

УДК 550.551.3

## ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СУБКЛЛОИДНОЙ ФРАКЦИИ ДОННЫХ ОСАДКОВ НА РАЗРЕЗЕ РЕКИ РАЗДОЛЬНАЯ–АМУРСКИЙ ЗАЛИВ (ЯПОНСКОЕ МОРЕ)

© 2016 г. Д. М. Поляков

*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Владивосток**e-mail: dmpol@poi.dvo.ru*

Поступила в редакцию 21.10.2014 г.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии определено содержание РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) в субколлоидной фракции осадков на разрезе р. Раздольная–Амурский залив. Рассчитано среднее содержание лантаноидов в почвах и речных донных отложениях (до зоны смешения). Установлены увеличение содержания РЗЭ и фракционирование в ряду от легких к средним и тяжелым в осадках различных зон эстуария (речной, смешения вод и морской), связанное с флокуляцией, сорбцией на гидрооксидах Fe, Mn, глинистых минералах (гидрослюда, смектиты) и прижизненным накоплением морским планктоном. Путем экстрагирования 0.5 N раствором едкого натрия определено содержание лантаноидов, связанных с гумусовыми веществами субколлоидной фракции осадков Амурского залива: от 1.3 до 8.2% La; от 1.1 до 11.9% Ce и от 0.3 до 1.5% Gd.

DOI: 10.7868/S0030157416020179

### ВВЕДЕНИЕ

Эстуарий–физико-химическая система, которая действует как буфер потоков минерального, органического вещества и тяжелых металлов на пути с континента в океан. При смешении речных и морских вод происходит выведение большинства химических элементов из водного потока путем перехода из ионного состояния во взвесь и далее посредством процессов седиментации в донные осадки. Редкоземельные элементы (РЗЭ) или лантаноиды представлены группой из 14 элементов, которые в природных процессах имеют степень окисления  $3^+$  (за исключением церия и европия, способных иметь еще и  $Ce^{+4}$  и  $Eu^{+2}$ ), близкие атомные и ионные радиусы. Слабое изменение составов РЗЭ в природных процессах позволяет им сохранять составы лантаноидов источников исходного вещества. С другой стороны сходство химических свойств РЗЭ определяет совершенно одинаковое поведение в природных процессах, но при этом наблюдается некоторое фракционирование (разделение легких и тяжелых РЗЭ), благодаря постепенному изменению их ионных радиусов. Это влияет на прочность ионных комплексов с органическими лигандами, гидроксильными группами (Fe, Mn) и глинистыми минералами.

В настоящее время имеется много работ, посвященных исследованию РЗЭ зарубежных (в ос-

новном) и российских авторов. Наиболее полная подборка литературы представлена в работах [5, 15]. В значительной степени они посвящены изучению содержания РЗЭ в воде, взвеси и океанских донных отложениях. Значительно меньшее количество исследований охватывает проблемы, связанные с накоплением лантаноидов в осадках эстуарных зон (зарубежные исследования).

Цель настоящей работы заключалась в изучении динамики накопления и фракционирования РЗЭ в субколлоидной фракции донных отложений маргинального фильтра р. Раздольная, как результата влияния биогеохимических процессов, протекающих при смешении пресных и соленых морских вод.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Донные осадки отобрали на разрезе р. Раздольная–Амурский залив (рис. 1). Станции П1–П5 представлены почвами, отобранными в 5–7 м от берега. Пробы отбирали из верхнего слоя (2–3 см) осадка, упаковывали в полиэтиленовую тару и помещали на хранение в холодильник до момента обработки. Параллельно брали воду для последующего определения солености.

Методом водно-механического анализа [8] с использованием дистиллированной воды выделили субколлоидную ( $<0.001$  мм) фракцию осад-

ков, которая является наиболее реакционноспособной.

Минеральный состав этой фракции осадков исследовали на дифрактометре “Дрон-2.0” с  $\text{CuK}_\alpha$  излучением (плоский графитовый монохроматор), напряжением на аноде 30 кВ при силе тока 40 мА. Ориентированные гравитационным осаждением из водной суспензии образцы снимались в воздушно сухом, насыщенном этилен-гликолем и прокаленным в течение трех часов при  $t = 550^\circ\text{C}$  состоянии. Расчет содержания глинистых минералов в смеси производился по соотношению интегральных площадей пиков смектит : хлорит : иллит как 1 : 2 : 4, исходя из расчета 100% присутствия в смеси, согласно полуколичественному методу Бискайя [17].

Субколлоидную фракцию морских отложений (станции 39, 38, 35, 36, 37) разделили на две части: одна осталась неизменной, а из другой путем экстрагирования 0.5 N раствором едкого натра удалили гумусовые вещества [13] – фульвокислоты (ФК) и гуминовые кислоты (ГК). После экстрагирования осадки были высушены. Затем ранее подготовленные пробы почвы, речных отложений и две части морских осадков (до и после экстрагирования) были подвергнуты химической обработке. Содержание РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивной связанной плазмой (ИСП-МС). Анализ выполнялся на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 с (Agilent Technologies, США) с использованием в качестве внутреннего стандарта  $^{115}\text{In}$  при конечной концентрации его в растворе 10 ppb.

Обработку масс-спектров и расчеты содержания элементов в образцах проводили, используя программное обеспечение масс-спектрометра ChemStation (G1834B). Правильность определения содержания РЗЭ подтверждена анализом стандартного образца Геологической службы США MAG-1 (глинистый ил из залива Мэн). Пределы обнаружения РЗЭ составили от 0.005 до 0.01 мкг/г. Точность анализа составила в среднем 3–7 отн. %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Речная зона.** Среднее содержание лантаноидов в почве (станции П1–П5,  $n = 5$ ) и речных (станции Р2–Р6,  $n = 5$ ) осадках близки между собой при наибольшем различии, соответствующем Nd (3.5%). Поэтому, авторы определили среднее содержание РЗЭ в почве и речных осадках (станции П1–Р6,  $n = 10$ ) (табл. 1), которое в дальнейшем будем именовать средним содержанием РЗЭ в речных отложениях ( $\text{Me}_p$ ) и нормировать содержание лантаноидов в осадках разреза ( $\text{Me}_i$ ) на эту

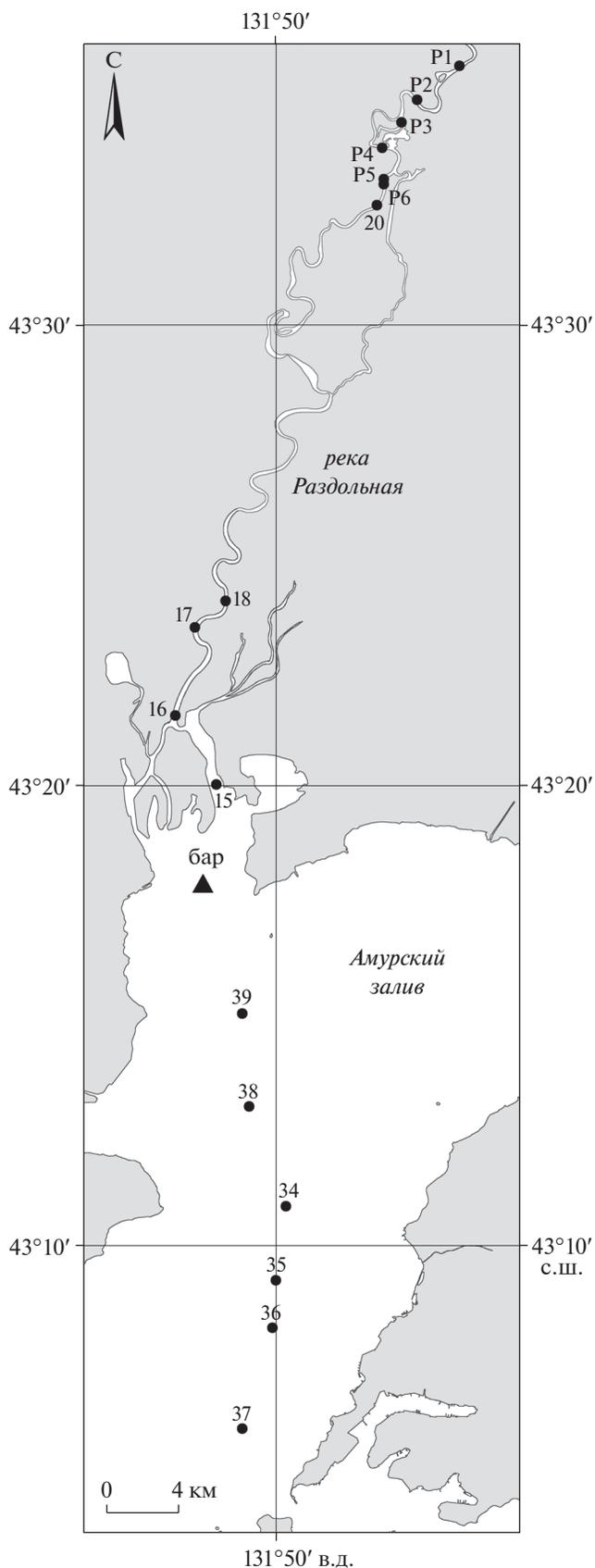


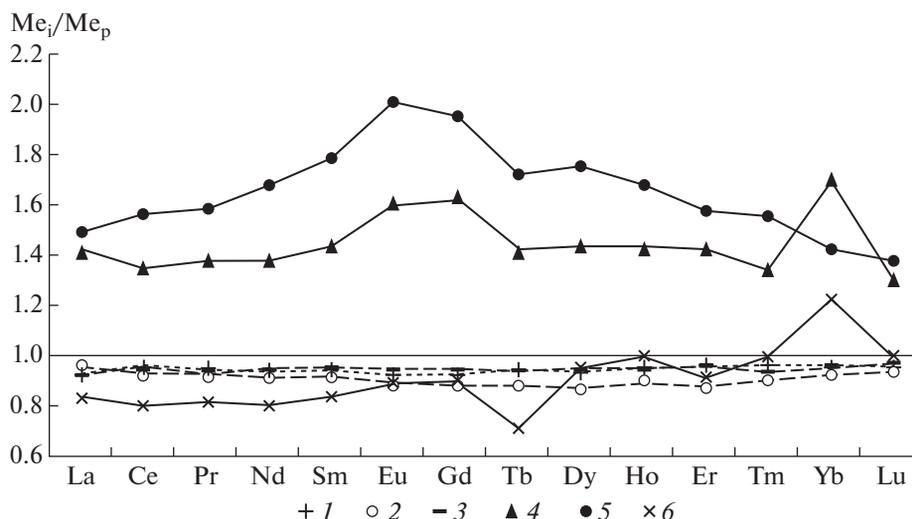
Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб донных осадков на разрезе р. Раздольная–Амурский залив.

**Таблица 1.** Среднее содержание РЗЭ в субколлоидной фракции донных осадков различных зон на разрезе “река–море”

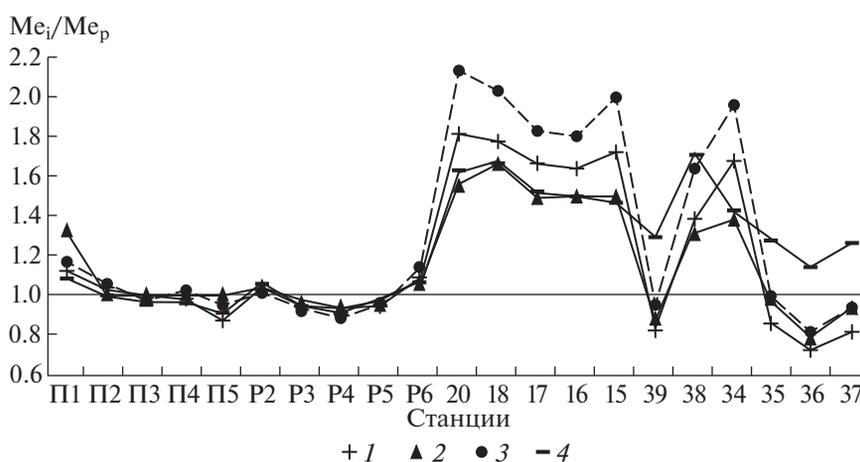
Зона	Среднее содержание РЗЭ в субколлоидной фракции различных зон на разрезе “река–море”											
	Станции	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
Почвы (П), (n = 5)	П1–П5	27.3	60.9	6.8	25.5	5.0	0.9	4.2	0.7	3.8	0.8	2.2
Реки (Р), (n = 5)	Р2–Р6	26.6	60.2	6.6	24.6	4.9	0.9	4.1	0.6	3.7	0.7	2.1
Речная (Р), (n = 10)	П1–Р6	27.0 ± ± 2.3*	60.2 ± ± 4.5	6.7 ± ± 0.6	25.1 ± ± 2	4.9 ± ± 0.4	0.9 ± ± 0.08	4.2 ± ± 0.4	0.7 ± ± 0.08	3.7 ± ± 0.4	0.7 ± ± 0.07	2.2 ± ± 0.2
Смешения	20–15	43.2 (38%)	78.5 (23%)	11.3 (42%)	43.3 (42%)	8.9 (45%)	1.7 (47%)	8.1 (48%)	1.2 (42%)	7.1 (48%)	1.3 (40%)	3.1 (31%)
	20–18	44.7 (40%)	104.1 (42%)	11.7 (43%)	45.1 (44%)	9.3 (47%)	1.8** (50%)	8.6 (51%)	1.4 (50%)	7.4 (50%)	1.5 (53%)	4.0 (45%)
	17–16	40.8 (34%)	94.7 (36%)	10.9 (39%)	41.6 (40%)	8.4 (42%)	1.6 (44%)	8.0 (48%)	1.3 (46%)	7.3 (49%)	1.4 (50%)	3.8 (42%)
	15	45.2 (40%)	96.9 (38%)	11.2 (40%)	43.3 (42%)	8.9 (45%)	1.7 (47%)	8.3 (49%)	1.2 (42%)	6.8 (46%)	1.3 (46%)	3.6 (39%)
Морская	39, 35–37	22.8	48.2	5.5	20.1	4.1	0.8	3.8	0.5	3.5	0.7	2.0
	38	38.4 (30%)	80.0 (25%)	9.2 (27%)	34.6 (28%)	7.1 (31%)	1.4 (36%)	6.8 (38%)	0.9 (22%)	5.4 (32%)	1.0 (30%)	3.1 (29%)
	34	40.6 (57%)	93.3 (36%)	10.7 (37%)	42.1 (40%)	8.8 (44%)	1.8 (50%)	8.1 (48%)	1.1 (36%)	6.5 (43%)	1.2 (42%)	3.4 (35%)
Зона	Станции	Tm	Yb	Lu	ΣREE	LREE	MREE	HREE	L/H <sub>p</sub>	L/M <sub>p</sub>	M/H <sub>p</sub>	
Почвы (П), (n = 5)	П1–П5	0.3	2.2	0.3	141.0	121.0	15.0	5.0	0.99	1.00	0.99	
Реки (Р), (n = 5)	Р2–Р6	0.3	2.2	0.3	138.0	118.0	15.0	5.0	0.98	1.00	0.97	
Речная (Р), (n = 10)	П1–Р6	0.3 ± ± 0.05	2.2 ± ± 0.07	0.3 ± ± 0.03	139.0 ± ± 9.6	119.0 ± ± 8.1*	15.0 ± ± 1.3	5.0 ± ± 0.4	0.98	1.00	0.98	
Смешения	20–15	0.5 (40%)	3.4 (36%)	0.5 (35%)	233.0 (40%)	197.0 (40%)	28.8 (48%)	8.0 (38%)	0.99	0.88	1.13	
	20–18	0.6 (50%)	3.6 (39%)	0.5 (40%)	245.0 (43%)	206.0 (42%)	30.0 (50%)	9.0 (44%)	0.98	0.87	1.13	
	17–16	0.6 (50%)	3.4 (46%)	0.5 (40%)	223.0 (38%)	188.0 (37%)	27.0 (44%)	8.0 (38%)	0.98	0.89	1.10	
	15	0.5 (40%)	3.2 (31%)	0.5 (40%)	233.0 (40%)	197.0 (40%)	28.3 (47%)	7.8 (36%)	1.04	0.90	1.15	
Морская	39, 35–37	0.3	2.7	0.3	115.0	97.0	13.0	5.0	0.77	0.92	0.84	
	38	0.4 (25%)	3.7 (41%)	0.4 (25%)	192.0 (28%)	162.0 (35%)	22.6 (34%)	7.7 (35%)	0.96	0.94	1.02	
	34	0.5 (40%)	3.1 (29%)	0.4 (25%)	222.0 (37%)	187.0 (36%)	27.7 (46%)	7.5 (33%)	1.07	0.88	1.21	

\* Среднее содержание РЗЭ ±σ.

\*\* Увеличение содержания РЗЭ в осадках зоны смешения по сравнению со средним содержанием в речных (Р) отложениях (%).



**Рис. 2.** Спектры распределения содержания редкоземельных элементов в субколлоидной фракции речных (1 – ст. P3, 2 – ст. P4, 3 – ст. P5) и морских (4 – ст. 38, 5 – ст. 34, 6 – среднее содержание в морских осадках) донных отложений на разрезе р. Раздольная–Амурский залив, нормализованные по отношению к среднему содержанию ( $Me_i/Me_p$ ) лантаноидов в речных осадках.



**Рис. 3.** Распределение содержания редкоземельных элементов (1 – Nd, 2 – Lu, 3 – Gd, 4 – Yb) в субколлоидной фракции донных отложений на разрезе река–море, нормализованные по отношению к среднему содержанию ( $Me_i/Me_p$ ) лантаноидов в речных осадках.

величину:  $Me_i/Me_p$ . Ранее концентрацию РЗЭ в донных осадках, взвеси или растворе нормировали на содержание лантаноидов в североамериканском сланце (NASC).

Исследованные осадки характеризуются довольно высокой величиной суммы РЗЭ для почв ( $\Sigma REE = 141$ ) и речных отложений ( $\Sigma REE = 138$ ), а средняя величина суммы растворенных форм РЗЭ для пресных вод рек мира равна 0.7451 [2]. Средняя сумма РЗЭ для почв и речных отложений равна 139, из которой порядка 85.6% приходится на легкие (LREE), 10.8% на средние (MREE) и 3.6% на тяжелые (HREE). В субколлоидной фракции речных отложений все группы

лантаноидов накапливаются приблизительно в равных количествах, что подтверждается отношениями  $L/H_p = 0.98$ ,  $L/M_p = 1.00$ ,  $M/H_p = 0.98$  (табл. 1) и дополнительно  $Me_i/Me_p$ : LREE от 0.93 до 0.95, MREE от 0.94 до 0.95 и HREE от 0.96 до 0.97 РЗЭ (рис. 2, 3). Эти показатели свидетельствуют о практическом отсутствии процессов сорбции РЗЭ на речном участке эстуария (до зоны смешения вод).

**Зона смешения.** Содержание многих РЗЭ начинает увеличиваться в осадках ст. P6 (Ce на 15, Pr и Sm на 7 и 9% соответственно) по сравнению с содержанием в речных осадках. Интенсивное удаление лантаноидов (66–83%) из раствора описано

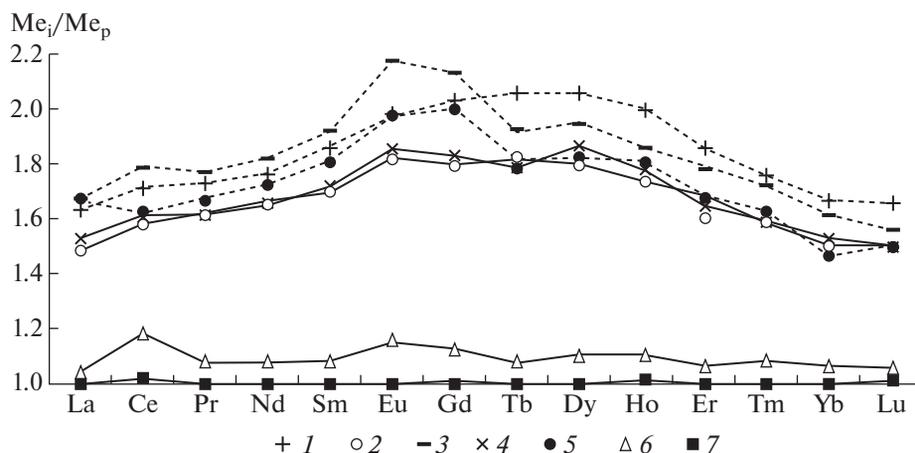


Рис. 4. Спектры распределения содержания редкоземельных элементов в субколлоидной фракции осадков зоны смешения (1 – ст. 18, 2 – ст. 16, 3 – ст. 20, 4 – ст. 17, 5 – ст. 15, 6 – ст. Р6, 7 – осадки реки) эстуария р. Раздольная, нормализованные по отношению к среднему содержанию ( $Me_i/Me_p$ ) лантаноидов в речных осадках.

в зоне слияния Волги с Каспийским морем [12]. Наибольшее среднее значение  $Me_{P6}/Me_p$  характерно для MREE (1.11), причем выделяются отношения, свойственные Eu (1.15) и Gd (1.13), а несколько меньшее – HREE (1.07) (рис. 4), что свидетельствует об удалении лантаноидов из раствора на самой ранней стадии смешения вод и наиболее активно это свойственно средним (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) PЗЭ.

Наибольшее увеличение содержания PЗЭ выявлено в отложениях станций 20 и 18, где средняя сумма составила 245, из которой на LREE приходится 84.1%, на MREE – 12.2% и на HREE – 3.7%. В этих осадках определено увеличение среднего содержания LREE на 42%, MREE – 50% и HREE – 44% по сравнению с речными отложениями. Осадкам зоны смешения свойственно более существенное превышение средних PЗЭ над легкими ( $L/M_p = 0.87$ ) и тяжелыми ( $M/H_p = 1.13$ ), что показывает увеличение процесса извлечения средних лантаноидов из раствора по сравнению с легкими и тяжелыми.

Подобная картина накопления PЗЭ характерна для осадков ст. 15: сумма PЗЭ равна 233, из которых к LREE относятся 84.6%, к MREE – 12.2% и к HREE – 3.4%. Выявлено увеличение содержания LREE, MREE и HREE (на 40, 47 и 36% соответственно) по сравнению со средним содержанием в речных отложениях. Отношение групп элементов в отложениях этой станции практически такое же, как для осадков станций 20 и 18 (табл. 1), средние PЗЭ превышают легкие ( $L/M_p = 0.90$ ) и тяжелые ( $M/H_p = 1.15$ ).

Соленость поверхностных и придонных вод соответствовала 0.1 (2007 г. ст. 18) и 2.3, 4.9 (2000 г. ст. 15 – пов., дно) и 1.6, 29.9‰ (2007 г. ст. 15 – пов., дно). Можно предположить, что осадки этих

станций располагаются в зонах начального смешения вод, но соответствуют различным периодам речного стока. Поэтому высказано предположение, что в период летне-осенних тайфунов, когда существенно увеличивается речной сток, зона начала смешения пресных и морских вод сдвигается в сторону речного бара (ст. 15 и ниже по течению реки), а при обычном речном стоке она расположена выше (станции 20, 18) по течению [10].

Отношения  $Me_{18}/Me_p$  и  $Me_{15}/Me_p$  для средних лантаноидов (Eu – 2.18 и 1.98, Gd – 2.13 и 2.0) в осадках эти двух станций практически равны, что свидетельствует о примерно равном накоплении лантаноидов этой группы при различном уровне речного стока.

В настоящее время сложилось устойчивое мнение, что основная часть PЗЭ в реках обусловлена наличием коллоидов, поэтому их удаление преобладает на ранних стадиях смешивания (>70% PЗЭ до солености 5‰) вод [18, 19, 21, 24, 27]. Накопление лантаноидов во взвеси связано с их удалением из раствора путем адсорбции на гидроокислах железа (Fe–O–OH поверхностях) [16], стабилизации и коагуляции органических коллоидов [20, 26]. Эти процессы ведут к седиментации и последующему накоплению в донных осадках повышенного содержания железа (ст. 20, 18 – 9.0%), марганца (ст. 20 – 0.17%) [10] и фульвокислот (ст. 18 – 1.46%) [9].

Химические элементы могут сорбироваться в межслоевом пространстве гидрослюды и смектитов. Смектиты объединяют наиболее тонкодисперсные глинистые минералы: 0.001–0.003 мкм, которые обладают ярко выраженной способностью к внутрикристаллическому набуханию [4] и значительной емкостью катионного обмена (80–150 ммоль экв/100 г) [7]. Структура гидрослюды по-

**Таблица 2.** Содержание РЗЭ в глинистых минералах (ГМ), гумусовом веществе (ГВ) субколоидной фракции (Р13) донных отложений Амурского залива

Станции	Содержание РЗЭ (мкг/г) в компонентах субколоидной фракции (Р13, ГМ, ГВ) морских осадков														
	La			Ce			Eu			Gd			Er		
	Р13*	ГМ**	ГВ***	Р13	ГМ	ГВ	Р13	ГМ	ГВ	Р13	ГМ	ГВ	Р13	ГМ	ГВ
39	23.4	22.1	1.3	50.3	49.2	1.1	0.8	0.8	—	3.9	3.6	0.3	2.1	2.1	—
38	38.4	30.2	8.2	80.0	68.1	11.9	1.4	1.1	0.3	6.8	5.3	1.5	3.1	2.7	0.4
35	24.1	22.4	1.7	43.4	49.6	1.8	0.9	0.8	0.1	4.1	3.8	0.3	2.2	2.2	—
36	20.8	18.9	1.9	43.4	44.1	—	0.7	0.7	—	3.3	3.2	0.1	1.8	1.8	—
37	22.9	21.1	1.8	48.0	46.2	1.8	0.8	0.8	—	3.9	3.6	0.3	2.0	2.1	—

\* Содержание РЗЭ в субколоидной фракции осадков.

\*\* Содержание РЗЭ, связанных с глинистыми минералами (ГМ).

\*\*\* Содержание РЗЭ, связанных с гумусовыми веществами (ГВ).

добна структуре смектитов, где вода и другие полярные молекулы, могут проникать между слоями в ячейке, вызывая ее расширение [3].

Рентгеноструктурный анализ показал присутствие глинистых минералов во всех исследованных пробах, в частности субколоидная фракция осадков станции 17 и 16, расположенных в зоне смешения вод, содержит гидрослюду (59 и 88%) и смектиты (5 и 2% соответственно).

В осадках этих станций определено повышенное содержание РЗЭ: средняя сумма РЗЭ равна 223, из которых LREE составили 84.3, MREE — 12.1 и HREE — 3.6%. Отложения станций 17 и 16, как и осадки станций 20 и 18, характеризуются преобладанием средних лантаноидов над легкими ( $L/M_p = 0.98$ ) и тяжелыми ( $M/H_p = 1.10$ ). Наибольшая величина отношений для всех групп лантаноидов в осадках этих станций свойственна средним РЗЭ (Eu—1.86 и 1.82; Dy—1.86 и 1.80).

Повышенное количество гидрослюды выявлено в пробах почв (П2, П3, П4 — 59, 69 и 100% соответственно) и речных осадков (Р2, Р4, Р5—61, 41 и 65% соответственно). Однако содержание РЗЭ в отложениях этих станций несущественно отличается от среднего содержания элементов в почве и речных отложениях (табл. 1).

Поверхностная и придонная соленость на станциях 17 и 16 составила 0.3, 1.2 и 6.3, 8.1‰ соответственно. Ранее в отложениях этих станций определили содержание Fe (5.5 и 5.9%) и Mn (0.04%), которое в 1.6 и 4 раза меньше по сравнению с его количеством в осадках ст. 18 [10]. Это могло бы привести к значительному сокращению процессов сорбции РЗЭ на гидрооксидах железа, марганца и, как следствие, уменьшению содержания лантаноидов в осадках. Наши же результаты демонстрируют значительное увеличение содержания лантаноидов в этих отложениях, что подтверждает наличие сорбции растворенных РЗЭ на поверхности гидрослюды и смектитов при увели-

чении солености. Поэтому повышенное содержание РЗЭ в отложениях станций 17 и 16 связано, в основном, с продолжающимися процессами флокуляции и образования органоминеральных комплексов [1, 11, 16]. Состав пород дренируемых областей влияет на состав глинистых минералов во взвеси зоны смешения, но не влияет на состав лантаноидов в речной воде [18, 23, 25].

В отложениях станций 20—15 средняя сумма лантаноидов увеличилась в 1.7 раза ( $\Sigma REE = 233$ ) по сравнению с речными отложениями (табл. 1), но их распределение по составу осталось прежним: основное количество соответствует легким (84.6%), затем следуют средние (12.4%) и тяжелые (3.4%) РЗЭ. Определено среднее увеличение содержания РЗЭ в осадках этих станций: легких (La, Ce, Pr, Nd) на 40%, средних (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) на 48% и тяжелых (Er, Tm, Yb, Lu) на 38% по сравнению со средним содержанием в речных отложениях. Осадки этой зоны, характеризуются преобладанием средних над тяжелыми ( $M/H_p = 1.13$ ) и приблизительно равным количеством легких и тяжелых ( $L/H_p = 0.99$ ) РЗЭ, что дополнительно свидетельствует о более значительном переходе ионных форм средних лантаноидов из раствора во взвесь.

Это же подтверждается спектрами распределения РЗЭ, где  $Me_{20-15}/Me_p$  выше по сравнению со средними значениями РЗЭ для речных отложений: легких в 1.5—1.8 (La, Nd); средних в 1.7—2.0 (Sm, Ho), 1.8—2.2 (Gd, Eu) и тяжелых в 1.7—1.9 (Er), 1.5—1.7 (Yb, Lu) раза (рис. 3, 4). Наибольшая степень сорбции РЗЭ в субколоидной фракции осадков зоны смешения выявлена для MREE (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho), а LREE и HREE накопились в несколько меньшем количестве. Подобные спектры распределения концентраций РЗЭ в водах поверхностных водотоков Южно-Приморской области (отношение концентрации лантаноидов в воде к содержанию по NASC) показали преоб-

ладание средних РЗЭ, в частности Eu [2]. Необходимо отметить, что наши данные не совсем совпадают с ранее полученными результатами для некоторых речных эстуариев, в которых происходит уменьшение содержания растворенной части РЗЭ, причем легкие РЗЭ удаляются в большей степени, чем средние и тяжелые [18].

Повышенное содержание РЗЭ в отложениях зоны смешения определяется химическими свойствами РЗЭ, сорбцией на гидроокислах железа, марганца и формированием органоминеральных комплексов.

**Морская зона.** К ней относятся осадки станций 34–39. Содержание РЗЭ в них весьма неоднородно, особенно в отложениях станций 38 и 34. В отложениях ст. 38 сумма ( $\Sigma\text{REE} = 192$ ) РЗЭ увеличилась в 1.4 раза по сравнению с речными ( $\Sigma\text{REE} = 139$ ) осадками и в 1.7 раза по сравнению со средней суммой ( $\Sigma\text{REE} = 115$ ) для отложений станций 39, 35, 36, 37. Количество легких, средних и тяжелых лантаноидов увеличилось в 1.4–1.5 раза по сравнению с речными отложениями. Спектры распределения РЗЭ в осадках ст. 38 и осадках зоны смешения схожи, кроме Yb. Больше других элементов накоплено Eu (1.4 мкг/г) и Gd (6.8 мкг/г). Содержание иттербия (табл. 1, рис. 2, 3) в осадках ст. 38 (3.7 мкг/г) выше по сравнению со средними значениями для речных (2.2 мкг/г) и морских (2.7 мкг/г) отложений и равно содержанию в осадках зоны смешения (ст. 18 – 3.6 мкг/г).

В морских осадках выявлено повышенное среднее содержание ГК (0.92%) при наибольшем содержании в отложениях ст. 38 (1.1%), что позволило говорить об автохтонном характере их происхождения в отложениях Амурского залива, которые являются продуктом биохимической переработки морского планктона и других организмов [9]. Ранее была показана косвенная связь между повышенным содержанием элементов в отложениях ст. 38 и взвесью [10], которая отмечается в работе Мартина с соавторами [21]. На модельных экспериментах с сорбционными источниками было показано образование прочных комплексных соединений  $\text{Ce}^{144}$  и  $\text{Y}^{31}$  с ГК почв [14]. Поэтому, повышенное содержание иттербия в морских отложениях связано с прижизненным накоплением морским планктоном.

Осадки ст. 34 отличаются от других морских отложений минеральным составом, субколлоидная фракция которых на 42% сформирована смектитами. В этих осадках выявлено увеличение содержания всех лантаноидов (на 35–44%), но особенно это отразилось на содержании Eu (1.8 мкг/г) и Gd (8.1 мкг/г), содержание которых увеличилось на 48–50% по сравнению с речными отложениями, что выше, чем для зоны смешения (табл. 1, рис. 2, 3). Подтверждением этого является величина отношений различных групп РЗЭ, в

которых средние преобладают над легкими ( $L/M_p = 0.88$ ) и тяжелыми ( $M/H_p = 1.21$ ), что характерно и для зоны смешения. Накопление средних лантаноидов по сравнению с тяжелыми в осадках ст. 34 выше, чем в отложениях станций 17 и 16, что свидетельствует об увеличении сорбции растворенных РЗЭ (MREE) смектитами по сравнению с гидрослюдой.

Большая часть исследованных морских отложений (станций 39, 35, 36, 37) характеризуется пониженным содержанием РЗЭ по сравнению с отложениями почв и речных осадков: LREE – в 1.6, MREE – в 1.2 раза, а также по сравнению с отложениями зоны смешения: LREE – в 2.03, MREE – в 2.2 и HREE – в 1.6 раза. Уменьшение содержания РЗЭ в субколлоидной фракции морских отложений по сравнению с речными осадками возможно связано с изменением их минерального состава. В речных отложениях в среднем содержится 49.4% гидрослюды, 41.8% хлорита и 8.8% смектитов. Средний минеральный состав морских отложений несколько другой: 51.5% гидрослюды, 34% хлорита и 12.8% смектитов.

Содержание легких и средних лантаноидов, как правило, в морских отложениях меньше или равно среднему содержанию в речных осадках (табл. 1, рис. 2, 3). В речных и морских отложениях среднее содержание тяжелых РЗЭ не изменилось, так содержание гольмия в осадках станций 39 и 36 равно среднему содержанию для речных отложений (0.7 мкг/г). Средние содержания туглия и лютеция в морских и речных осадках равны (0.3 мкг/г). Содержание эрбия незначительно (5%) отличается от среднего содержания для речных отложений. Однако, содержание иттербия в морских осадках на 12–21% выше по сравнению с соответствующим количеством в речных отложениях (табл. 1).

Процессы флокуляции в р. Раздольная продолжают до значений солёности в 30‰, но даже при ее значении в 32‰ порядка 30% ФК еще остается в фазе раствора [6]. Замедление процессов флокуляции и формирования гидроокислов Fe, Mn в морской части эстуария способствует уменьшению содержания ФК (0.61%), железа (5.3%) и марганца (0.02%) в морских осадках по сравнению с речными отложениями [9, 22].

Спектры распределения РЗЭ для морских осадков схожи (рис. 2), но величина средних отношений РЗЭ различна: LREE 0.8–0.84, MREE 0.84–1.00, а HREE 1.0–1.23 (Yb) по сравнению с речными осадками. Морские осадки характеризуются преобладанием группы тяжелых над легкими ( $L/H_p = 0.77$ ) и средними ( $M/H_p = 0.84$ ) лантаноидами (табл. 1), чем существенно отличаются по химическому составу от отложений других зон эстуария.

Большинство РЗЭ элементов связано с двумя основными составляющими субколлоидной фракции морских осадков: минеральной (глинистые минералы) и органической (гумусовые вещества). Повторимся, что основной вклад в состав гумусового вещества исследованных морских отложений вносят гуминовые кислоты.

Содержание РЗЭ в фазе Me (фракция < 0.001 мм) в морских осадках различно: наибольшее определено в отложениях ст. 38 (LREE от 9 до 80, MREE от 0.9 до 6.7, HREE от 0.4 до 3.1 мкг/г), а наименьшее – в осадках ст. 36 (LREE от 3.5 до 43.4, MREE от 0.5 до 3.7, HREE от 0.3 до 1.8 мкг/г) (табл. 2). Средняя концентрация растворенных РЗЭ изменяется в относительно узком интервале (0.11–0.51 мкг/л) в водах Южно-Приморской области [2].

Среднее содержание элементов в фазе Me<sub>ГМ</sub> (глинистых минералов) по сравнению с их общим количеством (Me) в морских отложениях сократилось и составило для: LREE от 93 до 98% (La, Ce), MREE от 92 до 99% (Eu, Gd) и HREE от 83 до 95%, а в отложениях ст. 38: для LREE от 79 до 85%, MREE – 77–78% и HREE ~ 38%. В отложениях ст. 38 количество лантаноидов, связанных с глинистыми минералами, уменьшилось по сравнению со средним содержанием для морских осадков.

Содержание РЗЭ, связанных с гумусовыми веществами морских отложений, составило от 2 до 9% для LREE и MREE. В отложениях ст. 38 с гумусовыми веществами связано от 15 до 21% (LREE), от 4 (Ho) до 23% (Eu) и от 5, 7 (Lu, Yb) до 12, 17% (Er, Tm). Количество РЗЭ, связанных с гумусовыми веществами (ГВ), в отложениях ст. 38 больше, чем в среднем для морских осадков, что свидетельствует о прижизненном накоплении лантаноидов морским планктоном.

С глинистыми минералами субколлоидной фракции морских осадков связано до 98% РЗЭ, а с гуминовыми кислотами ассоциируется различное количество лантаноидов: легких от 2 до 9% (ст. 38–21.4%), средних от 1.4 до 7.6% (ст. 38–22%) и тяжелых от 4.8 до 17% (ст. 38).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определено среднее содержание РЗЭ в субколлоидной фракции почв и речных донных отложений ( $n = 10$ ). Содержание РЗЭ в осадках станций разреза нормировали на средние содержания в речных отложениях (Me<sub>r</sub>/Me<sub>p</sub>), что позволило выявить динамику накопления лантаноидов в осадках различных зон эстуария р. Раздольная.

Было отмечено увеличение содержания РЗЭ в осадках зоны смешения пресных и соленых морских вод (LREE на 40, MREE на 48 и HREE на 38% по сравнению со средними содержаниями в речных отложениях). В осадках этой зоны средние (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) преобладают над

легкими (La, Ce, Pr, Nd) и тяжелыми (Er, Tm, Yb, Lu) РЗЭ. Повышенное содержание РЗЭ в отложениях зоны смешения вод определяется химическими свойствами лантаноидов, сорбцией на гидроокислах железа, марганца и формированием органоминеральных комплексов.

Среднее содержание легких и средних РЗЭ в морских отложениях меньше по сравнению с соответствующими величинами, свойственными речным осадкам, кроме тяжелых лантаноидов, содержание которых преобладает, что связано с их прижизненным накоплением (особенно Yb) морским планктоном. В этом состоит основное отличие химического состава субколлоидной фракции речных и морских донных осадков эстуария. В этой зоне продолжается образование органоминеральных комплексов.

Лабораторные эксперименты показали, что в субколлоидной фракции морских отложений с глинистыми минералами связано до 98%, а с гуминовыми кислотами от 1.4 до 22% РЗЭ.

Статья написана при частичной поддержке гранта РФФИ № 15-05-02667.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балаиов Ю.А., Гирич Ю.П. О резерве подвижных редкоземельных элементов в осадочных породах // Геохимия. 1969. № 7. С. 807–816.
2. Вах Е.А., Харитонова Н.А., Вах А.С. Основные закономерности поведения редкоземельных элементов в поверхностных водах Приморья // Вестн. ДВО РАН. 2013. № 2. С. 90–97.
3. Дегенс Э.Т. Геохимия осадочных образований. М.: Мир, 1967. 298 с.
4. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М.: Наука, 1990. 213 с.
5. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
6. Лапин И.А., Аникиев В.В., Винников Ю.Я. и др. Биогеохимические аспекты поведения растворенного органического вещества в эстуарии р. Раздольная – Амурский залив, Японское море // Океанология. 1990. Т. 30. № 2. С. 234–240.
7. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. М.: Недра, 1989. 210 с.
8. Петелин В.П. Гранулометрический анализ морских донных осадков. М.: Наука, 1967. 128 с.
9. 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) // Вестн. ДВО РАН. 2012. № 6. С. 89–93.
10. 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.
11. Ронов А.Б., Балашов Ю.А., Мигдисов А.А. Геохимия редкоземельных элементов в осадочном цикле // Геохимия. 1967. № 1. С. 3–19.
  12. Савенко А.В., Бреховских В.Ф., Покровский О.С. Миграция растворенных микроэлементов в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря (по многолетним данным) // Геохимия. 2014. № 7. С. 590–604.
  13. Ходоренко Н.Д., Волкова Т.И., Звалинский И.И., Тищенко П.Я. Кинетика извлечения и количественное определение гуминовых веществ в донных отложениях // Геохимия. 2012. № 4. С. 423–430.
  14. Чувилева Э.А., Чмутов К.В., Назаров П.П. Изучение адсорбции щелочноземельных и редкоземельных элементов на черноземе методом меченых атомов // Тр. Ташкенской конфер. по мирному использованию атомн. энергии. Ташкент, 1960. Т. 2. С. 76–79.
  15. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Особенности накопления и фракционирования редкоземельных элементов в поверхностных водах Дальнего Востока в условиях природных и антропогенных аномалий // Геохимия. 2011. № 5. С. 523–549.
  16. Andersson K., Dahlqvist R., Turner D. et al. Colloidal rare earth elements in a boreal river: changing sources and distributions during the spring flood // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2005. V. 70. P. 3261–3274.
  17. Biscaye P.E. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic ocean and adjacent seas and oceans // *J. Geol. Soc. Amer.* 1965. V. 76. № 7. P. 803–832.
  18. Elderfield 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 waters // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1990. V. 54. P. 971–991.
  19. Goldstein S., Jacobsen S.B. Rare earth elements in river waters // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1988. V. 89. № 1. P. 35–47.
  20. Hoyle J., Elderfield H., Gledhill A., Greaves M. The behaviour of the rare earth elements during mixing of river and sea waters // *Geochim. et Cosmochim. Acta* 1984. V. 48. P. 143–149.
  21. Martin J.-M., Hogdahl O., Philippot J.C. Rare earth element supply to the ocean // *J. Geophys. Res.* 1976. V. 81. № 18. P. 3119–3124.
  22. Polyakov D.M., Aksentov K.I. Chemical composition of sediments as result of the biochemical processes proceeding in the marginal filter of the Razdol'naya river (Amur Bay, the sea of Japan) // *Ecology of the marginal seas and their basins – 2013. Materials of the International Scientific Conference, September, 28–30. Vladivostok, Russia*. 2013. P. 229–235.
  23. Sholkovitz E.R. Chemical evolution of rare earth elements: Fractionation between of rare earth elements and solution phases of river water // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1992. V. 114. P. 77–84.
  24. Sholkovitz E.R. The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuaries // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1993. V. 57. P. 2182–2190.
  25. Sholkovitz E.R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // *Aquatic Geochem.* 1995. V. 1. P. 1–34.
  26. Sholkovitz E.R., Elderfield H. The cycling of dissolved rare-earth elements in Chesapeake Bay // *Global Geochem. Cycles*. 1988. V. 2. P. 157–176.
  27. Sholkovitz E.R., Szymczak R. The estuarine chemistry of rare earth elements: Comparison of the Amazon, Fly, Sepik and Gulf of Papua systems // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2000. V. 179. P. 299–309.

## Dynamics of Accumulation and Fractionation of Rare Earth Elements in Subcolloidal Fractions of Bottom Sediments on the Cut Razdol'naya River–Amur Bay (Sea of Japan)

D. M. Polyakov

By atomic emission spectroscopy to determine the content of REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) in subcolloidal fraction of precipitation on the section Razdol'naya R.–Amur Bay. Calculated average content of lanthanides in soils and river sediments (up to the mixing zone). The increase REE and fractionation in the range from light to medium and heavy rainfall in different areas of the estuary (river, water mixing and sea) associated with flocculation, sorption on hydroxides Fe, Mn, clay minerals (hydromica, smectite) and his lifetime accumulation of marine plankton. By extraction with 0.5 N sodium hydroxide solution to determine the content of lanthanides associated with humic substances subcolloidal precipitation fraction of the Amur Bay: from 1.3 to 8.2% of La; from 1.1 to 11.9% Ce and 0.3 to 1.5% Gd.