

УДК 550.551.3

ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ СУБКОЛЛОИДНОЙ ФРАКЦИЕЙ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МАРГИНАЛЬНОГО ФИЛЬТРА ПОД ВЛИЯНИЕМ ПОВЫШЕННОГО СТОКА р. РАЗДОЛЬНОЙ (АМУРСКИЙ ЗАЛИВ, ЯПОНСКОЕ МОРЕ)

© 2020 г. Д. М. Поляков¹, *, Н. В. Зарубина¹¹Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Владивосток, Россия

*e-mail: dmpol@poi.dvo.ru

Поступила в редакцию 24.10.2017 г.

После доработки 18.10.2019 г.

Принята к публикации 16.12.2019 г.

Выявлено распределение содержания макро- (Si, Al, Fe, Mn), микроэлементов (Ga, V, W, Th, Mo, U, Be, Y, Cd), S_{org} и глинистых минералов в субколлоидной фракции донных осадков маргинального фильтра р. Раздольной (почва, речные и морские отложения). Под влиянием повышенного речного стока, как результат тайфуна, зона флокуляции, образования оксигидроксидов Fe, Mn и сорбции ионов некоторых микроэлементов (U, Be, Cd, Y) продвинулась в Амурский залив. Выявлено дополнительное увеличение содержания Si в отложениях залива связанное с биогенным накоплением, что привело к разбавлению терригенных алюмосиликатов и уменьшению содержания микроэлементов в морских осадках. Показано увеличение содержания по сравнению с речными отложениями Y на 22, Cd – на 80, U – на 110 и Mo – на 1140% в осадках станций, расположенных вблизи б. Золотой Рог, которое связано с влиянием загрязненных грунтов “старого дампинга”.

Ключевые слова: Японское море, маргинальный фильтр, макро- и микроэлементы, донные отложения, почвы

DOI: 10.31857/S0030157420030090

На границе реки и моря формируется биохимический барьер, названный маргинальным фильтром [13], где происходит слияние пресных речных и соленых морских вод, их взаимное разбавление, физико-химическое взаимодействие (флокуляция, сорбция, образование оксигидроксидов Fe и Mn) и бурное развитие биологических процессов (морского планктона и зоопланктона). Химический состав осадков маргинального фильтра формируется в результате выветривания пород, смыва почвы, процессов протекающих в зоне смешения вод и влияния биоты, поэтому наилучшим образом может быть изучен на примере субколлоидной фракции, как наиболее реакционноспособной.

Вопрос о степени подвижности и миграционной способности микроэлементов Ga, Th, W, U, Y, Be и др. не может быть полностью решен без изучения их геохимии в природных водах и донных отложениях (ДО), представляющих важную среду миграции элементов в зоне гипергенеза.

Цель работы состояла в изучении динамики содержания макро- и микроэлементов в субколлоидной фракции ДО маргинального фильтра

р. Раздольной, обусловленной биогеохимическими процессами под влиянием повышенного речного стока.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Почву и донные осадки (ДО) отобрали на разрезе р. Раздольная – Амурский залив в июле 2015 г. через 10 дней после прохождения тайфуна “Чан–Хом”, в результате которого за короткий промежуток времени выпало до 67 мм осадков (рис. 1). На схеме порядковые номера речных станций (Р) и почвы (П) совпадают (ст. Р1–П1 и т.д.), но станции отбора почвы не отмечены, чтобы не загромождать рисунок. Почва отобрана ручным способом в 5–7 м от берега, а ДО – с помощью дночерпателя из верхнего слоя (1–2 см) осадка. Пробы упаковывали в полиэтиленовую тару и помещали на хранение в холодильник до момента обработки.

Соленость измеряли солемером Guildline Autosal, модель 8400В, калибровку которого провели с помощью стандартной морской воды

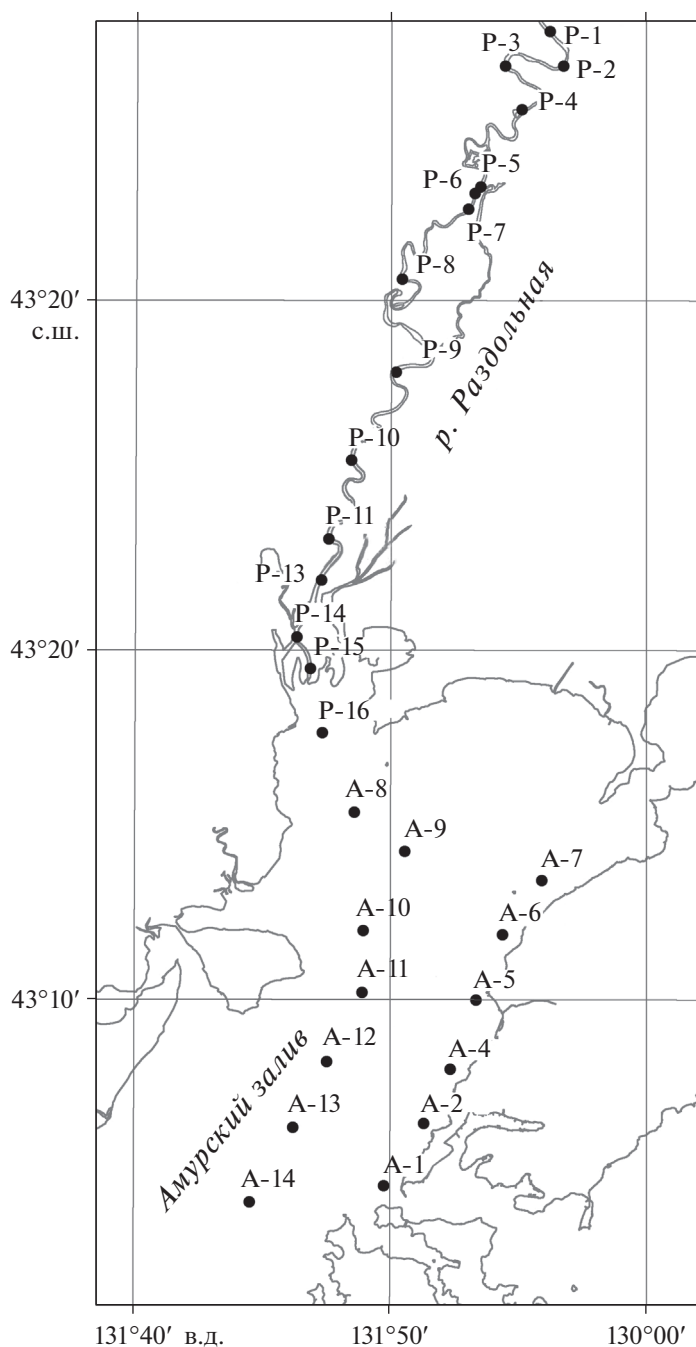


Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб ДО на разрезе р. Раздольная—Амурский залив.

IASPO (соленость 34.992‰). Каждую пробу воды параллельно измеряли 2–3 раза. Точность определения, в соответствии с паспортными данными прибора, составила $\pm 0.002\%$.

Методом водно-механического анализа [21] с использованием дистиллированной воды выделили субколлоидную (< 0.001 мм) фракцию осадков.

Минеральный состав субколлоидной фракции ДО исследовали на дифрактометре “Дрон-2.0” с $\text{CuK}\alpha$ (трубка с медным анодом и характеристиче-

ским излучением меди) по методике, описанной в [24].

Определение содержания органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$) проводили согласно ранее описанной методике [23].

Химическая методика пробоподготовки ДО взята из [26].

Содержание элементов (Si, Fe, Mn, U, Y, Be, Cd, V, Th, Mo, Ga, W, Nb, Ta) определили методом

масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (“Agilent 7500 – Agilent Technologies”, США). Обработку масс-спектров и расчеты содержания элементов в образцах проводили, используя программное обеспечение масс-спектрометра ChemStation (G1834B). Правильность определения концентрации элементов подтверждена результатами анализа стандартного образца Геологической службы США MAG-1 (глинистый ил из зал. Мэн). Стандартное отклонение для исследованных элементов составило $\pm(3-8)\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для удобства и сравнения полученных результатов создали некую последовательность станций: почвы (П1–П15, $n = 15$), осадков реки (Р1–Р16, $n = 15$, нет данных по ст. Р12) и ДО Амурского залива (А1–А14, $n = 13$, нет данных по ст. А3) (рис. 1). Данные по содержанию макро- и микроэлементов в отложениях на станциях представлены в табл. 1.

Минеральный состав осадков

Субколлоидная фракция почвы, речных и морских ДО сформирована в основном гидрослюдами (ГС), смектитами (СМ) и хлоритом (ХЛ), среднее количество которых представлено в табл. 2 и согласуется с ранее полученными результатами [24].

Основным глинистым минералом, входящим в состав субколлоидной фракции почвы, речных и морских ДО, являются гидрослюды, в состав которых могут входить различные микроэлементы (Be, Mo, W, U, Th, V, Y, Cd и др.).

Почва (станции П1–П15)

Для удобства построения графиков содержания элементов представили в виде отношения C_i/C_p , где C_i содержание элемента в осадках i станции и C_p среднее содержание элемента в речных (станции Р1–Р7) ДО, что позволило выявить динамику накопления различных элементов в ДО на разрезе река–море.

Высокое среднее содержание Fe (7.5), Mn (0.05) и $C_{орг}$ (3.8%) в почве (станции П6–П11) может характеризовать болотистые почвы [7], при этом среднее содержание Fe и Mn в почве меньше (табл. 1, 2). Этим же почвам (станции П6–П11) присуще более высокое среднее содержание Y (18.62), Be (1.51), V (139.6 мкг/г) по сравнению со средним содержанием в ДО реки (станции Р1–Р7), что может являться результатом сорбции на оксигидроксидах Fe и Mn (табл. 2).

Среднее содержание Si в почве 21.5 мас. % меньше по сравнению со средним содержанием

22.8 мас. % в ДО реки (табл. 2), что связано с большим количеством СМ в речных ДО [24].

Содержание $C_{орг}$ в почве (3.8%) больше по сравнению с речными (2.9%) отложениями (табл. 2). Зависимости между накоплением исследованных микроэлементов и $C_{орг}$ в составе почвы не обнаружено. Можно предположить, что растения при жизни, если и накапливают исследованные микроэлементы, то в незначительном количестве.

Речные отложения (станции Р1–Р7)

Этим ДО свойственно наименьшее содержание Fe (6.3%), $C_{орг}$ (2.9%) при среднем содержании Mn 0.031%, которое на 7, 7 и 3% соответственно меньше по сравнению со средним содержанием в ДО станций Р1–Р16 (табл. 2).

Диапазон величины C_i/C_p для элементов в речных ДО (станции Р1–Р7) от 0.75 до 1.12, кроме Y – 1.27 (станции Р1 и Р2).

Отложения зоны смешения (станции Р8–А6)

Повышенное содержание Al (11.5–11.3%) по сравнению со средним содержанием в почве (10.9%) свойственно основной массе речных (кроме ст. Р2) и части морских ДО (например, ст. А8 – 11.9%), которые при этом характеризуются малым средним содержанием $C_{орг}$ (2.7%, станции Р1–Р16) по сравнению со средним (3.8%) содержанием в почве. Подобное распределение Al и $C_{орг}$ в ДО реки является результатом формирования органоминеральных флокулов в составе речной взвеси с последующей их седиментацией (рис. 3, табл. 1, 2).

Микроэлементы в процессе гипергенеза переносятся, в основном, во взвешенной форме и в незначительном количестве в растворе [9, 16, 25]. Уран в различных реках мира представлен несколькими формами: растворенной (в пределах 10^{-8} – 10^{-5} г/л) благодаря окислению и образованию подвижных комплексных ионов UO_2^{2+} [10] и взвешенной (в пределах $(0.8-2.5) \times 10^{-4\%}$) [4].

Среднее содержание V и W в субколлоидной фракции рек Днепр, Дунай, Кубань, Риони, Чорух составило 0.0118 и 0.0074 мас. %. Содержание V в растворе этих рек – от 0.64 до 2.10 мкг/г. Часть V переходит в раствор благодаря окислению и образованию подвижных комплексных ионов VO_4^{3-} [27]. Во взвеси мигрирует от 80.4 до 97.8%, а в растворе от 2.0 до 19.6% от общего содержания V [15].

Содержание Be в подземных водах Кольско-го п-ва от 0.0001 до 0.0005 мг/л [11].

Содержание Cd в осадках Амурского залива равно 6.3 мкг/г [2], а в растворе нижнего течения р. Раздольная – 0.011 мкг/л [3].

Таблица 1. Содержание макро-, микроэлементов и $C_{орг}$ в субколлоидной фракции осадков на разрезе р. Раздольная–Амурский залив

Станции	Содержание макро- (%), микроэлементов (мкг/г), $C_{орг}$, (%)															
	Si %	Fe %	Mn %	Ga	W	Mo	Nb	Ta	Y	U	Th	Be	Cd	V	Al %	$C_{орг}$ %
П1	23.0	5.7	0.025	27.1	5.5	2.3	16.7	0.93	12.2	2.1	18.7	1.44	0.20	113.9	11.5	
П2	23.6	6.1	0.047	23.5	1.9	2.6	14.9	0.80	12.2	1.8	13.9	1.60	0.22	115.3	9.9	
П3	22.3	7.7	0.051	26.4	2.1	2.0	17.9	0.92	12.9	1.7	15.3	1.46	0.19	140.5	10.5	4.0
П4	21.6	6.8	0.037	26.6	3.4	1.9	15.4	0.86	12.4	1.9	16.3	1.42	0.15	124.8	10.9	3.9
П5	21.6	7.3	0.044	27.4	3.0	1.6	15.3	0.84	17.6	2.3	16.8	1.59	0.18	136.1	11.4	3.0
П6	20.8	7.7	0.045	26.3	3.2	1.8	15.1	0.82	19.5	2.3	16.1	1.61	0.17	147.2	10.9	4.0
П7	21.4	7.2	0.039	26.5	2.3	1.5	14.7	0.82	17.2	2.1	14.9	1.47	0.17	130.1	11.0	3.7
П8	21.6	8.5	0.062	26.6	2.5	1.7	15.4	0.84	20.0	2.1	16.1	1.49	0.18	156.2	11.3	2.8
П9	21.4	7.5	0.048	27.0	2.7	1.6	15.1	0.85	19.1	2.2	15.8	1.62	0.17	148.1	10.8	3.4
П10	21.5	7.5	0.049	25.1	2.0	1.9	14.7	0.84	17.7	1.9	14.6	1.53	0.17	137.2	10.5	4.2
П11	20.8	8.3	0.067	24.4	1.7	1.8	15.4	0.82	20.0	1.7	11.8	1.44	0.19	143.8	10.4	4.5
П12	21.2	6.2	0.033	25.7	2.1	1.8	14.9	0.82	17.7	1.9	13.2	1.52	0.15	121.9	–	4.2
П13	21.0	6.9	0.046	26.1	2.0	1.9	15.6	0.83	16.3	2.0	13.7	1.47	0.17	137.1	10.8	4.4
П14	21.1	6.9	0.046	26.2	2.1	2.0	15.8	0.85	21.2	2.2	11.1	1.60	0.18	132.5	10.6	3.7
П15	20.6	7.5	0.029	27.3	1.9	2.2	15.3	0.84	32.4	2.4	13.1	1.71	0.14	140.3	11.4	3.2
Р1	22.7	6.2	0.033	27.1	2.9	2.2	15.3	0.85	18.0	2.3	16.9	1.41	0.17	113.1	11.6	3.2
Р2	23.5	5.3	0.024	25.2	3.0	2.3	16.1	0.86	18.0	1.9	17.3	1.20	0.18	110.1	10.8	–
Р3	21.9	7.5	0.042	28.2	3.5	1.5	15.5	0.90	11.9	2.2	20.1	1.43	0.19	133.3	11.5	2.9
Р4	23.1	5.9	0.025	28.7	3.7	3.0	17.5	0.99	12.1	2.4	20.9	1.54	0.15	111.1	11.6	–
Р5	22.1	7.4	0.043	28.1	2.8	1.9	15.6	0.89	12.0	2.4	20.4	1.51	0.20	139.1	11.7	2.7
Р6	23.3	6.0	0.024	28.8	3.3	2.2	17.2	0.93	13.7	2.5	20.7	1.48	0.17	116.3	11.7	–
Р7	22.7	5.8	0.024	27.1	3.5	1.8	17.2	0.94	13.3	2.3	21.3	1.47	0.16	111.5	11.6	–
Р8	23.0	7.4	0.032	27.5	3.1	2.1	15.6	0.87	11.3	2.8	21.0	1.65	0.18	127.7	11.4	2.6
Р9	22.3	7.4	0.035	28.2	3.5	1.5	16.2	0.89	18.1	2.9	23.2	1.67	0.15	132.9	11.5	2.7
Р10	22.8	7.3	0.035	27.6	3.1	1.7	15.3	0.83	23.9	3.2	21.8	1.66	0.13	128.7	11.5	2.5
Р11	22.6	6.8	0.024	27.4	2.9	1.7	15.8	0.88	15.0	2.8	21.7	1.44	0.15	111.5	11.3	3.0
Р13	22.0	7.3	0.032	28.3	3.8	1.4	15.7	0.91	32.5	4.7	24.1	1.85	0.17	124.7	11.7	2.6
Р14	21.9	7.4	0.041	28.0	3.4	1.5	15.7	0.90	37.6	4.9	23.8	2.19	0.29	123.7	11.5	2.6
Р15	22.5	6.9	0.035	27.7	3.2	1.6	15.5	0.88	32.2	4.2	23.2	1.83	0.20	116.2	11.5	2.6
Р16	22.3	7.7	0.030	27.3	3.2	2.1	15.8	0.89	34.2	3.6	23.7	1.73	0.18	131.5	11.4	2.6

Таблица 1. Окончание

Станции	Содержание макро- (%), микроэлементов (мкг/г), $C_{орг}$, (%)															
	Si %	Fe %	Mn %	Ga	W	Mo	Nb	Ta	Y	U	Th	Be	Cd	V	Al %	$C_{орг}$ %
A8	22.4	6.9	0.028	26.5	2.6	4.3	14.8	0.84	25.7	5.0	23.4	1.63	0.20	119.0	11.9	2.6.
A9	23.3	6.2	0.022	25.5	2.5	6.0	14.2	0.79	23.7	4.3	21.6	1.37	0.14	108.7	11.4	3.0
A7	22.6	6.9	0.024	29.6	2.2	5.7	15.5	0.92	29.8	5.5	23.9	1.98	0.20	137.3	11.9	2.6
A6	22.7	6.4	0.022	27.5	2.1	8.0	15.9	0.86	19.0	4.6	21.6	1.65	0.17	114.6	11.5	2.7
A5	22.1	6.1	0.024	26.3	2.0	6.8	14.7	0.81	21.7	4.3	18.7	1.55	0.20	113.2	11.2	3.2
A10	23.6	6.1	0.021	25.2	2.4	9.2	14.2	0.79	14.6	3.3	20.0	1.35	0.19	109.7	10.9	3.5
A11	23.2	5.9	0.022	22.7	1.9	9.7	12.6	0.70	16.0	3.7	17.7	1.30	0.15	105.3	10.7	3.7
A12	23.1	6.2	0.022	24.2	1.9	7.6	13.7	0.74	17.5	4.0	18.8	1.39	0.17	116.6	10.9	3.6
A13	22.8	6.4	0.022	24.8	1.7	6.7	13.8	0.75	17.8	4.5	18.6	1.38	0.15	124.6	11.1	3.5
A14	22.7	6.2	0.021	22.7	1.7	5.5	13.1	0.69	14.0	3.1	16.4	1.10	0.13	111.8	10.4	4.9
A1	23.8	4.9	0.021	24.1	1.5	26.4	13.3	0.72	17.3	4.9	15.8	1.62	0.30	109.3	10.2	3.9
A2	23.8	5.6	0.021	24.5	1.8	9.6	13.8	0.75	18.3	4.0	17.0	1.50	0.23	110.9	10.2	3.8
A4	23.5	5.5	0.022	24.6	1.9	7.3	14.0	0.78	17.2	3.4	17.5	1.39	0.20	105.8	10.4	3.7

Средняя концентрация Y и Th во взвеси рек – 13.8 и 4.6 мкг/л, а в растворе 0.043 и 0.10 мкг/л [14].

Молибден – подвижный элемент, который в гипергенных условиях сравнительно легко переходит в раствор, что ведет к преобладанию растворенной формы в речных водах [19]. Среднее содержание Mo в субколлоидной фракции взвесей рек Днепр, Дунай, Кубань, Риони, Чорох составило 1.4 мкг/л, а в растворе вод этих рек – 0.10–0.53 мкг/л. Во взвеси мигрирует от 33.1 до 75.0%, а в растворе – от 25 до 66.9% от общего содержания Mo [15].

В устьевых областях рек при смешении пресных речных с солеными морскими водами до 80–90% Fe и Mn флокулируют, что обусловлено нейтрализацией заряда коллоидных частиц под воздействием значительных концентраций сильного электролита – хлористого натрия [36]. Коллоидные формы микроэлементов образуются, как правило, вследствие адсорбции их растворенных форм на коллоидных частицах оксигидроксидов Fe, Mn [18, 25], глинистых минералах, гумусовых веществах и т.д. [30, 32, 36]. Так V адсорбируется на поверхности аморфных гидроксидов Fe и Mn в количестве 1.1–23.3% [12].

Содержание Fe и Mn в ДО зоны смешения (станции P8–A6) изменяется от 6.2 до 7.4% и от

0.022 до 0.041%, что выше по сравнению со средним содержанием для ДО реки. Среднее содержание Mn одинаково. Увеличение содержания этих элементов в ДО зоны смешения связано с дополнительным формированием оксигидроксидов Fe и Mn. Выявлено повышенное содержание редких элементов (Be, Y, U, Th) по сравнению со средним содержанием в ДО станций P1–P7, что является результатом сорбции на оксигидроксидах Fe и Mn (табл. 1, рис. 2, 3). Динамика накопления исследованных элементов в ДО свидетельствует, что зона смешения пресных и соленых морских вод охватила как речную, так и северную часть морской зоны разреза. Содержание Fe и Mn в ДО станций зоны смешения в целом больше по сравнению со средним содержанием в ДО станций P1–P7 (до зоны смешения), что соответствует величине отношений для Fe 1.2–1.3 и Mn–1.2–1.7 (рис. 2) и согласуется с [22].

Увеличение речного стока в результате тайфуна способствовало активному проникновению пресной речной воды в северную часть залива и дальнейшему протеканию процессов флокуляции и формирования оксигидроксидов Fe, Mn. Повышенный речной сток не оказал влияния на ДО вдоль береговой черты г. Владивостока (станции A1–A4), в которых содержание Fe (4.9–

Таблица 2. Диапазон изменений и средние содержания макро- и микроэлементов, глинистых минералов и $C_{орг}$ в субколлоидной фракции донных отложений на разрезе река–море

Элементы	Содержание макро- (мас. %) – и микроэлементов (мкг/г), глинистых минералов и $C_{орг}$ (%)				
	почва (П1–П15) $n = 15$	река (P1–P16) $n = 15$	залив (A1–A4, A10–A14) $n = 8$	река (P1–P7) $n = 7$	зона смешения (P8–A6) $n = 12$
Ga	$\frac{23.5–27.3^*}{26.1^{**}}$	$\frac{25.2–28.8}{27.7}$	$\frac{22.2–25.2}{24.1}$	– 27.6	$\frac{25.5–29.6}{27.6}$
W	$\frac{1.74–5.51}{2.35}$	$\frac{2.8–3.8}{3.26}$	$\frac{1.50–2.41}{1.85}$	– 3.24	$\frac{2.10–3.80}{2.97}$
Mo	$\frac{1.52–2.55}{1.88}$	$\frac{1.42–3.03}{1.89}$	$\frac{6.45–26.35}{10.25}$	– 2.13	$\frac{1.40–8.00}{3.13}$
Nb	$\frac{14.72–16.73}{15.39}$	$\frac{15.34–17.54}{16.0}$	$\frac{12.57–14.18}{13.56}$	– 16.34	$\frac{14.2–16.2}{15.5}$
Ta	$\frac{0.80–0.93}{0.84}$	$\frac{0.83–0.99}{0.89}$	$\frac{0.69–0.79}{0.74}$	– 0.91	$\frac{0.79–0.92}{0.87}$
Al	$\frac{9.9–11.5}{10.8}$	$\frac{10.8–11.7}{11.5}$	$\frac{10.2–11.1}{10.6}$	– 11.5	$\frac{11.3–11.9}{11.5}$
Si	$\frac{20.6–23.6}{21.5}$	$\frac{21.9–23.5}{22.6}$	$\frac{22.7–23.8}{23.3}$	– 22.8	$\frac{21.9–23.3}{22.6}$
Y	$\frac{12.2–21.8}{18.3}$	$\frac{11.3–37.58}{20.3}$	$\frac{14.01–18.32}{16.59}$	– 14.14	$\frac{11.3–34.2}{25.3}$
U	$\frac{1.70–2.42}{2.04}$	$\frac{1.89–4.88}{3.0}$	$\frac{3.26–4.91}{3.86}$	– 2.29	$\frac{2.80–5.5}{4.00}$
Th	$\frac{11.1–18.66}{14.48}$	$\frac{16.88–24.07}{21.3}$	$\frac{15.80–20.00}{17.73}$	– 19.66	$\frac{21.0–23.9}{22.75}$
Be	$\frac{1.42–1.71}{1.54}$	$\frac{1.19–2.19}{1.60}$	$\frac{1.10–1.62}{1.38}$	– 1.43	$\frac{1.44–2.19}{1.72}$
Cd	$\frac{0.14–0.22}{0.17}$	$\frac{0.13–0.29}{0.18}$	$\frac{0.13–0.30}{0.19}$	– 0.17	$\frac{0.13–0.29}{0.18}$
V	$\frac{113.9–156.2}{136.5}$	$\frac{110.1–139.1}{122.1}$	$\frac{105.3–124.6}{111.8}$	– 119.2	$\frac{108.7–137.3}{123.0}$
Fe	$\frac{5.7–8.5}{7.3}$	$\frac{5.3–7.7}{6.8}$	$\frac{4.9–6.2}{5.9}$	– 6.3	$\frac{6.2–7.7}{7.1}$
Mn	$\frac{0.025–0.067}{0.046}$	$\frac{0.024–0.041}{0.032}$	$\frac{0.021–0.022}{0.021}$	– 0.031	$\frac{0.022–0.041}{0.030}$
$C_{орг}$	3.8	2.7	3.8	2.9	2.7
ГС	58	57	58	–	57
СМ	14	18	12	–	19
ХЛ	28	27	30	–	25

* Диапазон изменения содержания элементов.

** Среднее содержание элемента.

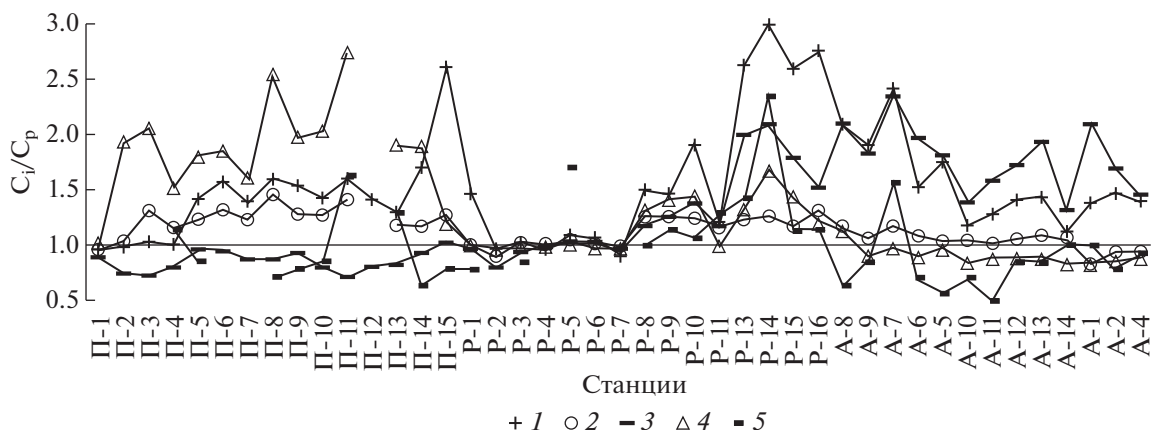


Рис. 2. Распределение содержания элементов Y (1), Fe (2), U (3), Mn (4), SM (5) в субколлоидной фракции ДО на разрезе река–море, нормализованные по отношению к среднему содержанию (C_i/C_p) элементов в речных осадках.

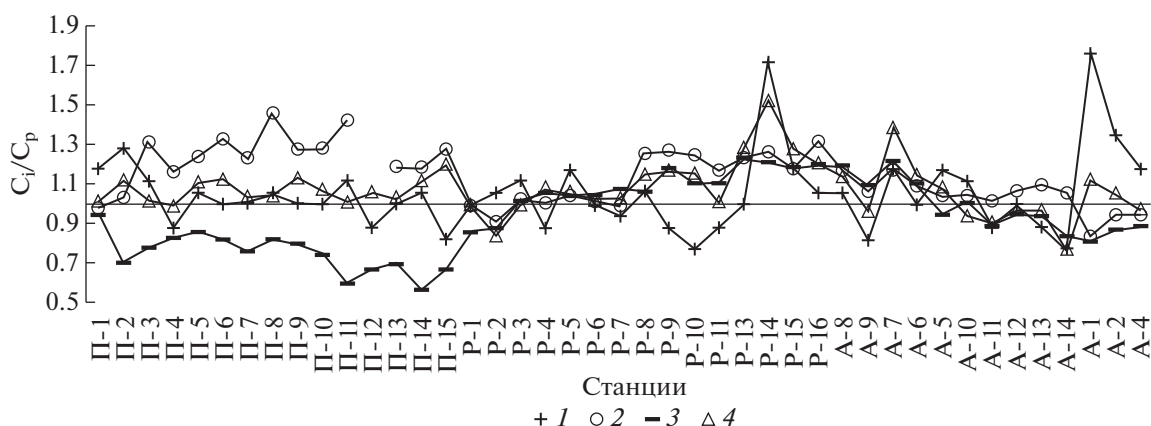


Рис. 3. Распределение содержания Cd (1), Fe (2), Th (3), Be (4) в субколлоидной фракции донных отложений на разрезе река–море, нормализованные по отношению к среднему содержанию (C_i/C_p) элементов в речных осадках.

5.6 мас. %) и Mn (0.0205–0.0216 мас. %) меньше по сравнению с речными отложениями.

В зоне смешения вод установлено как консервативное, так и неконсервативное поведение микроэлементов: так ионы V адсорбировались на оксигидроксидах Fe и Mn [27], а извлечение Ga из раствора не наблюдалось [15]. Отмечалось удаление значительных количеств растворенного U [31, 35], но и демонстрировалось его консервативное поведение [29].

В отложениях зоны смешения (станции P9, P10, P14, P16) определено содержание U (2.9, 3.2, 4.9, 3.6 мкг/г), Be (1.67, 1.66, 2.19, 1.73 мкг/г), Y (18.1, 23.9, 37.6, 34.2 мкг/г), Cd (0.15, 0.13, 0.29, 0.18 мкг/г), Fe и Mn выше (табл. 1) по сравнению со средним содержанием (U – 2.29, Be – 1.43, Y – 14.14, Cd – 0.17 мкг/г) в ДО реки (станции P1–P7), кроме содержания Cd в ДО станций P-9 и P-10. Содержание элементов в этих отложениях соот-

ветствует величине отношений: U – 1.22–2.40, Y – 0.80–2.66, Cd – 0.76–1.66, Be – 0.96–1.53 (рис. 2, 3).

Значительное увеличение содержания элементов в ДО зоны смешения вод связано с протекающими процессами сорбции их ионных форм на оксигидроксидах Fe и Mn, что способствовало увеличению содержания по сравнению с содержанием в ДО станций P1–P7 до 53 (Be), 140 (U), 166% (Y).

Гидроксид Mn(IV) обладает более сильными адсорбционными свойствами по отношению к ионам Cd^{2+} , чем гидроксид железа(III) [33]. Косвенно это подтверждается совпадением наибольшего содержания Cd (0.29 мкг/г) и Mn (0.0410%) в осадках ст. P14. Содержание Cd в отложениях этой станции по сравнению со средним содержанием в речных ДО увеличилось на 71%.

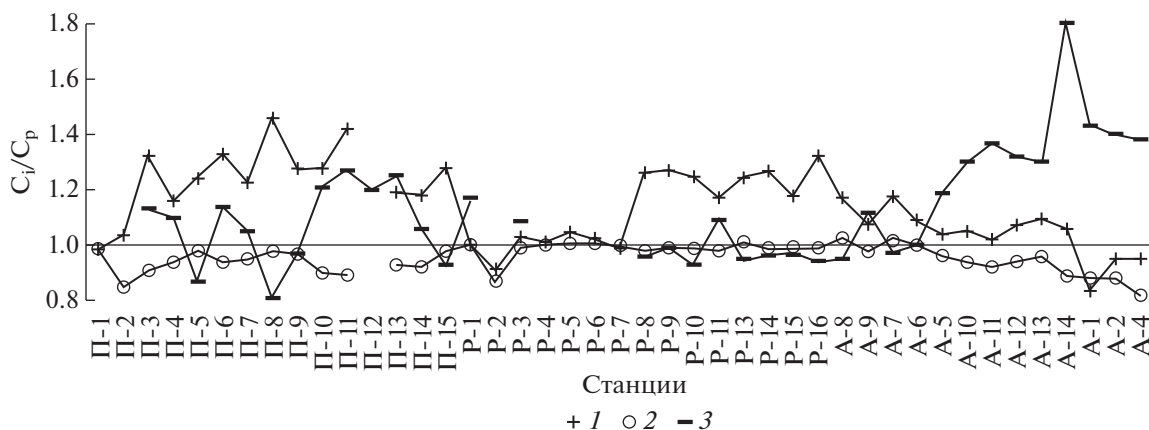


Рис. 4. Распределение содержания элементов Fe (1), Al (2), $C_{орг}$ (3) в субколлоидной фракции донных отложений на разрезе река–море, нормализованные по отношению к среднему содержанию (C_i/C_p) элементов в речных осадках.

Диапазон содержания Th в отложениях станций P8–A6 (21.0–24.1 мкг/г) выше по сравнению со средним содержанием в ДО реки на 7–124%. Величина отношения составила 1.07–2.36 (рис. 3). Увеличение содержания Th в речных осадках связано с количеством СМ (5–18%) выше среднего, что наиболее характерно для ДО ст. P14, где определено наибольшее содержание этого элемента и СМ (33%). До 80% Th сорбируется на поверхности частиц размером от 1 до 100 мкм [34]. Повышенное содержание Th и характер его накопления в ДО зоны смешения дает основание полагать, что ионы этого элемента способны дополнительно сорбироваться на СМ.

В отложениях зоны смешения определен диапазон содержания Nb (15.3–16.2 мкг/г), Ta (0.79–0.92 мкг/г), W (2.1–3.8 мкг/г) и их среднее содержание (табл. 2). Наиболее значительное содержание этих элементов выявлено в отложениях ст. P14 – Nb (15.73), Ta (0.9) и W (3.38 мкг/г). Для осадков этой станции характерно количество ХЛ (40%) выше среднего.

Принято считать, что Mo относится к числу подвижных элементов в геологических процессах, поэтому в гипергенных условиях он сравнительно легко переходит в раствор. Преобладающая форма переноса Mo в речных водах – растворенная [19]. Среднее содержание Mo в субколлоидной фракции взвесей рек Днепр, Дунай, Кубань, Риони, Чорох составило 1.4 мкг/г, а в растворе вод этих рек – 0.10–0.53 мкг/л [15].

Распределение содержания Mo в ДО отличается от других элементов на разрезе река – море. Наибольшее содержание этого элемента выявлено в ДО залива (станции A1–A4 и A10–A14) при среднем содержании 10.25 мкг/г (табл. 2).

Необходимо отметить, что содержание Mo в почве и речных ДО колеблется от 1.5 (ст. P7) до 3.0 (ст. P4), что в среднем составило 1.9 мкг/г. Mo

относится к числу биофильных элементов [5], поэтому значительное увеличение содержания в осадках зоны смешения в его морской части (в 2–4 раза по сравнению со средним содержанием в почве и речных ДО) может быть связано с прижизненным накоплением планктоном и зоопланктоном [6].

Осадки залива

Выявлено высокое содержание некоторых исследованных элементов (Mo, U, Y, Be, Cd) в осадках ст. A1 (табл. 1) по сравнению со средним содержанием в речных отложениях, для которых величина отношений C_i/C_p составила 12.4 (Mo), 2.1 (U), 1.8 (Cd), 1.2 (Y), 1.13 (Be) (рис. 2, 5), что соответствует увеличению содержания Be на 13, Y – 22, Cd – 80, U – 110 и Mo – 1140%. Эти отложения характеризуются малым содержанием Fe (4.9) и Mn (0.0205 мас. %). Осадки расположены вблизи б. Золотой Рог (порт г. Владивостока) в районе “старого дампинга” [20], куда с 1970 по 1983 г. вывозился грунт из б. Золотой Рог. В составе грунтов были определены высокие содержания тяжелых металлов, нефтяных углеводородов и золы, оставшейся после сжигания каменного угля в топках пароходов, в состав которого входили микроэлементы (Ga, Be, Mo, Y и др.) [28]. Можно полагать, что высокое содержание некоторых микроэлементов в ДО (станции A1–A5), расположенных вдоль береговой черты г. Владивостока, связано с разносом грунтов из “старого дампинга”.

Элементы, не подверженные антропогенному накоплению, характеризуются малым содержанием, так в осадках ст. A1 определено незначительное содержание W, Th, V (табл. 1). Содержание Nb и Ta в ДО залива меньше по сравнению со средним содержанием в ДО реки (табл. 2), поэтому величина отношения C_i/C_p находится в диапа-

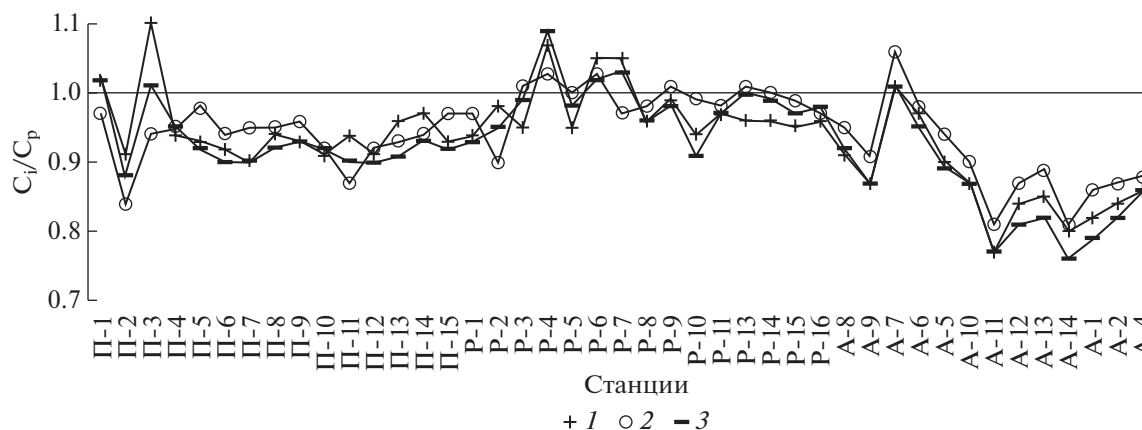


Рис. 5. Распределение содержания Nb (1), Ga (2), Ta (3) в субколлоидной фракции донных отложений на разрезе река–море, нормализованные по отношению к среднему содержанию (C_i/C_p) элементов в речных осадках.

зоне 0.42–0.54 (W), 0.81–0.94 (Th, V), 0.77–0.97 (Nb, Ta), что свидетельствует об уменьшении содержания элементов в ДО залива по сравнению с речными ДО (рис. 3, 5).

Повышенное содержание Si по сравнению со средним содержанием в ДО залива определено в отложениях станций A1–A4 и A10 (23.5–23.8 и 23.6 мас. %) (табл. 1, 2). Дополнительный привнос Si в ДО залива может быть связан с его биогенным накоплением благодаря диатомовым водорослям [8, 37], на что косвенно указывает высокое содержание $C_{орг}$, среднее содержание которого в отложениях станций A9–A12 составило 3.5, а в осадках станций A1–A4 – 3.8%. Дополнительное биогенное накопление Si в отложениях залива ведет к уменьшению содержания исследованных микроэлементов, входящих в состав алюмосиликатов.

Определено высокое содержания $C_{орг}$ (3.5–4.9%) практически во всех ДО залива (табл. 1) по сравнению со средним содержанием в речных ДО, при наибольшем содержании в ДО ст. A14 (4.9%). Содержание $C_{орг}$ в ДО залива увеличилось на 21–69% (ст. A14) по сравнению со средним содержанием для речных ДО. Содержание Mo в ДО залива (5.5–26.4 мкг/г) существенно увеличилось (158–1139%) по сравнению со средним содержанием в речных (2.13 мкг/г) ДО (табл. 1, 2), поэтому величина отношения составила 2.58–12.39. Повышенное содержание Mo в ДО залива связано с прижизненной аккумулярующей функцией этого элемента из раствора морским планктоном и зоопланктоном [1, 6] последующим отмиранием, седиментацией и биохимической переработкой в гумусовое вещество ДО [17]. Это косвенно подтверждается ранее введенной величиной $C_{п}$, которая характеризует биохимически слабо переработанную органику, наибольшая величина которой характерна для осадков залива [23]. Накопление содержания Mo и $C_{орг}$ в морских ДО связано с ан-

тропогенной составляющей, вызванной присутствием высокого содержания Mo в осадках “старого дампинга” (ст. A1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Болотистым почвам свойственно повышенное содержание микроэлементов (Y, Be, V), как результат сорбции на оксигидроксидах Fe и Mn.

Увеличение речного стока (тайфун) способствует проникновению пресных вод в северную и центральную части Амурского залива и обеспечивает расширение зоны смешения вод, протекание процессов флокуляции, образования оксигидроксидов Fe, Mn. Выявлено увеличение содержания Y, U, Be (на 166, 140, 53% соответственно) в ДО зоны смешения по сравнению со средним содержанием в ДО реки (до зоны смешения), благодаря процессам сорбции на оксигидроксидах Fe и Mn.

Выявлено накопление биогенного Si в ДО залива, которое привело к разбавлению терригенного материала и уменьшению содержания микроэлементов, входящих в состав глинистых минералов.

Определено увеличение содержания микроэлементов (Y на 22, Cd на 80, U на 110, Mo на 1140%) в ДО, непосредственно примыкающих к б. Золотой Рог, что связано с антропогенными факторами (разнос грунта со “старого дампинга”).

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках госзадания ТОИ ДВО РАН (проект № АААА-А17-117030110033-0) при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-05-02667).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аллауэй В.Х. микроэлементы в биологических системах // Физические методы анализов следов элементов. М.: Мир, 1967. 268 с.

2. *Аникиев В.В., Перепелица С.А., Шумилин Е.Н.* Оценка влияния антропогенных и природных источников на пространственное распределение тяжелых металлов в донных отложениях залива Петра Великого (Японское море) // *Геохимия*. 1993. № 9. С. 1328–1340.
3. *Аникиев В.В., Горячев Н.А., Лапин И.А. и др.* Поведение тяжелых металлов при смешении речных и морских вод. Влияние гуминовых и фульвовых кислот на миграцию Fe, Mn, Zn, Cu, Cd и Pb в эстуарии р. Раздольная – Амурский залив // *Геохимия*. 1991. № 11. С. 1642–1651.
4. *Батурин Г.Н., Коченов А.В.* Миграция урана в реках и время его пребывания в водах Мирового океана, морей и озер // *Геохимия*. 1969. № 6. С. 715–723.
5. *Геохимия молибдена и вольфрама*. М.: Наука, 1971. 128 с.
6. *Демина Л.Л.* Количественная оценка роли живого вещества в геохимической миграции микроэлементов в океане // *Геохимия*. 2015. № 3. С. 234–251.
7. *Добрицкая Ю.М.* Определение валового содержания марганца в почвах и растениях. Методы определения микроэлементов в почвах и растениях. М.: АН СССР, 1958. 144 с.
8. *Звалинский В.И., Тищенко П.Я.* Биогенные элементы в эстуариях. Поведение и биогеохимия // *Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием речного стока*. Владивосток: Дальнаука, 2005. С. 89–124.
9. *Зубков М.Ю.* Анализ распределения K, U, Th в различных гранулометрических фракциях продуктивных отложений Ловинского месторождения (Западная Сибирь) с целью оценки их глинистости // *Геохимия*. 2008. № 5. С. 505–521.
10. *Ковалев В.А.* Геохимические аспекты исследования отношения Th/U в осадочных породах // *Геохимия*. 1965. № 9. С. 1171–1173.
11. *Крайнов С.Р.* Особенности распределения и формы миграции редких элементов–гидролизатов (Nb, TR, Be) в природных водах с щелочной реакцией // *Геохимия*. 1968. № 3. С. 342–354.
12. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 270 с.
13. *Лисицын А.П.* Маргинальный фильтр океанов // *Океанология*. 1994. Т. 34. № 5. С. 735–747.
14. *Лисицын А.П., Лукашин В.Н., Гурвич Е.Г. и др.* О соотношении выноса элементов реками и их накопления в донных осадках океанов // *Геохимия*. 1982. № 1. С. 106–113.
15. *Лубченко И.Ю., Белова И.В.* Миграция элементов в речных водах // *Литол. и полезн. ископаемые*. 1973. № 2. С. 23–29.
16. *Лукашин В.Н., Лисицын А.П.* Галлий. Геохимия элементов–гидролизатов. М.: Наука, 1980. 225 с.
17. *Манская С.М., Дроздова Т.В.* Геохимия органического вещества. М.: Наука, 1964. 315 с.
18. *Маслов А.В., Ронкин Ю.В., Крупенин М.Т. и др.* Систематика редкоземельных элементов, Th, Hf, Sc, Co, Cr и Ni в глинистых породах Серебрянской и съльвицкой серий венда западного склона среднего Урала – инструмент мониторинга состава источников сноса // *Геохимия*. 2006. № 6. С. 610–632.
19. *Мизенс Г.А., Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П., Попова О.Ю.* Редкие и редкоземельные элементы в девонских обломочных комплексах магнитогорской мегазоны южного Урала // *Геохимия*. 2006. № 5. С. 501–521.
20. *Мишуков В.Ф., Калинин В.В., Плотноков В.В., Войццкий А.В.* Влияние дампинга загрязненных грунтов на экологическое состояние прибрежных вод г. Владивостока // *Изв. ТИНРО*. 2009. Т. 159. С. 243–256.
21. *Петелин В.П.* Гранулометрический анализ морских донных осадков. М.: Наука, 1967. 128 с.
22. *Поляков Д.М., Аксентов К.И.* Динамика накопления Fe, Mn и других тяжелых металлов субколлоидной фракцией донных осадков – результат биохимических процессов, протекающих в маргинальном фильтре р. Раздольная (Амурский залив, Японское море) // *Метеорология и гидрология*. 2013. № 11. С. 79–86.
23. *Поляков Д.М., Ходоренко Н.Д., Марьяш А.А.* Некоторые аспекты накопления органического вещества субколлоидной фракцией донных осадков на барьере “река–море” (р. Раздольная – Амурский залив) // *Вестник ДВО РАН*. 2012. № 6. С. 89–93.
24. *Поляков Д.М., Можеровский А.В., Марьяш А.А.* Геохимические аспекты накопления макроэлементов субколлоидной фракцией донных осадков на разрезе р. Раздольная–Амурский залив (Японское море) // *Метеорол. и гидрология*. 2014. № 10. С. 79–88.
25. *Семенов Е.И.* Геохимия редких элементов. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 1. М.: Наука, 1964. 521 с.
26. *Сорокина О.А., Зарубина Н.В.* Химический состав донных отложений среднего течения р. Амур // *Тихоокеан. геология*. 2011. Т. 30, № 5. С. 105–113.
27. *Чертко Н.Л., Чертко Э.Н.* Геохимия и экология химических элементов. Минск: Изд-во центр БГУ, 2008. 140 с.
28. *Шубин Ю.П.* Полезные элементы примеси в углях Донбасса разных марок // *Transactions of UkrNDMI NAN, Ukraina*. 2008. № 2. С. 192–198.
29. *Borole D.V., Mohanti M., Ray S.B., Somayajulu B.L.K.* Preliminary investigations on dissolved uranium and silicon and major elements in the Mahanadi estuary // *Proc. Ind. Acad. Sci.* 1979. V. 88-A. P. 2. № 3. P. 161–170.
30. *Boyle E. A., Edmond J.M., Shelkovitz E.R.* On the mechanism of iron removal in estuaries. *Geochim. et cosmochim. acta*. 1977. V. 41. P. 1313–1324.
31. *Church T.M., Sasrin M.M., Fleisher M.Q., Ferdelman T.G.* Salt marshes: An important coastal sink for dissolved uranium // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1996. V. 60. № 20. P. 3879–3887.

32. *Elderfeld H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R.* The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean water // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1990. V. 54(4). P. 971–991.
33. *Gadde R.R., Laitinen H.A.* Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides // *Anal. Chem.* 1974. V. 46. № 13. P. 2022–2026.
34. *Megymi K., Mamuro T.* Content of uranium and thorium series nuclides in soil particles in relation to their size // *J. Radiat. Res.* 1975. V. 15, № 1. P. 25–27.
35. *Sarin M.M., Church T.M.* Behavior of uranium during mixing in the Delaware and Chesapeake estuaries // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1994. V. 39. № 5. P. 619–631.
36. *Sholkovitz E.R.* Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1976. V. 40(7). P. 831–845.
37. *Wollast R., De Broen J.* Study of behavior of dissolved silica in the estuary of the Scheldt // *Geochim. et Cosmochim. acta.* 1971. V. 35. P. 613–620.

Properties of Accumulation of Macro- and Microelements by Subcolloidal Fraction in the Marginal Filter Sediments under the Influence of the Increased Flow on Razdol'naya River (Amur Bay, Sea of Japan)

D. M. Polyakov^{1, #}, N. V. Zarubina¹

¹*Il'ichev Pacific Oceanological Institut FEB RAS, Vladivostok, Russia*

[#]*e-mail: dmpol@poi.dvo.ru*

The distribution of macro- (Al, Si, Fe, Mn) and microelements (Ga, V, W, Th, Li, Cs, Rb, Mo, U, Be, Y, Cd), organic carbon, and clay minerals in subcolloidal fraction of bottom sediments of the Razdol'naya river' marginal filter (soil, river and sea sediments) was studied. Under the influence of the increased river flow, as a typhoon result, the zone of flocculation, formation of Fe, Mn oxyhydroxides, and sorption of some trace elements (U, Be, Cd, Y) ions moved to the Amur bay. An additional increase in the Si content in the sediments of the bay associated with nutrient accumulation, which led to a dilution of terrigenous aluminosilicates content and a reduction of trace elements in marine sediments, was identified. The increase of content of Y by 22, Cd by 80, U by 110 and Mo by 1140% in comparison with river sediments in bottom sediments near the Gold Horn Bay, which is due to the influence of contaminated ground of "the old dumping", was shown.

Keywords: Japan Sea, marginal filter, macro- and microelements, bottom sediments, soils