

Съдържание на тежки метали в кватернерната молюскова фауна от Южнобългарския шелф

Емануил Кожухаров, Владимир Шопов

Геологически институт, БАН, 1113 София

E. Kozhukharov, V. Shopov — *Contents of heavy metals in the Quaternary molluscan fauna from the Southbulgarian shelf.* Molluscs form the larger part of shelf fauna and play an important role in the deposition of calcium. The purpose of this study was to define the role of molluscan shells as concentrators of heavy metals (Co, Ni, Cu, Zn and Pb). The material was collected from profiles and stations located mainly in the internal part of the southern shelf. The taxonomic composition includes Holocene and some Pleistocene species. In order to eliminate the influence of terrigenous material and of iron-manganese crusts on the shells, the samples were treated by ultrasounding and selective solvents. The concentrations of heavy metals in the shells are low. There are no significant differences between the species and between specimens from different facial and geographic regions. The studied elements were incorporated in the shells with limitations due to crystallo-chemical barriers. For this reason the specific content of heavy metals may be considered as a product of chemical processes and is not related to selective behaviour of the different molluscan species.

Увод

Молюските населяват шелфовата зона на морето, където по биомаса и плътност съставляват по-голямата от обитаващата там бентосна фауна. Те играят голяма роля в процесите на утайконатрупване, като утаяват част от суспендираните частици и разтворените вещества от водата. Огромна е ролята на молюските в извличането и концентрирането на калция. В основата на процеса е преходът на Са бикарбонат от водата в кръвта на молюските и оттам в неразтворим CaCO_3 , който изгражда черупките им.

Обикновено се изучава химическият състав на мекото тяло на молюските, най-често във връзка с изследване на замърсяването на водата (Монин и Лисицын, отв. ред, 1983), като е известно силно концентриране на тежки метали — Cu, Zn, Ni, V, Mo, Cr и др. Микрохимичният състав на черупките рядко е бил обект на изследване, при което обикновено не се установяват ясни закономерности. Tsvetkova-Goleva & Shopov (1980) съобщават за високи съдържания на метали в черупките на молюски от пясъчните седименти на Южнобългарския шелф.

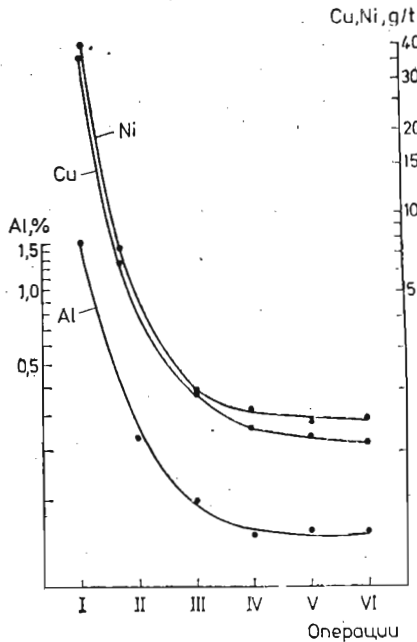
Известните факти за концентрацията на тежки метали в тялото на молюските бяха предпоставка за изследване на техните черупки с евентуално стратиграфско значение на резултатите, което бе и целта на настоящата работа.

Видовата и възрастовата принадлежност на молюсковите таксони бяха определени от В. Шопов, а геохимичната част бе разработена от Е. Кожухаров.

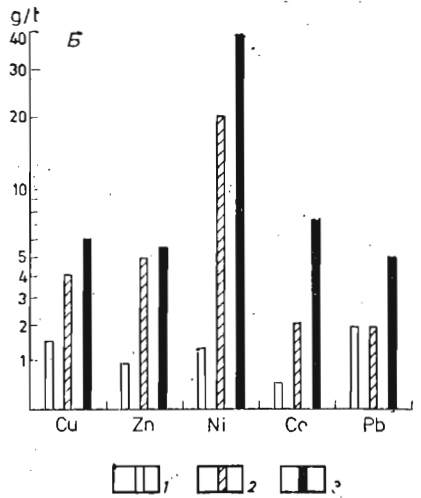
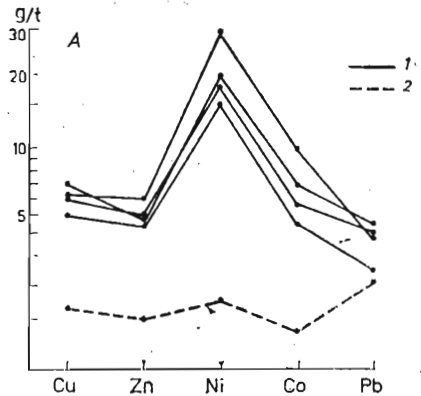
Материал и методика

Материалът за изследване бе събран от профили и станции, намиращи се предимно в прибрежната част на южния шелф — заливите Несебърски, Поморийски, Бургаски, областта между Созопол и Маслен нос и срещу Мичурин.

По видов състав, хроностратиграфска позиция и бройка проби изследваният молусков материал е представен, както следва: *Micromelania caspia lincta* Mil. — новочерноморски подетаж (1 проба); *Chlamys glabra pontica* (B. D. D.) — новочерноморски подетаж (2 пр.); *Ostrea edulis taurica* Siem. — новочерноморски подетаж (8 пр.); *Modiolus adriaticus* L m k. — новочерноморски подетаж (1 пр.); *Modiolus phaseolinus* Phil. — новочерноморски подетаж (1 пр.); *Mytilus galloprovincialis* L m k. — древночерноморски подетаж (8 пр.); *Cardium edule lamarcki* Reeve — древночерноморски подетаж (7 пр.); *Didacna pleistopleura* (David.) — чаудински регионален етаж (преотложен, 1 пр.); *Chione gallina corrugatulata* Siem. — древночер-



Фиг. 1. Криви на съдържанията на мед, никел и алуминий в пробите след различни етапи (операции) на подготовка на пробите



Фиг. 2. Разпределение на мед, цинк, никел, кобалт и олово в черупки на бивалвии: А *Mytilus galloprovincialis*: 1 — черупки с налепи от железоманганови хидроксида; 2 — черупки след отстраняване на налепите. Б. *Dreissena distincta*: 1 — черупки без хидроксидни налепи; 2 — черупки с железни хидроксида; 3 — черупки с железни и манганови хидроксида

номорски подетаж (3 пр.); *Pahia rugata rugata* (B. D. D.) — древночерноморски подетаж (2 пр.); *Spisula subtruncata triangula* (Ren.) — новочерноморски подетаж (1 пр.);

Dreissena rostriformis distincta A n d r u s. — горен новоевксински регионален под-етаж (преотложен, 6 пр.); *Dreissena rostriformis tschoudae* A n d r u s. — чаудински регионален етаж (преотложен, 1 пр.); *Dreissena rostriformis abchastica* N e v e s s k. — чаудински регионален етаж (преотложен, 1 пр.).

За определяне съдържанието на тежки метали бе използван методът на атомно-емисионна спектрофотометрия с индуктивно свързана плазма (AES-ICP), който се отличава с висока чувствителност и точност. Чрез този метод бяха определени Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Cd и Bi, като поради ниското им съдържание изходното тегло на пробите за анализа бе увеличено на порядък. Анализите са извършени в Геолошко предприятие за лабораторни изследвания — София, анализик С. Атанасов. Материалът бе промиван и определян видово и възрастово. Бе отбелязано, че въпреки обилното промиване често остават слепени пелитови и алевроитови частици, което довежда до замърсяване на изходните проби. Поради това след промиване на материала черупките бяха обработвани с ултразвук. С цел изясняване на необходимата степен на подготовка бе извършен следният опит. Проба от *Dreissena distincta* подложихме петкратно на едноминутно обработване с ултразвук, като след всяка операция беше определяно съдържанието на тежки метали в черупките и алуминий за контрол на теригения материал. Резултатите от опита са показани на фиг. 1, където I операция е промиване с вода, а операциите II—VI са едноминутно прозвучаване с ултразвук. Фигурата илюстрира силното повишаване на концентрациите на тежки метали поради примеси от теригенен материал (операция I). По конфигурацията на кривите се установява, че двукратно прозвучаване на черупките след обилното им промиване е достатъчно за постигане на чистота на изходния материал. По този начин преди стриването бяха обработени всички черупки.

В хода на изследването бе установено, че резултатите се влияят и от минимални количества на Fe-Mn налепи. С цел елиминиране на влиянието им бе определено съдържанието на метали в брутни проби и след обработката им с разтвор на хидроксиламин хидрохлорид, който се счита за разтворител на Fe-Mn оксиди и хидроксици (C h e s t e r & H u g h e s, 1967). Фигура 2 (А и Б) илюстрира резултатите от това сравнение. На фиг. 2А е показано разпределението на метали в черупките на *Mytilus galloprovincialis* с налепи и пигментации и след отстраняването им, където съдържанието на метали се уеднаквява в четирите проби. На фиг. 2 Б са представени резултатите за *Dreissena distincta*. Направеният опит доказва силното влияние на налепите от Fe-Mn оксиди и хидроксици върху концентрацията на изследваните метали (най-силно за Ni и най-слабо за Pb). Това наложи обработка на всички проби с посочения по-горе разтвор.

Резултати

След тази дълга механична и химична подготовка на пробите, наложила се с цел коректно изследване, бе определено съдържанието на тежки метали в обработените проби. Концентрациите на Cd и Bi във всички проби са под чувствителността на метода — съответно 0,3 и 5 g/t. Резултатите за останалите тежки метали са представени в таблица 1, където стойностите са изведени по данните от 43 проби.

Не бяха установени значими различия в съдържанието на тежки метали в черупките на различните моллюскове видове. Често най-високите и най-ниските концентрации на даден метал бяха установени в черупките на един и същ вид. Това бе наблюдавано за Cu и Co в черупките на *Chione gallina corrugata*, а за Ni в черупките на *Dreissena rostriformis distincta*. Липсва ясно различие в съдържанието на тежки метали в черупки от различни географски райони, като вероятно установените ниски концентрации са общо явление за Южнобългарския шелф. Очевидно моллюсковите раковини не са концентратори на тежки метали, като изведеният среден състав е до голяма степен представителен за черупчестите и детритусни слоеве на кватернерните утайки. Разликата в йонните радиуси на тежките метали с този на калция е най-вероятната причина за наблюдаваните им ниски съдържания. Това показва наличие на кристалохимични

бариири при изграждането на карбонатните черупки, които се преминават само от елементите спътници на калция (например — стронций).

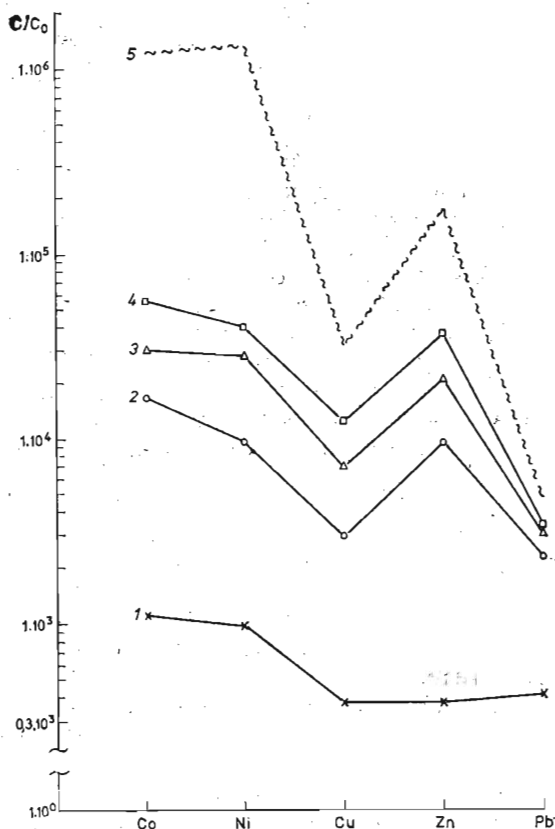
Ниските съдържания на тежки метали и липсата на видова, фащиална и географска привързаност в разпределението им определят тази група от елементи като неподходя-

Таблица 1

Съдържания на тежки метали в моллюскови черупки

Елемент	\bar{X}	$X_{\min}-X_{\max}$	S	V
Co	0,4	0,1—0,9	0,24	60
Ni	1,5	0,9—2,6	0,41	27
Cu	1,4	0,8—2,6	0,44	31
Zn	1,0	0,6—1,9	0,27	27
Pb	2,2	1,4—2,9	0,26	12

\bar{X} — средно съдържание в g/t; $X_{\min}-X_{\max}$ — минимално и максимално съдържание в g/t; S — стандартно отклонение; V — коефициент на вариация.



Фиг. 3. Криви на нормираните по морска вода съдържания на тежки метали в черупки, утайки и железоманганови наледи от Южнобългарския шелф: 1 — моллюскови черупки; 2 — детритусни утайки; 3 — карбонатно-теригенни утайки; 4 — теригенни утайки; 5 — железоманганови наледи

ща за целите на биогеохимичния анализ на фосилна фауна. Съдейки по резултатите от няколко плейстоценски вида, може да се твърди, че наблюдаваната зависимост е валидна за целия стратиграфски диапазон на кватернерната седиментогенеза в района. Сравнението на изведения от нас среден състав с този на промитите черупчести утайки от най-северните части на българския сектор на черноморския шелф показва сходство, което обуславя валидността на изводите ни и за Севернобългарския шелф. Ако поведението на тежки метали в биогенната седиментация се диктува изключително от кристалохимични фактори, както ние предполагаме, то посочените закономерности следва да са валидни за целия басейн.

Резултатите за съдържанието на тежки метали позволяват да се направи оценка на черупките като компонент на утайките. Както бе споменато, алумосиликатният материал и железните оксиди и хидроксида са много по-силни концентратори на изследваните метали, което се потвърждава и от данните ни за теригенните утайки и за оксидни налепи и конкреции от Южнобългарския шелф. По данни на В о л к о в и Ф о м и н а (1972) сулфидните минерали в черноморските утайки концентрират многократно по-силно посочените елементи. Очевидно молюсковите черупки са един от най-стерилните компоненти на шелфовите утайки и могат да бъдат означени като „разредител“ по отношение на тежките метали.

Фиг. 3. илюстрира съотношението между съдържанията на тежки метали в черупки, различни по карбонатност утайки и железно-манганови оксиди и хидроксида, нормирани по средното съдържание на елементите в кислородната зона на Черно море по данни на С к о п и н ц е в (1975) и S p e n s e r & B r e w e r (1971). Прави впечатление междинното положение на концентрациите в черупките по отношение на разпределението им в морската вода и в утайките и конкреционните налепи както по отношение на абсолютните стойности (което бе описано по-горе), така и в съотношението между самите елементи. Никелът и кобалтът се разделят от медта, цинка и оловото, особеност, по която черупките приличат на утайките и конкреционните образувания. От друга страна, съотношението между медта, цинка и оловото е типично за морската вода и силно се отличава от наблюдаваното в седиментите и железно-мангановите налепи. Основната разлика идва от поведението на цинка и оловото, като за първия това се отразява с относително обедняване, а за втория с относително набогатяване спрямо съотношенията им в утайките и железно-мангановите налепи. Посочените особености отразяват поведението на тежките метали, което води до формирането на специфичен карбонатно-биогенен състав, макар че молюсковите черупки играят пренебрежимо малка роля в общия баланс на тези елементи в кватернерните утайки на българския черноморски шелф.

Изводи

Исходният материал за подобни изследвания изисква дълга предварителна механична и химична обработка на пробите. Неспазването на това изискване довежда до завишаване на порядък на резултатите.

Изследваните елементи присъствуват в ниски и почти равни концентрации във всички изследвани черупки независимо от видовия състав, фащиалните условия и географското положение, поради което групата на тежките метали е нечувствителна за биогеохимични изследвания.

Молюсковите черупки са един от най-стерилните компоненти на шелфовите утайки по отношение на концентрирането на тежки метали. Причина за това вероятно са кристалохимичните бариери, които довеждат до създаването на специфичния биогенно карбонатен състав.

В екологичен аспект ролята на моллюските е интересна. Приживе те се отличават със силна филтрационна способност, като концентрират част от металите в мекото си тяло, а друга утаяват чрез флокулиране. Трайният материален продукт от жизнената им

дейност — черупките, обаче не способствува за пречиштането на морската вода от тежки метали, тъй като не е силен утаител.

Изследването е осъществено с финансовото съдействие на Министерството на културата, науката и просветата — наука, договор № 616.

Л и т е р а т у р а

- В о л к о в, И. И., Л. С. Ф о м и н а. 1972. Роль сульфидов железа при накоплении микроэлементов в осадках Черного моря. — *Литол. и полезн. ископ.*, 2, 18—24.
- М о н и н, А. С., А. П. Л и с и ц ы н (отв. ред.). 1983. *Биогеохимия океана*. М., Наука, 367 с.
- С к о п и н ц е в, Б. А. 1975. *Формирование современного химического состава вод Черного моря*. Л., Гидрометеоиздат, 190 с.
- C h e s t e r, R., M. J. H u g h e s. 1967. A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. — *Chem. Geol.*, 2, 249-262.
- S p e n c e r, D. W., P. G. B r e w e r. 1971. Vertical advection diffusion and redox potential as controls on the distribution of manganese and other trace metals dissolved in waters of the Black Sea. — *Jour. Geophys. Research*, 76, 24, 5877-5892.
- T s v e t k o v a - G o l e v a, V., V. S h o p o v. 1980. Composition of the biodebris from sandy sediments of Bulgaria's Black Sea shelf. — *C. R. Acad. bulg. Sci.*, 33, 10, 1389—1391.

(Постъпила на 28. XII. 1988 г.)