности осадконакопления во внутриконтинентальных морях аридной зоны. Л.: Наука, 1989. 261 С.

Шнюков Е.Ф., Нетребская Е.Я. Глубинное геологическое строение грязевых вулканов Черного моря // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2014. № 2. С. 66–79.

Leroy S.A.G., Marret F., Gibert E. et al. River inflow and salinity changes in the Carpian Sea during the last 5500 years. Quaternary Sci. Rev. 2007. Vol. 26. P. 3359.

DISTRIBUTION OF SEVERAL HEAVY METALS (CU, ZN, NI, CO, CR, PB, FE AND MN) IN SURFACE LAYER OF B SEDIMENTS OF THE MIDDLE AND SOUTHERN CASPIAN SEA

Gordeev V.V., Kozina N.V., Baturin G.N.

Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences,36 Nakchimovskiy prospect, Moscow, 117997, Russia, e-mail: gordeev@ocean.ru
Submitted 20.09.2019, accepted 13.12.2019

Atomic absorption determinations of a group of heavy metals (Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Pb, Fe, Mn) in 190 samples of surface bottom sediments of the Middle and Southern Caspian Sea that were sampled by crab in middle of XX century (the collection of G.N. Baturin) and in 30 samples of recent sampling by grab also (2012–2015) were carried out. The aim of the investigations was to construct the schematic maps of heavy metal distribution in bottom sediments of both parts of the Caspian Sea on the materials of a half of century prescription that may serve as a base for comparison with the data of recent researches in frameworks of the program "The Caspian Sea System" under leadership of academic A.P.Lisitzin from 2012 till present time. The comparison between chemical composition of old and new sediment samples was realized, their similarities and divergences were revealed and probable reasons of divergences were presented. The maps of distribution of several metals (Fe, Mn, Co, Cr) are submitted together with necessary for interpretation maps of $CaCO_3$, Corg and some other. It was shown that the structure of maps for all metals investigated was very similar because all these metals had concern to the group of iron.

Keywords: Middle and Southern Caspian Sea, surface bottom sediments, heavy metals, distribution of metals in sediments

References

Aliev F.L. Grayzevye vulkany Kaspiyskogo moray (The mud vulcanos of the Caspian Sea). *Geologiay i poleznye islopaemye Mirovogo Okeana*, 2014, No. 1. pp. 33–44.

Ambrosimov A.K., Klyvitkin A.A., Goldin Yu. A. et al. Kompleksnye issledovaniay sistemy Kaspiyskogo moray v 39-m reise R/V "Rift" (The complex investigations of the Caspian Sea system in the 39-th cruise of R/V "Rift"). *Oceanologiya*, 2014, Vol. 54, No. 3. pp. 428–432.

Appolov B.A. Vliaynie eolovoi akkumulaycii na obmelenie severnoi chasti Kaspiyskogo moray (The influence of aeolian accumulation on the shallowing of the northern part of the Caspian Sea). *Izvestiay Central'nogo gidrometeorologicheskogo buro*, 1927, No. 7, pp. 273–275.

Baturin G.N. O soderjanii urana v osadkah Kaspiyskogo moray (On uranium content in the Caspian Sea sediments). *Atomnaya energiya*, 1966, Vol. 21, No. 4, pp. 515–520.

Baturin G.N. Geochimiya donnyh osadkov Yujnogo Kaspiay (Geochemistry of the Southern Caspian Sea bottom sediments). Geologiay morei I okeanov. Materialy XX mejdunarodnoi konferencii po morskoi geologii Vol. 3. Moscow: GEOS, 2013, pp. 288–292.

Baturin G.N., Zavialov P.O., and Fridrih Ya. Geochimiya osadkov sovremennogo basseina Aral'skogo moray (Geochemistry of sediments of the modern basin of the Aral Sea). *Okeanologiya*, 2015, Vol. 54, No. 2, pp. 280–290.

Baturin G.N., Gordeev V.V., and Lisitzin A.P. Geochimicheskie anomalii v donnyh osadkah Yujnogo Kaspiay (Geochemical anomalies in bottom sediments of the Southern Caspian Sea). *Doklady RAN*, 2016, Vol. 468, No. 1, pp. 63–70.

Brezgunov V.S. Raspredelenie tayjolyh metallov v donnyh otlojeniayh Kaspiyskogo moray (Distribution of heavy metals in bottom deposits of the Caspian Sea). *Woda: khimiay I ecologiay,* 2016, No. 6, pp. 77–82.

Bruevich S.V. Izmeneniay v haractere osadkoobrazovaniay v Kaspiyskom more v istoricheskoe vremya (Variations in the character of sediment formation in the Caspian Sea in hystorical time). *Doklady AN SSSR*, 1946, Vol. 52, No. 8, pp. 701–704.

Bruevich S.V. and Gudkov M.P. Atmosfernaya pyl' nad Kaspiyskim morem (Atmospheris dust over the Caspian Sea). *Izvestiay AN SSSR, Geografiya,* 1954, No. 4, pp. 18–28.

Dara O.M., Lein A.Yu, Kozina N.V. et al. Pervaya nahodka kutnagorita v sovremennych otlojeniayh Yujno-Kaspiyskoi vpadiny (The first find of kutnagorit in the recent deposits of the South-Caspian deep). *Doklasy RAN*, 2015, Vol. 465, No. 5, pp. 572–576.

Fedorov Yu.N., Maslov A.V., and Ronkin Yu.L. Sistematika elementov-primesei v produktah izverjeniya ryada gryazevych vulkanov Kerchensko-Tamanskoi oblasti (po dannym ISP-MS) (Systematics of elements admixtures in the products of eruption of several mud vulcanos in the Kerchensko-Taman area (on data of ICP-MS). *Litosfera*, 2011, No. 5, pp. 117–123.

Gordeev V.V. Rechnoi stok v okean i cherty ego geochimii (River input to the ocean and the features of its geochemistry). Moscow: Nauka, 1983, 160 p.

Gordeev V.V. Geochimiya systemy reka-vore (Geochemistry of the river-sea system). Moscow: I.P. Matushkina I.I., 2012, 452 p.

Gordeev V.V., Lein F.Yu., Belayev N.A., and Ivanov M.V. Raspredelenie tyajelyh metallov v prirodnoi vzvesi, nailke i donnyh osadkah na Eniseiskom profile v Karskom more (Distribution of heavy metals in natural suspension, floppy layer and bottom sediment along the Yenisey profile in the Kara Sea). *Doklady RAN*, 2014, Vol. 4456, No. 5, pp. 575–580.

Gordeev V.V., Makkaveev E.N., and Kochenkova A.I. Tyajelye metally v vode i vzvesi v ust'ayh rek i pribrejnoy zone rossiyskoi chasti Kavkazskogo poberejya Chernogo morya (Heavy metals in water and suspended matter in the river mouths and in coastal zone of the Russian part of the Caucasus coast of the Black Sea). *Woda: khimiya i ecologiya*, 2015, No. 11(90), pp. 13–37.

Gordeev V.V. and Lisitzin A.P. Geochimiya poverhnostnogo sloya donnyh osadkov Belogo moray (Geochemistry of the surface layer of bottom sediments of the White Sea) // Sistema Belogo morya. Tom IV. Processy osadkoobrazovaniya, geologiya i istoriya. Moscow: Nauchnyi Mir, 2017, pp. 577–643.

Grigoriev N.A. Srednee soderjanie khimicheskih elementov v gornyh porodah slagayushih verhnyuu chast kontinental'noi kory (Average content of chemical elements in mountain rocks of the surface part of the continental crust). *Geochimiya,* 2003, No. 7, pp. 785–792.

Grigoriev V.A., Struchkov V.N., Petrov A. Yu., and Starikova A.A. Novye dannye o sovremennyh skorostyah sedimentacii v Kaspiyskom more (New data on modern rates of sedimentation in the Caspian Sea). Geologiya morei i okeanov. Materialy XX mejdunarodnoi konferencii (Shkoly) po morskoi geologii, Vol. 3, Moscow: GEOS, 2013, pp. 308–311.

Ivanov M.V., Savvichev A.S., Klyvitkin A.A. et al. Vozobnovlenie serovodorodnogo zarajeniya vodnoi tolshi glubokovodnyh vpadin Kaspiyskogo morya (The renewal of hydrogen sulphide contamination of water column in deep water depressions in the Caspian Sea). *Doklady RAN,* 2013, Vol. 453, No. 1, pp. 76–81.

Kholodov V.N., Khrustalev Yu.P., Lubchenko I.Yu. et al. Kaspiyskoe more: problemy sedimentogeneza (Caspian Sea: the problems of sedimentogenesis). Eds: V.N. Kholodov and N.A. Lisitzina, Moscow: Nauka, 1989, 184 p.

Khrustalev Yu.P. Zakonomernosti osadkonakopleniya v Severnom Kaspii (The regularities of sediment accumulation in the Northern Caspian Sea). Rostov/Don: RGU, 1978, 206 p.

Khrustalev Yu.P. Zakonomernosti osadkonakopleniya vo vnutrikontinental'nyh moryah aridnoi zony (The regularities of sediment accumulation in the internal continental seas of arid zone). Leningrad: Nauka, 1989, 201 p.

Klenova M.V. Geologia morya (Geology of sea). Moscow: Gosudarstvennoe uchebno-pedag. izdat., 1948, 495 p.

Klyvitkin A.A., Ambrosimov A.K., Kravchishina M.D. et al., Kompleksnye issledovaniya sistemy Kaspiyskogo morya vo 2-m reise NIS "Nikifor Shurekov" (The complex researches of the Caspian Sea system in the 2-nd cruise of R/V "Nikifor Shurekov"). *Ocenologiya*, 2015, Vol. 55, No. 2, pp. 344–347.

Kozina N.V. Mineral'nyi sostav donnyh otlojeniy i osobennosti sovremennogo osadkonakopleniya v Kaspiyskom more (Mineralogical composition of bottom deposits and the regularities of modern sediment accumulation in the Caspian Sea). Dissertaciya kandidata geol. – mineral nauk, Moscow: IO RAN, 2015, 245 p.

Lebedev L.I., Maev T.G., Bordovskiy O.K., and Kulakova L.S. Osadki Kaspiyskogo morya (The sediments of the Caspian Sea). Mosscow: Nauka, 1973, 118 p.

Leroy S.A., Marret F., Gibbert E et al. River inflow and salinity change in the Caspian Sea during the last 5500 years. *Quaternary Science Reviews*, 2007, Vol. 26, pp. 2259–3383.

Lisitzin A.P. Marginal'nyi fil'tr okeanov (Marginal filter of oceans). *Okeanologiya*, 1994, Vol. 34, No. 5, pp. 735–747.

Lukashin V.N. and Novigatskiy A.N. O chimicheskom sostave aerozoley v privodnom sloe atmosfery Srednego Kaspiya zimoy i osen'yu 2005 g (On chemical composition of aerosols in near water layer of atmosphere of the Middle Caspian Sea at winter and autumn of 2005). *Oceanologiya*, 2013, Vol. 53, No. 5, pp. 813–824.

Lukashin V.N., Lisitzin A.P., Novigatskiy A.N. et al. O vertikal'nyh potokah veshestva v Kaspiyskom more (On vertical fluxes of substances in the Caspian Sea). *Oceanologiya*, 2014, Vol. 54, No. 2, pp. 216–225.

Lukashin V.N., Kravchishina M.D., Klyvitkin A.A., Kozina N.V., Novigatskiy A.N., and Politova N.V. Vzveshennoe veshestvo (The suspended matter). Sistema Kaspiyskogo morya. Moscow: Nauchnyi Mir, 2016, pp. 213–302.

Maslov A.V., Kozina N.V., Klyvitkin A.A., Novigatskiy A.N., Filippov A.S., Shevchenko V.P., and Podkovyrov V.N. O voznojnom vliyanii gryazevogo vulkanizma na sovremennye donnye osadki Srednego i Yuznogo Kaspiya (The possible impact of mud volcanism on the modern bottom sediments of the Middle and Southern Caspian Sea). Geologia morei and okeanov. Materialy XXI Mejdunarodnoi nauchnoi konferencii (Shkoly) po morskoi geologii, Moscow: GEOS, Vol. 3, 2015, pp. 332–336 (a).

Maslov A.V., Kozina N.V., Klyvitkin A.A., Novigatskiy A.N., Filippov A.S., and Shevchenko V.P. Raspredelenie redox-chuvstvitel'nyh elementov v sovremennyh donnyh osadkah Kaspiya (Distribution of redox-sensitive elements in modern bottom sediments of the Caspian Sea). Ibid, pp. 337–341 (b).

Maslov A.V., Kozina N.V., Klyvitkin A.A., Novigatskiy A.N., Filippov A.S., Kovach V.P., Shevchenko V.P., and Ronkin Yu.L. Raspredelenie redkozemel'nyh elementov i sistematica $^{87}Sr/^{86}Sr$ v sovremennyh donnyh osadkax Kaspiyskogo morya (Distribution of REE and systematics

of $^{87}Sr/^{86}Sr$ in modern bottom sediments of the Caspian Sea). *Doklady RAN*, 2014, Vol. 459, No. 2, pp. 203–207.

Maslov A.V., Kozina N.V., Klyvitkin A.A., Novigatskiy A.N., Filippov A.S., and Shevchenko V.P. Raspredelenie rayda redkih i rasseyannyh elementov v sovremennyh donnyh osadkah Kaspiyskogo morya (Distribution of some trace elements in modern bottom sediments of the Caspian Sea). *Okeanologiya*, 2016, Vol. 56, No. 4, pp. 605–617.

Mikhailov V.N. Ust'ya rek Rossii i sopredel'nyh stran: proshloe, nastoyashee, budushee (The USSR river mouthes and of the neighboring countries: past, present, future). Mosscow: GEOS, 1997, 413 p.

Pol'kin V.V., Kabanov F.N., Panchenko M.V. et al. Rezul'taty issledovaniy harakteristik aerozolay v akvatorii Kaspiyskogo morya v 29-m reise NIS "Rift" (The results of investigations of aerosol characteristics in the Caspian Sea aquatoria during the 29-th cruise of R/V "Rift"). *Optika atmosfery i okeana*, 2009, Vol. 22, No. 9, pp. 832–837.

Savenko A.V., Demidenko N.V., and Pokrovskiy O.S. Khimicheskaya transformaciya stoka rastvorennyh veshestv v ust'evyh oblastyah Onegi I Mezeni (Chemical transformation of the discharge of dissolved substances in the mouth's Areas of the Onega and Mezen rivers). *Geochimiya*, 2016, No. 5, pp. 447–456.

Savenko V.S. Khimicheskiy sostav vzveshennyh nanosov rek Mira (Chemical composition of the river sediments of the World). Moscow: GEOS, 2006, 175 p.

Sapojnikov V.V. and Katunin D.N. Kompleksnye issledovaniay ekosistemy Yujnogo Kaspiya (po itogam sezonnoi s'emky na NIS "Gilyan" rossiisko-iranskoi ekspedicii, avgust-sentyabr' 1994 – fevral' 1996 (The complex researches of the Southern Caspian Sea ecosystem (on the results of seasonal works on the R/V "Gylian" of the Russian-Iranium expedition, August-September 1994 – February 1996). *Okeanologya*, 1997, Vol. 37, No. 1, pp. 152–154.

Sistema Kaspiyskogo morya (The Caspian Sea System). A.P. Lisitzini, I.A. Nemirovskaya – red. Moscow: Nauchnyi Mir, 2016, 480 p.

Shnuykov E.E. and Netrebskaya E.Ya. Glubinnoe geologicheskoe stroenie gryazevyh vulkanov Chernogomorya (The deep geological structure of the mud volcanos of the Black Sea). Geologiya I poleznye iskopaemye Mirovogo Okeana, 2014, No. 2, pp. 66–79.

Strakhov N.M. Osnovnye cherty pitaniya sovremennyh vnutri kontinental'nyh vodoemov osadochnym materialom (The main features of the modern inside of continents water bodies by sedimentary material). Obrazovanie osadkov v sovremennyh vodoemah. Moscow: AN SSSR, 1954, pp. 35–80.