

УДК 550.4:551.3

НАКОПЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ СУБКОЛЛОИДНОЙ ФРАКЦИЕЙ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ АМУРСКОГО ЗАЛИВА (ЯПОНСКОЕ МОРЕ)

© 2018 г. Д. М. Поляков^{1,*}, И. В. Уткин¹

¹Тихоокеанский океанологический институт
им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Владивосток, Россия

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

Поступила в редакцию 28.09.2016 г.

После доработки 30.05.2017 г.

Принята к публикации 08.02.2018 г.

Определено среднее содержание элементов (Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, V, Co, Cd, Ni, As, Sc, Ga, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Th, Mo) в субколлоидной фракции донных отложений северной части Амурского залива. Показано увеличение содержания тяжелых металлов (Pb, Co, Ni, Zn, Cr, V, As) на 5–17% по сравнению со средними значениями для осадков, непосредственно подверженных влиянию р. Раздольная, связанное с флокуляцией и сорбцией на окси – гидроксидах Fe и Mn. Установлена линейная зависимость накопления тяжелых металлов от содержания Fe и Mn. Выявлено увеличение содержания Cu и Mo (на 49 и 44% соответственно), связанное с прижизненным накоплением планктоном и V, Cr, Co, Ni, Zn, Cd, As (на 2–20%) в осадках, подверженных антропогенному воздействию.

DOI: 10.1134/S0030157418070043

ВВЕДЕНИЕ

Крупнейшая река южного Приморья Раздольная впадает в северную часть Амурского залива. Суммарный твердый сток реки равен 462 тыс. т, из которого на взвешенную и влекомую фазы приходится 451 тыс. т при величине ионного стока 157 тыс. т [5]. В верхнем и среднем течении реки наблюдается эродирование высокоустойчивых осадочно-метаморфических комплексов пород (палеогенные граниты, эффузивы, триасово-юрские осадочные образования). В пределах заболоченной Раздольнинской депрессии берега реки сложены легко размываемыми олигоцен-плиоценовыми песчаниками и алевролитами [14].

Северная часть Амурского залива находится под непосредственным влиянием р. Раздольной и является морской частью маргинального фильтра [16], где продолжается смешение пресных и соленых морских вод. На этой акватории протекают процессы флокуляции и образования окси – гидроксидов Fe и Mn, на которых сорбируются некоторые металлы. Также химический состав осадков может зависеть от присутствия гумусовых веществ, содержащих химические элементы, в частности тяжелые металлы, накопленные организмами и растениями еще при жизни, и от антропогенных факторов, поскольку восточная часть залива расположена вдоль береговой черты г. Владивостока.

Микроэлементы слабо исследованы в донных отложениях Амурского залива, особенно с геохимической точки зрения. До настоящего времени геохимия этих элементов в донных отложениях остается практически неизученной. Поэтому вопрос о степени подвижности и миграционной способности микроэлементов не может быть полностью решен без изучения их геохимии в донных осадках маргинального фильтра, которые являются важным этапом миграции элементов в зоне гипергенеза.

Статья является продолжением исследований [16] и детализацией изучения влияния биогеохимических факторов на накопления тяжелых металлов в донных осадках морской зоны маргинального фильтра р. Раздольной.

Цель работы заключалась в изучении влияния реки (флокуляция, сорбция металлов на окси – гидроксидах Fe, Mn) на накопление некоторых элементов в субколлоидной фракции донных отложений северной части Амурского залива.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Донные осадки отбирали в северной части Амурского залива (рис. 1) с помощью дночерпателя в августе 2014 г. Пробы морских отложений брали из верхнего слоя (1–2 см) осадка, упаковывали в полиэтиленовую тару и помещали на хранение в холодильник до момента обработки.

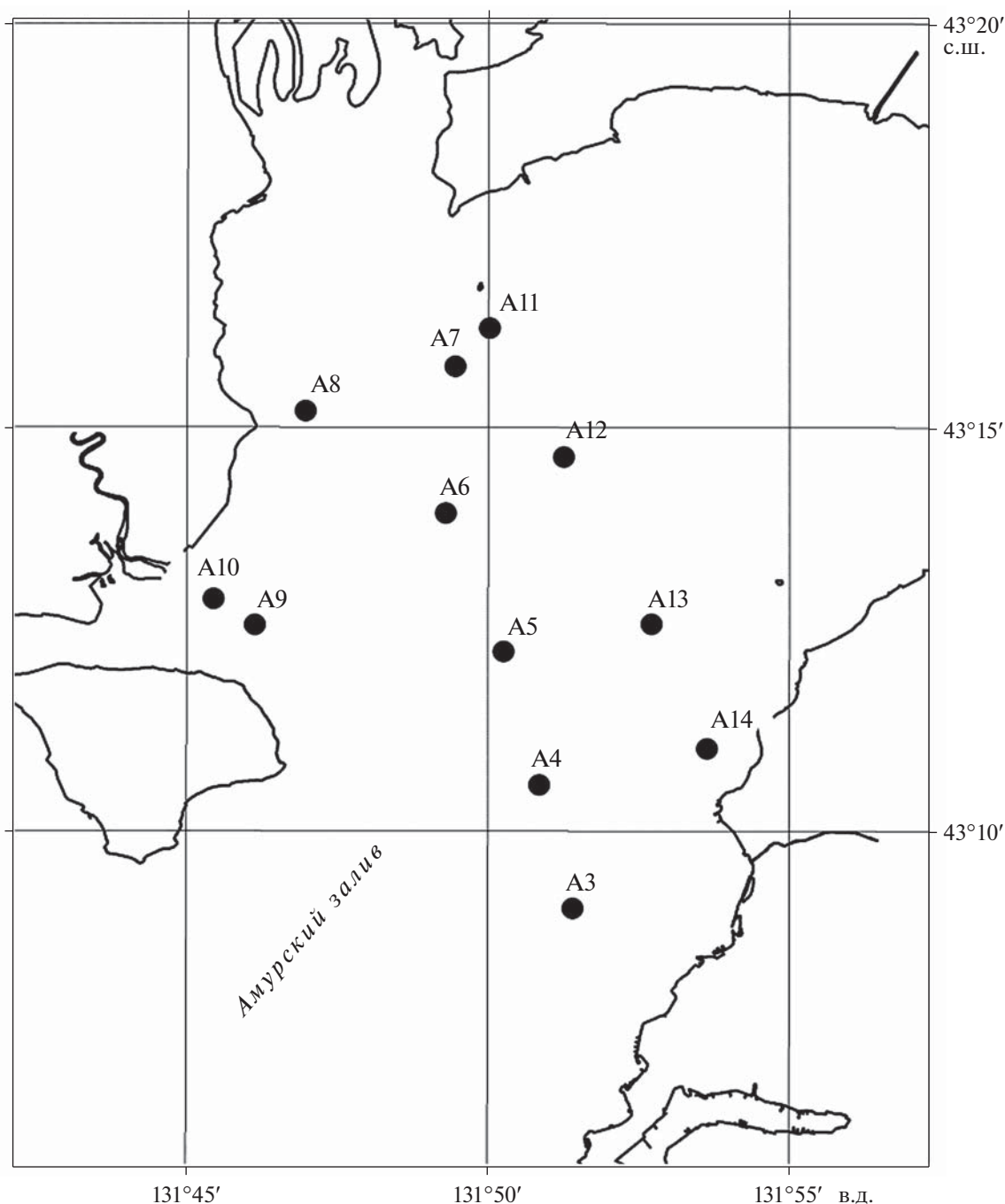


Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб донных осадков в северной части Амурского залива.

Методом водно-механического анализа [15] с использованием дистиллированной воды выделили субколлоидную (<0.001 мм) фракцию донных отложений.

Минеральный состав этой фракции осадков исследовали на дифрактометре “Дрон-2.0” с CuK_{α} (трубка с медным анодом и характеристическим излучением меди) излучением и напряжением на аноде 30 kV при силе тока 40 mA. Ориентирован-

ные гравитационным осаждением из водной суспензии образцы снимались в воздушно сухом, насыщенном этилен – гликолем и прокаленном в течение трех часов состоянии при температуре 550°C. 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 [22]. Кварц и плагиоклаз определялись визуально по соотношению величины рефлексов: кварц – 4.26 и 3.34 Å, плагиоклаз – 4.04 и 3.18 Å.

Содержание органического углерода ($C_{орг}$) определяли на анализаторе типа ТОС- $V_{СРН}$, с приставкой для сжигания твердых проб SSM-5000A фирмы “SHIMADZU”. Для определения общего углерода брали сухие навески проб массой около 35 мг и сжигали в потоке высококислотного кислорода (99.995%) при $T = 905^\circ\text{C}$. Неорганический углерод определяли путем подкисления пробы фосфорной кислотой, с последующим сжиганием при $T = 200^\circ\text{C}$. Величину $C_{орг}$ определяли по разности общего и неорганического углерода.

Выделенную субколлоидную фракцию осадков подвергали химической обработке [17] для последующего определения содержания исследуемых элементов методом плазменной спектрометрии.

Содержание Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, V, Co, Cd, Ni, As, Sc, Ga, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Th, Mo определяли 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 содержания исследованных элементов подтверждена анализом стандартного образца Геологической службы США MAG-1 (глинистый ил из зал. Мэн). Точность анализа составила от 0.2 (Co) до 22 (Mo) отн. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованные донные отложения расположены в северной части Амурского залива. Для удобства анализа полученных данных создали некую последовательность станций А9, А10, А6, А8, А7, А11, А12, А13, А14, А5, А4, А3 (рис. 1).

Минеральный состав осадков. Все морские отложения сформированы гидрослюдой (ГС), смектитами (СМ), хлоритом (ХЛ), кварцем и плагиоклазом. Количество гидрослюды изменяется от 22 до 35 при среднем содержании 27.1%. Наибольшее количество выявлено в отложениях станций А6 (28), А12 (35) и А4 (35%). Количество смектитов изменяется от 31 до 51 при среднем содержании 41.5%. Наибольшее количество этого глинистого минерала сосредоточено в осадках станций А10 (51), А8 (56), А12 (41), А14 (41), А3 (50%). Количество хлорита изменяется от 22 до 47 при среднем содержании 31.4%. Наибольшее количество хлорита сосредоточено в осадках станций А9 (47), А6 (33), А11 (33), А13 (37), А14 (35), А5 (35%).

Железо и марганец. Для сравнения содержания элементов в осадках i станции (Me_i) со средним

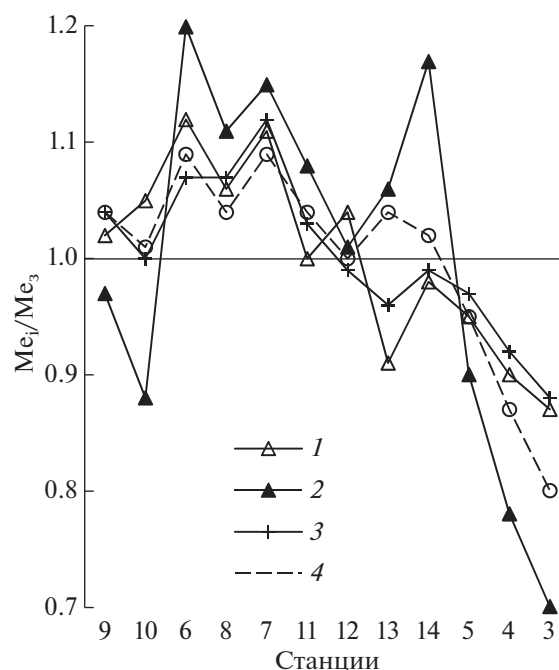


Рис. 2. Распределение отношений Me_i/Me_3 для элементов Co (1), Pb (2), Mn (3), Fe (4) в ряду станций донных отложений.

содержанием элемента (Me_3) в отложениях северной части залива (станции А3–А14) использовали отношение Me_i/Me_3 , что позволило построить кривые, характеризующие накопление элементов с различным содержанием вдоль выбранной последовательности станций.

Среднее содержание Fe и Mn во взвеси р. Раздольная составило 5.4% и 1523 мкг/г, а в растворе – 23.7% и 14.8 мкг/л, соответственно [20].

Среднее содержание Fe и Mn в осадках северной части Амурского залива равно 5.9 и 0.0216% соответственно. Содержание этих элементов выше средних значений для залива определено в отложениях станций А9 (6.2, 0.0225%), А6 (6.5, 0.0230%), А8 (6.2, 0.0230%), А7 (6.5, 0.0241%), А11 (6.1, 0.0223%). Содержание в осадках других станций меньше (Fe–4.7–5.6%, Mn–0.0190–0.0209%) по сравнению со средним содержанием для отложений залива. Увеличение содержания Fe и Mn в осадках северной части залива связано с процессами флокуляции в зоне непосредственного влияния реки, которые в Амурском заливе продолжают до солености в 30 ‰ [7]. Также в зоне влияния речных вод образуются оксиды – гидроксиды Fe и Mn (рис. 2), которые, будучи эффективными химическими сорбентами, выводят из речных вод микроэлементы [21, 23].

Тяжелые металлы (Pb, Co, Ni, Zn, Cr, V, Cd, Cu, As). Концентрация металлов в р. Раздольной составила: во взвеси Zn – 65–164, Pb – 21–98, Cd – 0.08–

Таблица 1. Отношение содержания (Me_1/Me_3) для элементов, $C_{орг}$ и глинистых минералов в субколлоидной фракции осадков северной части Амурского залива

Элементы	Отношение Me_1/Me_3											
	ст. А9	ст. А10	ст. А6	ст. А8	ст. А7	ст. А11	ст. А12	ст. А13	ст. А14	ст. А5	ст. А4	ст. А3
Pb	0.97	0.88	1.20	1.11	1.15	1.08	1.01	1.06	1.17	0.90	0.78	0.70
Co	1.02	1.05	1.12	1.06	1.11	1.00	1.04	0.91	0.98	0.95	0.90	0.87
Be	1.02	1.02	1.01	0.94	1.20	1.06	1.05	0.88	1.02	0.99	0.78	1.03
Y	0.87	1.00	1.17	1.16	1.27	1.13	0.95	0.94	0.99	0.88	0.77	0.77
Ni	1.06	1.09	1.13	1.01	1.06	0.98	1.03	0.88	0.93	0.95	0.99	0.91
Zn	1.00	1.00	1.10	1.00	1.10	1.00	1.10	0.9	1.10	1.00	0.9	0.9
Cr	1.00	1.02	1.05	1.01	1.05	1.00	1.05	0.97	1.00	0.97	0.95	0.93
V	0.98	0.98	1.10	1.03	1.03	0.99	1.10	1.00	1.07	0.92	0.91	0.87
Cd	1.17	0.92	1.17	0.83	0.75	0.75	1.17	1.08	1.08	0.75	1.08	1.08
Fe	1.04	1.01	1.09	1.04	1.09	1.04	1.00	1.04	1.02	0.95	0.87	0.80
Mn	1.04	1.00	1.07	1.07	1.12	1.03	0.99	0.96	0.99	0.97	0.92	0.88
Mo	0.54	0.70	0.57	0.45	0.54	1.31	0.95	1.10	1.28	1.17	1.21	2.20
Cu	0.90	0.94	1.01	0.92	0.95	0.84	1.02	1.00	1.26	1.01	1.09	1.07
As	1.11	1.04	1.16	1.12	1.07	0.90	1.26	0.96	0.95	0.85	0.82	0.81
$C_{орг}$	0.87	0.97	0.88	0.84	0.82	0.83	1.00	1.02	1.04	1.18	1.26	1.29
Sc	1.02	1.03	1.07	1.08	1.07	1.01	1.07	0.91	0.95	0.93	0.93	0.93
Ga	1.00	1.01	1.05	1.04	1.04	1.02	1.10	0.96	1.00	0.94	0.93	0.91
Nb	0.99	0.98	1.03	1.06	1.03	1.01	1.11	0.95	1.00	0.94	0.96	0.95
Zr	1.00	1.00	0.99	1.06	1.03	1.02	1.13	0.99	1.02	0.9	0.9	0.9
Hf	1.03	1.06	0.99	1.06	1.03	1.02	1.13	0.99	1.02	0.90	0.88	0.88
Ta	1.01	1.00	1.04	1.07	1.03	1.04	1.13	1.01	1.02	0.92	0.89	0.88
W	1.14	1.06	1.03	1.39	1.11	0.94	1.23	0.83	0.81	0.91	0.83	0.72
Th	1.04	1.03	1.06	1.18	1.12	1.11	1.18	0.95	0.97	0.84	0.79	0.74
ГС*	0.81	0.81	1.03	0.81	1.14	1.22	1.29	0.85	0.89	1.00	1.29	0.85
СМ**	1.23	1.23	0.94	1.35	0.99	0.82	0.99	0.96	0.99	0.92	0.87	1.21

* Гидрослюда.

** Сметиты.

0.91, Ni – 34–77 мкг/г; в растворе Zn – 0.08–0.90, Pb – 0.01–0.07, Cd – 0.003–0.03, Ni – 0.6–0.9 мкг/л [20].

Величина отношений исследованных элементов выше единицы свойственна осадкам станций А6 (1.05–1.20), А7(1.03–1.15), А8(1.01–1.11), А14 (1.07–1.17) (табл. 1), что соответствует накоплению Fe и Mn (рис. 2). Наиболее показателен синхронный характер накопления Fe и Mn с Pb, Zn, Cr, V, связанный с сорбцией этих металлов (в основном элементов группы железа) на окси – гидроксидах Fe и Mn [11, 24, 25]. Подобная связь показана на примере рек Черноморского бассейна, где до 60% Co и от 1.0 до 31.6% Cr адсорбировано на поверхности аморфных окси – гидроксидов Fe и Mn [2]. Благодаря этому значительная часть растворенных форм тяжелых металлов в воде переходит в осадки [26].

Получены уравнения, устанавливающие линейную зависимость содержания V, Co, Pb с Fe ($r^2 = 0.59–0.82$) и Mn ($r^2 = 0.39–0.82$). Необходимо отметить, что характер распределения содержания Ni аналогичен элементам группы железа, но выявлена слабая линейная зависимость.

Кадмий – элемент, входящий в группу железа, и одновременно металл, накапливающийся благодаря антропогенным факторам. Выявлено повышенное содержание этого элемента в отложениях станций А6 (0.14), А7 (0.12), А9 (0.14), А12 (0.14), А13 (0.13) и А14 (0.13 при среднем содержании 0.12 мкг/г), которое связано с сорбцией на окси – гидроксидах Fe и Mn.

Особенно необходимо отметить накопление меди в осадках залива, распределение содержания которой не выявило связи с Fe и Mn (табл. 1). Наибольшее содержание Cu соответствует осад-

кам станций А14 (27.84), А5 (22.26), А4 (24.0), А3 (23.67) (при среднем содержании 22.11 мкг/г), которые примыкают к береговой черте г. Владивостока. Повышенное содержание Cu может быть связано с антропогенными факторами, поскольку медь в большей степени связывается с органическими соединениями средней молекулярной массы [8], а в отложениях этих станций определено повышенное содержание $C_{орг}$ (табл. 1). Коэффициент корреляции Cu с $C_{орг}$ равен 0.592.

В морской воде содержится 2–5 мкг/л мышьяка [19]. Содержание As (рис. 3) в осадках станций А9 (16.1), А6 (16.9), А8 (16.2), А7 (15.5), А12 (18.3) больше по сравнению со средним содержанием в отложениях северной части залива (14.6 мкг/г). Этим же отложения свойственно содержание Fe и Mn выше среднего содержания для осадков залива. Можно полагать, что дополнительное увеличение содержания As в осадках, подверженных влиянию реки, произошло под влиянием процессов сорбции на окси – гидроксидах Fe и Mn [19]. Коэффициент корреляции As с Fe и Mn равен 0.671 и 0.639 соответственно.

Наибольшее содержание As выявлено в отложениях ст. А12, которое на 20% выше по сравнению со средним содержанием в осадках залива. Обычное содержание As в незагрязненных человеческой деятельностью осадках равно 5–10 мкг/г [6]. На п-ве Де–Фриз расположена станция по очистке бытовых стоков г. Владивостока, поэтому можно предположить, что повышенное содержание тяжелых металлов в осадках ст. А12 связано с ее работой. В частности, полученные нами содержания As (18.3 мкг/г) на 45–73% превышают концентрацию этого элемента в незагрязненных осадках. В отложениях этой станции отмечено повышенное содержание всех исследованных элементов по сравнению с их средним содержанием в отложениях залива. Величина отношения (1.01–1.17) элементов в осадках этой станции меньше по сравнению с отложениями, связанными с сорбцией элементов на окси – гидроксидах Fe и Mn. Можно говорить, что повышенное содержание некоторых металлов в отложениях ст. А12 не связано с содержанием Fe (5.9%) и Mn (0.0213% по сравнению со средним содержанием 0.0216%).

Молибден. Принято считать, что Mo относится к числу подвижных элементов в геологических процессах, поэтому в гипергенных условиях сравнительно легко переходит в раствор. Преобладающая форма переноса Mo в речных водах – растворенная [13]. Среднее содержание Mo в субколлоидной фракции взвесей рек Днепр, Дунай, Кубань, Риони, Чорх составило 1.4 мкг/г, а в растворе вод этих рек 0.10–0.53 мкг/л [11].

Распределение молибдена в осадках залива отличается от распределения других элементов (рис. 3, табл. 1). Повышенное содержание этого

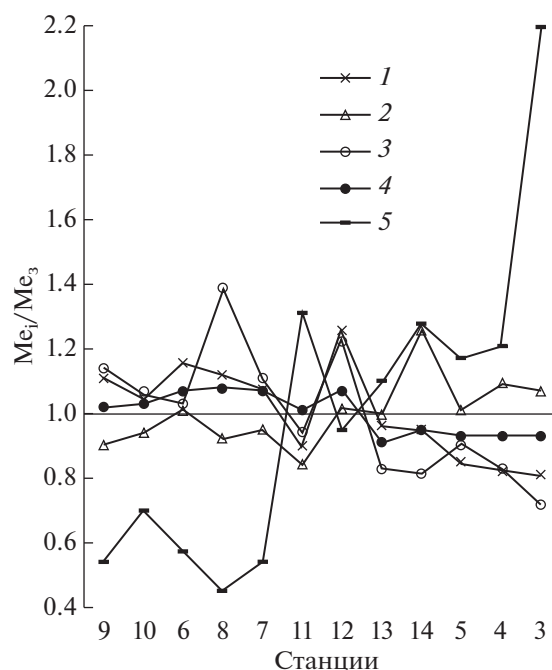


Рис. 3. Распределение отношений Me_i/Me_3 для элементов As (1), Cu (2), W (3), Sc (4), Mo (5) в ряду станций донных отложений.

элемента выявлено в отложениях станций А11 (4.66), А13 (3.93), А14 (4.55), А5 (4.19), А4 (4.32), А3 (7.86) при среднем содержании 3.57 мкг/г. Необходимо отметить, что среднее содержание Mo в отложениях станций А9, А10, А6, А8, А7 равно только 2 мкг/г, что значительно меньше среднего содержания для осадков залива. Аналогичное распределение свойственно $C_{орг}$ (табл. 1), увеличение содержания которого начинается в отложениях станций А12 (3.09), А13 (3.16), А14 (3.22), А5 (3.65), А4 (3.90), А3 (4.00) при среднем содержании 3.1%. Молибден относится к числу биофильных элементов [4], поэтому значительное увеличение содержания (на 9–55%) по сравнению со средним содержанием этого элемента может быть связано с прижизненным накоплением планктоном и зоопланктоном [9]. Коэффициент корреляции Mo с $C_{орг}$ равен 0.755.

Повышенное содержание тяжелых металлов в субколлоидной фракции осадков северной части залива связано с процессами флокуляции и сорбции на окси – гидроксидах Fe, Mn; прижизненным накоплением планктоном (Cu, Mo) и антропогенными факторами.

Редкие и рассеянные элементы (Sc, Ga, Nb, Zr, Hf, Ta, Th, W). Скандий – малоподвижный элемент в большинстве геохимических обстановок. Средняя концентрация Sc в речных водах – 0.04 мкг/л [18].

Повышенное содержание всех исследованных элементов, в частности скандия (рис. 3), выявлено в субколлоидной фракции донных отложений, что подтверждается его присутствием в слюдах, а в плагиоклазе наличие этого элемента не установлено [1].

Содержание Sc (16.09–16.92 при среднем содержании 15.66 мкг/г) определено в отложениях, непосредственно подверженных влиянию реки (ст. А9, А10, А6, А8, А7, А11, А12). Величина отношений (1.01–1.08) для отложений этих станций незначительно выше единицы (табл. 1), что косвенно свидетельствует об отсутствии процессов, ведущих к накоплению этого элемента, и указывает на различия в минеральном составе осадков. Отложения станций с А7 по А12 содержат повышенное количество гидрослюды (31–35 при среднем количестве 27.1%), а станций с А9 по А7 – смектитов (41–56 при среднем количестве 41.5%). В гипергенных условиях скандий переносится, в основном, во взвеси в составе глинистых минералов [3], что подтверждается его повышенным присутствием в слюдах [1].

Средняя концентрация Ga во взвеси 9.2 мкг/г и растворе – 0.10 мкг/л [10]. Формы нахождения галлия в речной взвеси специально не исследовались, но, судя по корреляционным связям с Al и Fe, он находится в литогенной форме (в структуре обломочных и глинистых минералов) [12], которая может составлять до 98.8% [9].

Средняя концентрация во взвеси Zr–102 и Hf–1.5 мкг/л при содержании в растворе Zr–2.6 мкг/л. Среднее содержание Zr в субколлоидной фракции взвеси 154 мкг/г. В процессе гипергенеза эти элементы мигрируют в составе взвеси [10].

Распределение содержания Ga, Nb, Zr, Hf, Ta, Th подобно накоплению Sc в отложениях залива (таблица). Наибольшее содержание элементов выявлено в осадках станций: Ga с А10 по А12 (26.56–28.72 при среднем содержании 26.21 мкг/г); Nb с А9 по А12 (11.64–13.10 при среднем содержании 11.85 мкг/г); Zr с А9 по А12 (119.7–131.6 при среднем содержании 118.40 мкг/г); Hf с А9 по А12 (3.70–4.06 при среднем содержании 3.60 мкг/г); Ta с А9 по А14 (0.95–0.96 при среднем содержании 0.94 мкг/г); Th с А9 по А12 (16.55–18.95 при среднем содержании 16.07 мкг/г). Величина отношений этих элементов в осадках, подверженных влиянию реки, несущественно выше единицы. Следовательно, редкие и рассеянные элементы при гипергенном перемещении, в основном, сосредоточены в глинистых минералах [3].

Выявлено повышенное содержание W в отложениях станций А9, А8, А12 (3.25, 3.96, 3.49 при среднем содержании 2.85 мкг/г) по сравнению со средним содержанием в осадках залива (рис. 3). Содержание W в осадках ст. А8 на 32% выше по сравнению с рядом расположенными отложения-

ми ст. А6 (2.92) и в отложениях ст. А12 – на 23% по сравнению с осадками ст. А11 (2.69 мкг/г). В отложениях станций А8 и А12 определено более высокое количество гидрослюды и смектитов (22, 35 и 56, 41 при среднем количестве 27.1 и 41.5%), что дает основание полагать, что увеличение содержания вольфрама связано с входением в состав этих минералов (табл. 1).

Наибольшее отношение Me_1/Me_3 (1.07–1.23) характерно для всех исследованных редких и рассеянных элементов в осадках ст. А12, что связано, как отмечалось выше, с присутствием в составе 35% гидрослюды и 41% смектитов. Наименьшая величина отношений Me_1/Me_3 (0.79–0.96) определена для осадков ст. А4, в составе которых выявлено 35% (ГС), 36% (СМ) и 29% (ХЛ).

В процессе гипергенеза редкие и рассеянные элементы перемещаются в составе взвеси, поэтому их ионы не участвуют в процессах флокуляции и сорбции на окси – гидроксидах Fe и Mn. Следовательно, в донных отложениях залива эти элементы находятся в составе глинистых минералов.

Проведенные статистические процедуры над выборкой показали хорошее соответствие предполагаемых и реальных групп. Методом Q – кластерного анализа (рис. 4) выделено два кластера первого порядка А и В, которые распались на четыре кластера второго порядка А1, А2, В1, В2. Осадки кластера первого порядка А расположены в зоне непосредственного влияния реки, где происходят процессы флокуляции и сорбции на поверхности окси – гидроксидов Fe, Mn, за исключением осадков ст. А10 (вблизи материкового берега, в стороне от речного потока), расположенных особняком в составе кластера второго порядка А2. Кластер В распался на два кластера второго порядка: В1 (станции А4, А3, А5, расположенные на траверзе п-ва Песчаный) и кластер В2 (станции А13, А14, примыкающие к береговой черте г. Владивостока).

Методом R – кластерного анализа (рис. 5) выявлено два кластера первого порядка (А, В), которые распались на четыре кластера второго порядка (А1, А2, В1, В2). Кластер А характеризуется повышенным содержанием элементов способных сорбироваться на окси – гидроксидах Fe, Mn (А1а1) и входящих в состав гидрослюды (А1б). Здесь же расположены элементы, подверженные влиянию антропогенного фактора (ст. А12). Кластер В характеризуется повышенным содержанием элементов (Cu, Mo – кластер В1), накапливающихся в процессе жизнедеятельности планктона. Особняком расположен кластер второго порядка В2, соответствующий смектиту (СМ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты статистической обработки естественным образом выделили в осадках северной

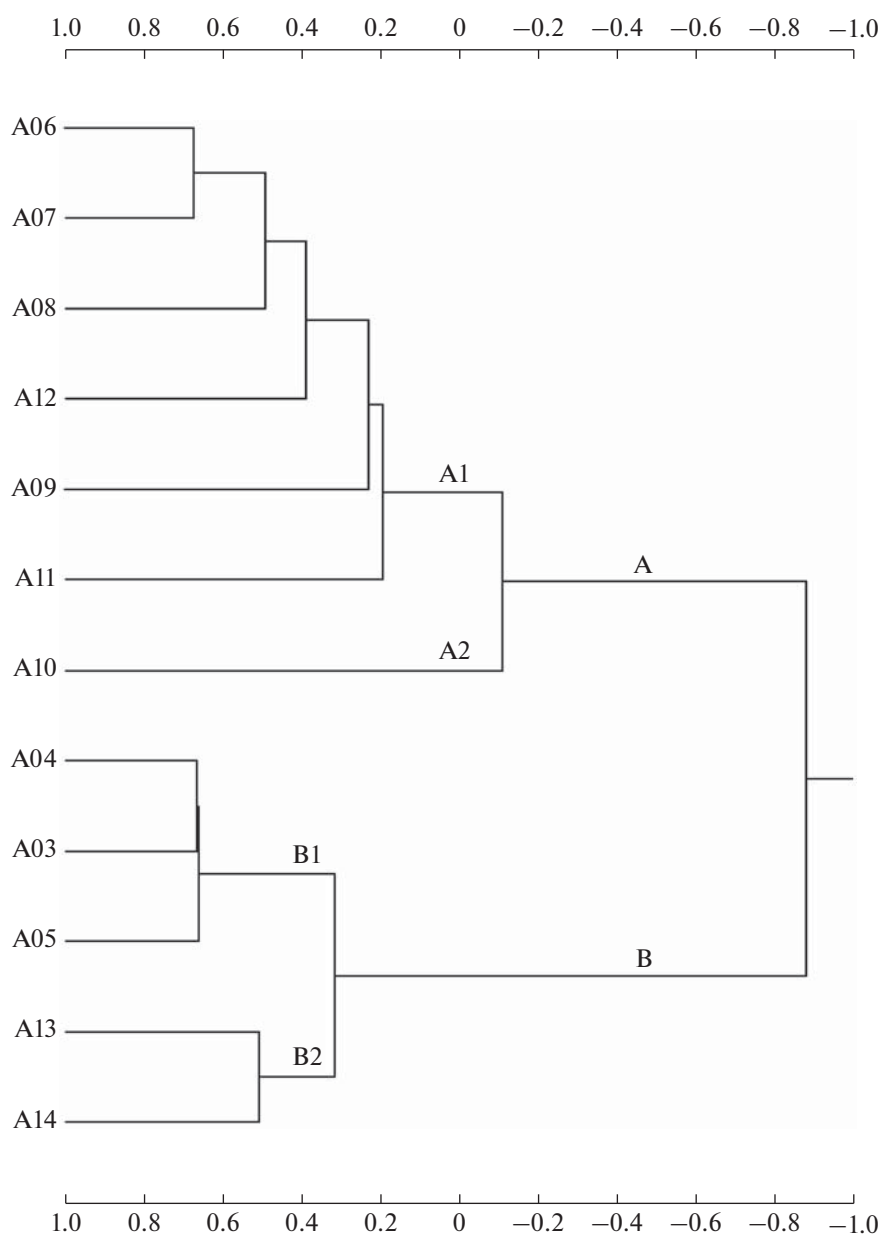


Рис. 4. Результаты статистической обработки данных с помощью Q кластерного анализа (диаграмма связей между станциями, упорядоченная по местоположению пробоотбора). По горизонтальной оси – значения коэффициентов корреляции.

части Амурского залива три биогеохимические зоны, находящиеся: 1) под непосредственным влиянием р. Раздольной (флокуляция, сорбция на поверхности окси – гидроксидов Fe, Mn), которое способствует увеличению содержания тяжелых металлов (Cr, Zn, Co, V, Cd, As, Pb) на 5–17%; 2) не подверженные влиянию реки (содержания, близкие к средним содержаниям для этой части залива); 3) подверженные антропогенной нагрузке, что способствует увеличению содержания Cr, Pb на 5–6% и As, Cu 20–21%. Проведенные статистические процедуры, выполненные

над выборкой, показали хорошее соответствие предполагаемых и реальных групп.

Сравнение результатов рентгеноструктурного и химического анализов показало, что исследованные элементы входят в состав глинистых минералов (Pb, Co, Ni, Zn, Cr, V, Cu – гидрослюды и смектитов; Cd, As–хлорита) субколлоидной фракции донных осадков. Элементы в гипергенных условиях перемещаются во взвеси где их ионы не участвуют в процессах сорбции на поверхности окси – гидроксидов Fe и Mn, но входят в состав глинистых минералов субколлоидной

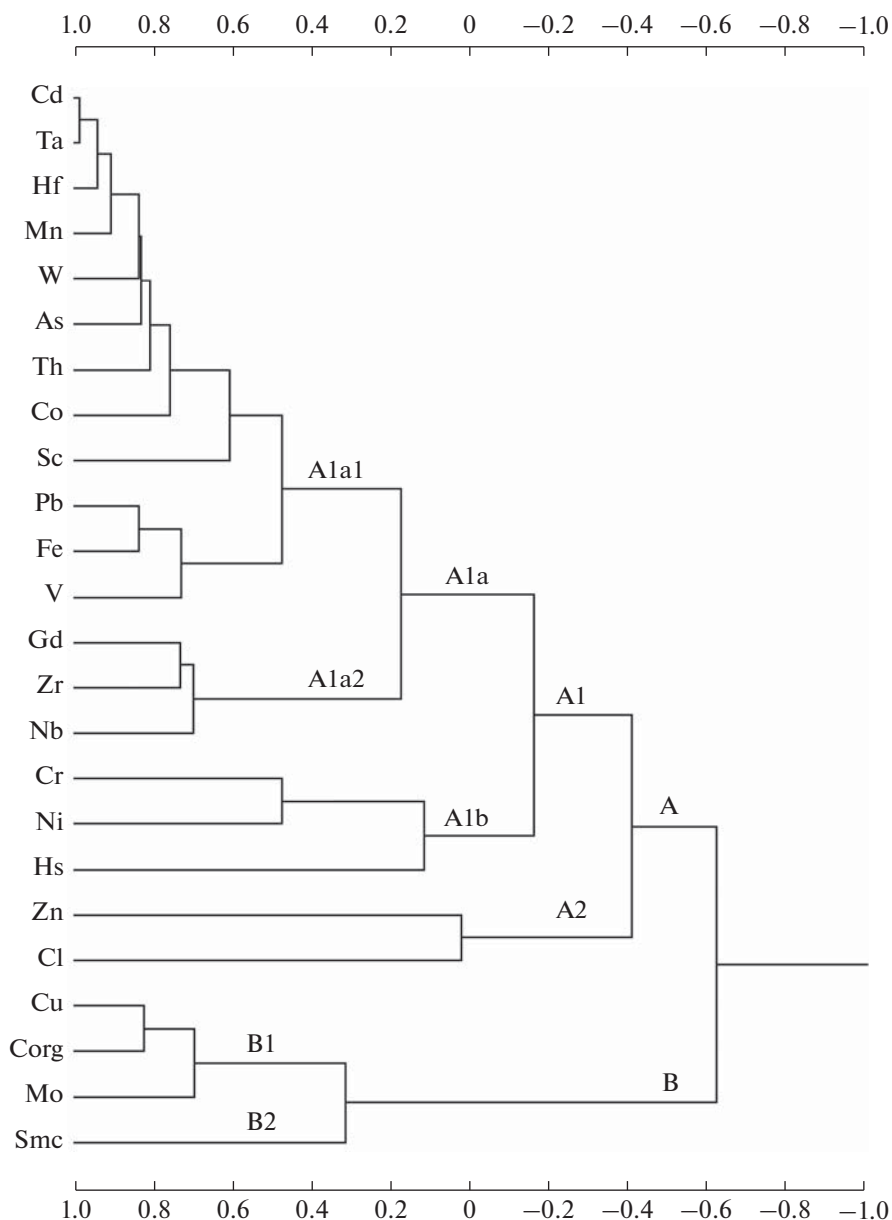


Рис. 5. Результаты статистической обработки данных с помощью R кластерного анализа (диаграмма связей между переменными – элементами и глинистыми минералами: Hs – гидрослюда; Smc – смектиты; Cl – хлорит). По горизонтальной оси – значения коэффициентов корреляции.

фракции. Однако такие элементы как Cu, Mo, As в значительно большей степени связаны с органическим веществом (C_{org}), выявленным в отложениях станций, примыкающих к береговой черте г. Владивостока.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-05-02667.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Борисенко Л.Ф.* Скандий. Основные черты геохимии, минералогии, генетические типы месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 129 с.
2. *Волков И.И.* Химические элементы в речном стоке и формы их поступления в море (на примере рек Черноморского бассейна) // Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М.: Наука, 1975. С. 85–113.
3. *Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов.* Т. 1. Геохимия редких элементов. М.: Наука, 1964. 686 с.
4. *Геохимия молибдена и вольфрама.* М.: Наука, 1971. 128 с.
5. *Дударев О.В., Боцул А.И., Савельева Н.И. и др.* Маштабы изменчивости литолого-биогеохимических процессов в эстуарии реки Раздольная (Японское море): потоки терригенного материала и форми-

- рование донных осадков // Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием речного стока. Владивосток: Дальнаука, 2005. С. 7–40.
6. Емельянов Е.М., Кравцов В.А. О причинах повышенных содержаний мышьяка в Балтийском море и Вислинском заливе // Геохимия. 2007. № 8. С. 871–888.
 7. 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.
 8. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 270 с.
 9. Лисицын А.П. Процессы океанской седиментации. М.: Наука, 1978. 392 с.
 10. Лисицын А.П., Лукашин В.И., Гурвич Е.Г. и др. О соотношении выноса элементов реками и их накопления в донных осадках океанов // Геохимия. 1982. № 1. С. 106–113.
 11. Лубченко И.Ю., Белова И.В. Миграция элементов в речных водах // Литол. и полезн. ископаемые. 1973. № 2. С. 23–29.
 12. Лукашин В.И., Лисицын А.П. Галлий // Геохимия элементов-гидролизатов. М.: Наука, 1980. С. 50–70.
 13. 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.
 14. Павлюткин Б.И., Рынков В.С. Причины четковидного строения долины реки Раздольная (Южное Приморье) и закономерности формирования ее тиррасового комплекса // Современное осадконакопление и четвертичный морфолитолиз Дальнего Востока. Владивосток: 1982. С. 29–37.
 15. Петелин В.П. Гранулометрический анализ морских донных осадков. М.: Наука, 1967. 128 с.
 16. 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.
 17. Сорокина О.А., Зарубина Н.В. Химический состав донных отложений среднего течения р. Амур // Тихоокеан. Геология. 2011. Т. 30. №5. С. 105–113.
 18. Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора. Ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.
 19. Чертко Н.Л., Чертко Э.Н. Геохимия и экология химических элементов. Минск: Изд-во центр БГУ, 2008. 140 с.
 20. Шулькин В.М., Богданова Н.Н., Киселев В.И. Металлы в речных водах Приморского края // Геохимия. 2007. № 1. С. 79–88.
 21. Aston S.R., Chester R. The influence of suspended particles on the precipitation of iron in natural water // Est. Coast. Mar. Sci. 1973. V. 1. P. 225–231.
 22. 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. 7. № 7. P. 803–832.
 23. Gibbs R.L. Mechanism of trace metal transport in rivers // Science. 1973. V. 80. № 4081. P. 70–73.
 24. James R.O., Healy T.W. Adsorption of hydrolyzable metals ions at the oxide water interface. III. A thermodynamic model of adsorption // J. Colloid Interface Sci. 1972. V. 40. P. 65–81.
 25. James R.O., Mac Naughton I. The adsorption of aqueous heavy metals on inorganic systems // Geochim. Cosmochim. Acta. 1977. V. 41. P. 1549–1555.
 26. Turekian K.K. The fate of metals in the oceans // Geochim. Cosmochim. Acta. 1977. V. 41. P. 1139–1144.

Features of Accumulation of Elements Subcolloid Fraction of the Ground Sedimentations of Amur Bay (the Sea of Japan)

D. M. Polyakov and I. V. Utkin

Defined average content elements (Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, V, Co, Cd, Ni, As, Sc, Ga, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Th, Mo) in subcolloidal fraction sediment the northern part of the Amur Bay. It is shown to increase the content of heavy metals (Pb, Co, Ni, Zn, Cr, V, As) by 5–17% in comparison with the average values for the deposits directly exposed to Razdol'naya river associated with the flocculation and sorption on theoxy – hydroxides Fe and Mn. A linear dependence of the accumulation of heavy metals Fe and Mn content. An increase in the content of Cu and Mo (49 and 44%, respectively) associated with the accumulation of plankton and intravital V, Cr, Co, Ni, Zn, Cd, As (at 2–20%) in the sediments prone human impact.