

УДК 551.465

ГЕОХИМИЯ ВЗВЕШЕННОГО ВЕЩЕСТВА В МАРГИНАЛЬНОМ ФИЛЬТРЕ РЕКИ ВОЛГИ

© 2019 г. **В. Н. Лукашин**, М. Д. Кравчишина, А. А. Клювиткин*,
А. Н. Новигатский, Н. В. Политова

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

**e-mail: klyuvitkin@ocean.ru*

Поступила в редакцию 30.10.2016 г.

После доработки 25.06.2018 г.

Принята к публикации 08.02.2018 г.

Представлены первые данные по многолетнему исследованию маргинального фильтра (МФ) р. Волги. Рассмотрены концентрации взвеси, взвесеобразующих химических элементов и микроэлементов. Рассчитаны коэффициенты обогащения взвеси химическими элементами относительно верхней литосферы, а также их корреляционные связи на разных этапах МФ. Показано, что осадочное вещество, поставляемое в море с речным стоком, коренным образом изменяется как в количественном, так и в качественном отношении.

Ключевые слова: Каспийское море, маргинальный фильтр, рассеянное осадочное вещество, водная взвесь, органическое вещество, аморфный кремнезем, микроэлементы

DOI: 10.31857/S0030-1574593421–432

Крупнейшая в Европе р. Волга приносит в Каспийское озеро-море ежегодно 233 км^3 воды — это более 80% всего поступающего речного стока [14]. Здесь самая большая (более 200 км) зона смешения речных и морских вод, или маргинальный фильтр (МФ), где происходит преобразование речной воды и взвеси в морскую воду и взвесь. Исследование МФ реки важно для понимания взаимодействия компонент системы Каспийского озера-моря и процессов, в нем происходящих. Изучением этих процессов в зонах смешения речных вод с морскими в разных морях занимались многие исследователи [5–14, 16–18, 20–21 и др.]. Термин «маргинальный фильтр» введен А. П. Лисицыным при исследовании устьевых зон великих северных рек в 1993 г. в 49-м рейсе НИС «Дмитрий Менделеев». Он предложил модель МФ, представлявшую последовательность процессов, происходящих в зоне смешения речных и морских вод по мере увеличения солёности [8, 9]. С увеличением солёности в процессе смешения речной и морской вод происходит трансформация вещества, обусловленная взаимодействием механических, физико-химических и биологических процессов, что характерно для всех рек, впадающих в моря и океаны.

Следует отметить, что схема работы МФ р. Волги отличается от принципиальной модели

[8], созданной на основе данных изучения зоны смешения в устьях крупных рек российской Арктики. Кроме того, солёность вод Северного Каспия невысока (менее 13 епс), что определяет главные особенности работы МФ р. Волги. МФ — это достаточно сложная природная система, и ее граница может смещаться во времени (по сезонам) как в сторону моря (в половодье), так и в сторону реки (в межень).

Исследование МФ р. Волги было начато нами в 2008 г. в рейсах НИС «Рифт (2008–2012 гг.) [1–4, 11] и «Никифор Шурекоев» (2013–2015 гг.) и продолжается по настоящее время. Используются материалы девяти экспедиций. Работы в области МФ проводились по единой программе и единой методике. В настоящей работе приводятся первые обобщенные данные по МФ Волги, полученные в 9 рейсах в разные сезоны года в течение 7 лет на акватории в пределах $42^{\circ}45'–45^{\circ}31' \text{ с. ш.}$ и $45^{\circ}19'–49^{\circ}31' \text{ в. д.}$ (рис. 1).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вода для исследования взвеси отбиралась на ходу судна чистым пластиковым ведром или через систему проточной лаборатории при постоянном контроле солёности STD-зондом. Взвесь выделялась мембранной ультрафильтрацией воды на фильтрационных воронках фир-

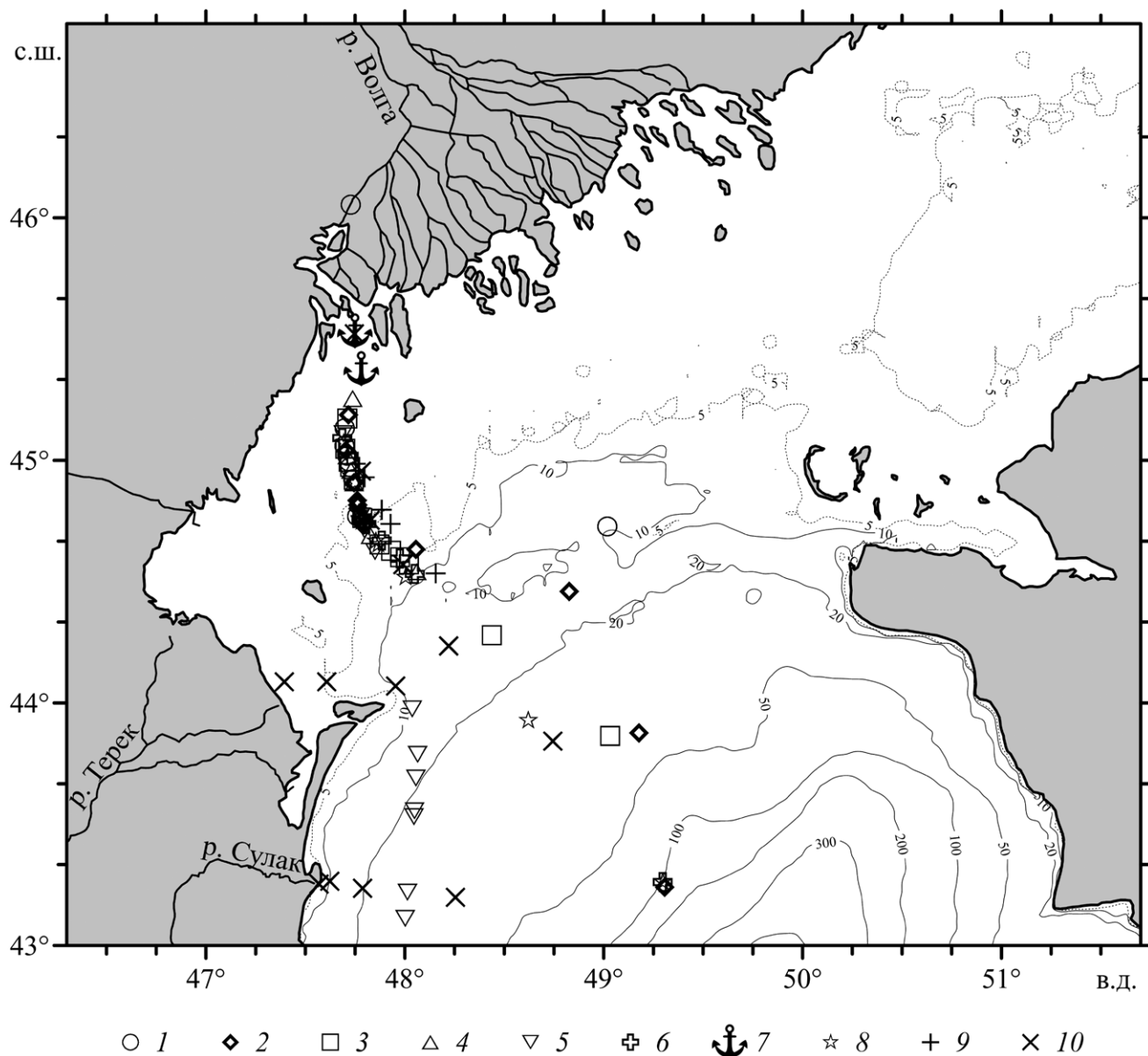


Рис. 1. Схема маршрутов судов при исследовании маргинального фильтра р. Волги.

1 — 27-й рейс НИС «Рифт» (июль 2008 г.); 2 — 29-й рейс НИС «Рифт» (ноябрь 2008 г.); 3 — 30-й рейс НИС «Рифт» (апрель 2009 г.); 4 — 32-й рейс НИС «Рифт» (сентябрь 2009 г.); 5 — 35-й рейс НИС «Рифт» (июнь 2010 г.); 6 — 39-й рейс НИС «Рифт» (апрель 2012 г.); 7 — 41-й рейс НИС «Рифт» (сентябрь 2012 г.), ст. Якорь-1 и Якорь-2; 8 — 41-й рейс НИС «Рифт»; 9 — НИС «Никифор Шуреков» (август 2013 г.); 10 — НИС «Никифор Шуреков» (ноябрь 2015 г.).

мы Sartorius через ядерные фильтры с размером пор 0,45 мкм и диаметром 47 мм. Химический состав взвеси определялся под руководством В. В. Гордеева разными методами: спектрофотометрическим — Si, Al, P (точность 2–5%), кулонометрическим — $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{карб}}$ (точность 5–10%), атомно-абсорбционным (точность до 10%). Для контроля правильности анализов использовались международные стандарты СДО-1, СДО-3 (СССР), GSD-2, GSD-6 (КНР), BCR-414 (Канада). Аморфный кремнезем рассчитывался

методом терригенной матрицы, за терригенную матрицу принимался состав глин и глинистых сланцев Русской платформы [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все данные по солености (S), концентрациям взвеси и химических элементов приведены в табл. 1. В исследуемой акватории соленость увеличивается с удалением от речного устья (дельты) в море от 0 до 11,4 епс. Полученные

Таблица 1. Концентрации взвеси и химических элементов в пробах маргинального фильтра Волги, Сулака и Терека: Si–Fe в %, остальные в 10⁻⁴%

Станция	Координаты		S, епс	Концент- рация взвеси, мг/л	Si	Al	P	C _{орг}	C _{карб}	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb
	с.ш.	в.д.													
27-й рейс НИС «Рифт», июль-август 2008 г.															
R-9	44° 20.389'	49° 42.592'	8.9	1.13											
R-11	44° 43.667'	49° 01.066'	7.5	5.87											
R-12	44° 46.170'	47° 45.632'	6	12.0											
R-13	44° 55.283'	47° 44.479'	5	11.3											
R-14	44° 58.307'	47° 43.529'	3.5	9.56											
R-15	44° 59.734'	47° 43.066'	2.2	10.0											
R-16	45° 01.070'	47° 42.626'	1.1	6.33											
R-17	45° 03.591'	47° 41.783'	0.3	10.7											
R-18	45° 07.935'	47° 41.914'	0	13.0											
29-й рейс НИС «Рифт», ноябрь 2008 г.															
8-1	43° 14.424'	49° 18.372'	11.1	0.41	17.75	2.24	0.49	23.9	1.7						
24	43° 52.547'	49° 10.651'	10.5	0.46	15.58	2.88	0.44	22.1	2.2						
25	44° 27.569'	48° 49.640'	9.0	1.43	18.07	1.89	0.52	22.8	2.0						
26	44° 37.987'	48° 03.393'	8.0	12.1	21.77	2.71	0.23	16.4	2.2						
27	44° 43.907'	47° 47.493'	7.0	12.4	15.22	3.76	0.22	15.4	1.9						
28	44° 48.943'	47° 45.831'	5.8	6.89	15.58	4.43	0.25	24.7	1.5						
29	44° 50.096'	47° 45.679'	5.1	4.30	15.24	2.56	0.26	28.6	1.1						
30	44° 54.497'	47° 44.668'	4.1	4.59	19.13	2.75	0.26	26.0	1.4						
31	45° 02.423'	47° 42.190'	0.3	2.15	20.45	4.82	0.32	4.9	1.7						
32	45° 11.245'	47° 42.998'	0.2	6.87	22.05	4.45	0.17	3.4	1.4						
30-й рейс НИС «Рифт», апрель-май 2009 г.															
R-10	43° 51.832'	49° 01.982'	11.3	0.62	17.75	2.24	0.25	19.3	1.2	8.03	1500	49	135	7800	
П-2	43° 51.841'	49° 01.983'	10.1	0.67						2.32	560	170	660	2600	
R-11	44° 16.715'	48° 26.228'	9.8	0.6	15.58	2.88	0.35	22.8	0.9	4	1000	155	680	3800	
П-3	44° 34.269'	48° 01.181'	8.7	1.08	18.07	1.89	0.29	19.4	1.5	1.67	495	52	220	1000	

Таблица 1. Продолжение

Станция	Координаты		S, епс	Концент- рация взвеси, мг/л	Si	Al	P	C _{орг}	C _{карб}	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb
	с.ш.	в.д.													
П-4	44° 36.035'	47° 58.552'	8	1.5	21.77	2.71	0.28	20.1	1.0	0.92	495	56	380	20	
П-5	44° 37.631'	47° 55.866'	7	0.93	15.22	3.76	0.44	21.0	1.2	2.1	1330	37	110	55	
П-6	44° 39.144'	47° 52.400'	6	1.53	15.58	4.43	0.38	16.2	1.8	1.12	420	15	<30	62	
П-7	44° 45.734'	47° 47.139'	5	2.4	15.24	2.56	0.22	16.2	1.8	0.61	340	28	40	10	
П-8	44° 55.178'	47° 44.592'	4	3.17	19.13	2.75	0.02	13.3	1.8	3.8	890	118	118	2500	
П-9	44° 58.407'	47° 43.503'	3	2.5						1.15	1080	17	17	68	
П-10	44° 59.646'	47° 43.096'	2	1.8	20.45	4.82	0.25	2.6	1.8	1.43	1330	28	28	150	
П-11	45° 02.815'	47° 42.041'	1	3.67						1.5	980	18	18	58	
П-12	45° 10.292'	47° 42.688'	0.21	6.08	22.05	4.45	0.12	2.6	1.8	4.37	1080	40	40	93	
32-й рейс НИС «Рифт», сентябрь 2009 г.															
9	42° 43.668'	49° 17.202'	10.2	1	10.14	2.13	0.38	20.4	2.9	0.60	380	70	340	5	30
10	44° 32.479'	48° 03.643'	8.4	2.1	11.10	2.47	0.43	20.5	2.4	0.62	970	70	430	30	310
11	44° 41.408'	47° 49.632'	5.6	5.9	14.73	2.19	0.35	21.7	1.8	0.42	470	55	240	60	20
12	44° 49.986'	47° 45.869'	4.07	7.6	14.59	1.96	0.38	21.5	1.7	0.42	630	40	160	50	30
13	44° 54.499'	47° 44.714'	3.03	4.9	14.48	2.53	0.45	19.0	1.6	2.10	1700	65	210	40	15
14	44° 57.534'	47° 43.763'	2.08	9.9	18.20	3.16	0.59	13.9	1.8	1.50	1300	40	110	18	20
15	45° 01.083'	47° 42.632'	1.08	18.7	20.86	4.55	0.32	9.3	1.4	2.30	1800	43	90	30	30
16	45° 15.280'	47° 44.292'	0.19	52.1	27.67	6.84	0.11	5.7	0.1	4.10	1250	34	65	40	28
35-й рейс НИС «Рифт», июнь 2010 г.															
44	42° 44.337'	47° 58.230'	10.23	1.03	9.49	2.15	0.33	24.6	2.0	0.69	1200	70	135	45	
45	43° 06.668'	48° 00.076'	8.96	1.21	11.50	2.55	0.37	21.2	2.2	0.43	1100	110	160	52	
46	43° 13.136'	48° 00.836'	8.75	1.15	9.32	1.86	0.33	23.0	2.8	0.52	1900	150	720	105	
47	43° 31.835'	48° 02.793'	8.05	1.26	11.25	2.12	0.31	22.2	2.5	0.45	1300	80	370	130	
48	43° 33.265'	48° 02.942'	8.03	1.22	10.31	1.98	0.35	21.2	2.9	0.52	2000	80	520	<10	
49	43° 41.383'	48° 03.395'	6.85	1.69	10.89	2.35	0.49	19.6	2.9	0.63	2000	130	1400	200	
50	43° 47.245'	48° 03.847'	6.06	2.08	11.32	2.35	0.31	21.3	2.5	1.36	1700	85	550	150	

Таблица 1. Продолжение

Станция	Координаты		S, епс	Концент- рация взвеси, мг/л	Si	Al	P	C _{орг}	C _{карб}	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb
	с.ш.	в.д.													
51	43° 58.534'	48° 02.274'	4.95	1.83	11.78	2.38	0.3	27.4	0.9	0.44	1800	35	115	40	
52	44° 37.401'	47° 50.982'	2.35	1.91	13.37	2.14	0.29	24.2	1.4	0.58	1300	<10	120	57	
53	44° 42.727'	47° 47.818'	2.02	1.63	12.21	2.38	0.3	25.4	1.2	0.58	2270	20	340	<10	
54	44° 44.757'	47° 47.211'	1.04	1.54	14.21	4.12	0.57	20.6	0.7	1.35	4240	25	440	<10	
55	44° 46.236'	47° 46.724'	0.77	2.13	15.52	4.14	0.29	17.8	1.2	1.65	3820	50	220	<10	
56	45° 06.526'	47° 41.449'	0.01	8.2	19.88	5.28	0.43	13.7	0.4	0.6	2000	55	460	<10	
39-й рейс НИС «Рифт», май 2012 г.															
МФ-1	45° 05.520'	47° 41.140'	0.23	20.7	26.88	7.32	0.35	5.7	0.9	0.92	1100	18	130	12	6.6
МФ-2	44° 45.460'	47° 46.920'	1.2	12.9	18.05	4.75	0.28	6.2	2.7	0.45	1100	<10	620	18	11.4
МФ-3	44° 44.980'	47° 47.500'	2	11.6	18.61	3.63	0.20	6.9	3.1	0.49	1200	10	1100	93	24
МФ-4	44° 44.260'	47° 48.330'	3.38	10.3	20.51	4.14	0.26	9.9	1.6	0.69	930	13	160	24	19
МФ-5	44° 40.170'	47° 53.060'	4.96	6.3	18.64	3.98	0.23	13.9	1.3	0.79	890	50	610	270	57
МФ-6	44° 35.700'	47° 58.460'	7.57	3.41	15.31	3.13	0.29	17.6	2.1	0.66	910	35	610	130	<2
МФ-7	44° 31.930'	48° 03.030'	9.15	1.05	16.11	2.93	0.37	18.2	2.5	0.66	1100	25	860	110	24
41-й рейс НИС «Рифт», октябрь 2012 г.															
Якорь 1	45° 31.747'		0	12.6	22.7	7.13	0.11	2.12	0.84						
Якорь 2	45° 22.557'		0	11.7	23.9	6.46	0.11	2.12	1.5						
МФ1	45° 04.344'		0.22	30.2											
МФ2	44° 54.440'		1	29.4											
МФ3	44° 49.470'		2	14.0											
МФ4	44° 46.890'		3	10.6											
МФ5	44° 45.620'		4.2	6.44											
МФ6	44° 45.330'		5.2	7.78											
МФ7	44° 44.850'		6	10.5											
МФ8	44° 40.000'		7.2	14.1											
МФ9	44° 39.140'		8	16.0											

Таблица 1. Продолжение

Станция	Координаты		S, епс	Концент- рация взвеси, мг/л	Si	Al	P	C _{орг}	C _{карб}	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb
	с.ш.	в.д.													
МФ10	44° 31.090'		9.6	7.41											
МФ11	43° 55.620'		10.6	0.83											
НИС «Никифор Шуреков», август 2013 г.															
НШ-1301	45° 01.653'		2.6	10.1	19.90	3.22	0.44	12.6	1.8	1.40	4800	17	240	50	35
НШ-1303	44° 59.166'		4.5	14.8	19.92	3.41	0.39	13.4	1.3	1.00	4000	12	120	47	14
НШ-1304	44° 55.814'		5.9	12.0	19.58	2.76	0.42	13.1	1.8	1.06	3500	22	770	48	25
НШ-1305	44° 47.745'		7.6	7.68	12.28	2.35	0.39	16.3	3.3	0.75	3200	15	250	45	40
НШ-1306	44° 44.290'		9.5	4.09	15.91	2.46	0.56	15.1	2.5	0.40	890	47	180	14	22
НШ-1307	44° 35.641'		10.9	0.96	14.43	3.48	-	15.6	2.4	1.22	2900	80	3500	67	380
НИС «Никифор Шуреков», октябрь 2015 г., МФ Волга															
НШ-1501	45° 31.253'		0.2	14.2											
НШ-1502	44° 57.349'		1.2	20.1											
НШ-1537	44° 45.194'		4.4	9.43											
НШ-1536	44° 34.223'		7.3	5.52											
НШ-1530	44° 14.109'		8.8	1.99											
НШ-1512	43° 50.544'		11.1	0.70											
НИС «Никифор Шуреков», октябрь 2015 г., МФ Сулак															
НШ-1516	43° 15.159'		9.5	15.4											
НШ-1515	43° 15.879'		10	3.67											
НШ-1517	43° 14.151'		10.5	2.30											
НШ-1518	43° 11.920'		11.1	0.68											
НИС «Никифор Шуреков», октябрь 2015 г., МФ Терек															
НШ-1527	44° 05.224'		4.5	15.0											
НШ-1528	44° 05.210'		2.9	15.0											
НШ-1529	44° 04.151'		4.8	8.02											
НШ-1530	44° 14.109'		8.8	1.99											

нами данные по концентрациям и химическому составу взвеси были сгруппированы по градациям солёности 0–2, 2–7 и >7 епс, характеризующим гравитационный, коагуляционно-сорбционный и биологический этапы МФ (табл. 2, рис. 2), а в градациях солёности — усреднены по сезонам (весна, лето, осень).

На гравитационном этапе происходит резкое уменьшение концентраций взвеси от 20 мг/л при нулевой солёности до 1.5–2 мг/л при солёности около 2 епс. Отмечаются сезонные вариации: весной средние концентрации взвеси составляют 11, летом — 4, а осенью — 10 мг/л. Незначительные сезонные изменения связаны с регулированием водного стока каскадом водохранилищ на реке, созданным в 50–70-е гг. прошлого столетия.

В пределах второго, коагуляционно-сорбционного, этапа с солёностью 2–7 епс концентрации взвеси продолжают уменьшаться, а при солёности около 2.5 епс начинают увеличиваться за счёт физико-химических процессов (коагуляции и флокуляции органических и металлоорганических коллоидов) [5, 16–18, 20, 21 и др.]. Максимальные концентрации взвеси наблюдаются при солёности 5.5–6 епс, а при увеличении солёности они вновь уменьшаются. Здесь происходят основные процессы трансформации состава взвешенного вещества. Сезонные вариации концентраций на этом этапе менее выражены, чем на гравитационном.

При солёности более 7 епс концентрации взвеси убывают во все сезоны, вода просветляется, что обуславливает более интенсивный фотосинтез и развитие планктона (биологический этап). Внешней (морской) границей МФ р. Волги можно считать изохалину 11 епс, где взвесь становится собственно морской.

Взвешенное вещество состоит в основном из биогенных и литогенных частиц. Биогенный материал взвеси представлен аморфным кремнеземом ($\text{SiO}_{2\text{ам}}$), преимущественно скелетами диатомовых водорослей, и органическим веществом (ОВ), индикатором которого служит $C_{\text{орг}}$. Концентрация этого элемента составляет примерно половину ОВ. Третья биогенная компонента — карбонатный материал — представлен карбонатами осадочных пород, дренируемых Волгой, продуктами истирания раковинного материала на верхнем шельфе, образующимися в зоне волнения.

Литогенная компонента — это разнообразные минералы, обломочные и глинистые. Состав их изменяется уже на первом этапе смешения.

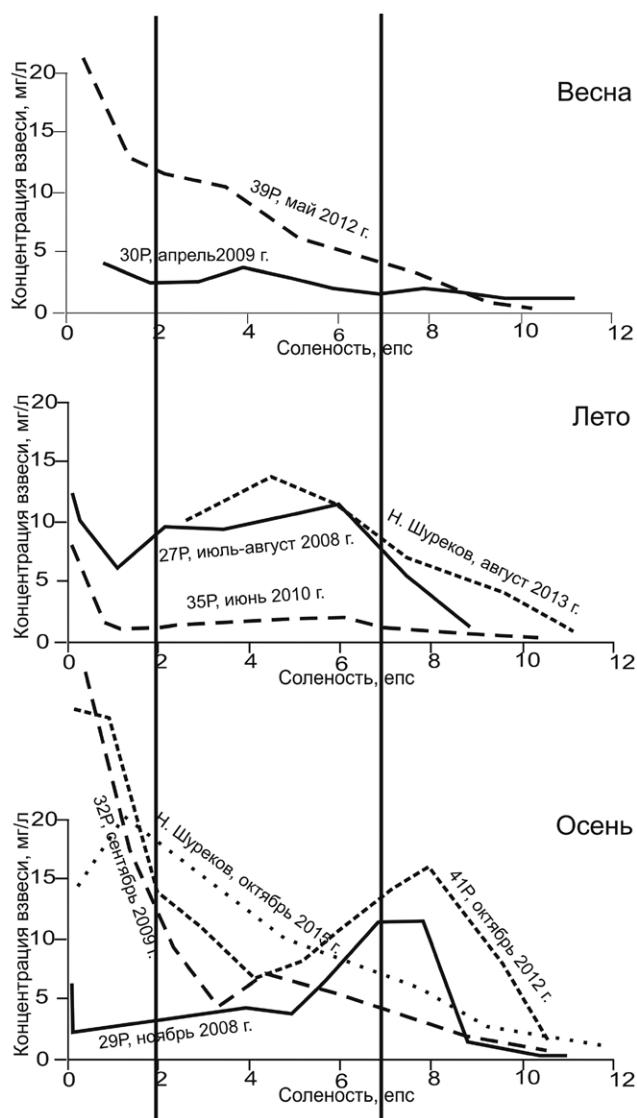


Рис. 2. Распределение концентраций взвеси в зависимости от солёности в маргинальном фильтре р. Волги весной, летом и осенью в разные годы (вертикальные линии — деление МФ по этапам).

Это показали исследования в западном (Дамчикском) и восточном (Обжоровском) участках дельты [7], а также на двух якорных стоянках в море (см. рис. 1). Во взвеси дельты преобладает кварц, обломочных и глинистых минералов значительно меньше, а во взвеси якорных стоянок в море (41-й рейс НИС «Рифт») соотношение резко меняется: содержание кварца вдвое уменьшается, а обломочных и глинистых минералов — возрастает, что обусловлено механическим фракционированием вещества при уменьшении скорости водного потока.

Основными индикаторами литогенного материала являются Si и Al. В среднем концентра-

Таблица 2. Средние концентрации взвеси и содержания взвесеобразующих компонентов: Fe, Mn (%) и микроэлементов (10^{-4} %)

Сезон	Концентрация взвеси, мг/л	SiO _{2ам}	ОВ	CaCO ₃	Литоген.	Fe	Mn	P	Ni	Co	Cr	Cu	Zn	Pb
0–2 епс														
Весна	11	11.6	9.6	17.4	61.4	1.4	0.23	0.22	34	<0.005	<0.005	40	270	н.о.
Лето	8.1	6.4	34.7	6.3	52.6	1.4	0.31	0.43	<0.005	<0.005	<0.005	43	370	н.о.
Осень	17	10.7	9.1	9.5	7.7	2.9	0.10	0.20	51	15	104	37	99	28
2–7 епс														
Весна	4.11	16.9	30.0	13.4	39.7	1.3	0.08	0.26	64	11	24	25	140	38
Лето	5.77	14.5	39.6	14.6	31.4	0.79	0.27	0.34	85	5.8	32	52	270	25
Осень	7.06	15.5	43.0	13.5	18.0	0.86	0.10	0.31	42	<0.005	<0.005	42	200	н.о.
>7 епс														
Весна	1.38	22.5	39.2	12.8	25.58	0.92	0.09	0.32	87	6.5	42	43	240	н.о.
Лето	2.33	9.2	39.9	21.6	29.3	0.76	0.12	0.33	65	5.4	49	79	330	31
Осень	2.9	12.8	42.8	19.0	25.4	0.60	0.07	0.40	18	<0.005	<0.005	70	380	170

Примечание. н.о. — не определялось.

ция Al составляет 1/10 часть всего литогенного материала.

Расчет процентных содержаний во взвеси основных взвесеобразующих компонент показал (рис. 3), что река выносит весной и осенью в основном литогенный материал. Состав взвеси на первом этапе (S 0–2 епс) маргинального фильтра характеризуется преобладанием литогенного вещества во все сезоны, причем максимальные его содержания отмечены осенью, а минимальные — летом. Следует отметить, что в этой зоне содержания SiO_{2ам} составляют около 10% весной и осенью (весеннее и осеннее цветение планктона) и вдвое меньше — летом. Содержания органического вещества весной и осенью составляют около 10%, а летом — более 30%. Содержание карбонатов варьирует примерно от 5% летом и осенью до 15% весной. Состав биогенной триады изменяется в зависимости от сезона.

С удалением от устья реки (с увеличением солёности) концентрации взвеси резко уменьшаются, а затем несколько увеличиваются (в коагуляционно-сорбционной зоне МФ) за счет увеличения содержаний органического вещества, что обусловлено прежде всего коагуляцией, флокуляцией и переходом во взвесь высокомолекулярной органики, такой как гуминовые кислоты [5, 8, 17, 20 и др.]. Изменяется и состав взвеси: увеличиваются относительные доли био-

генных компонент и значительно уменьшается содержание литогенных. Мористее (при солёности более 7 епс) после осаждения взвеси на 1-м и 2-м этапах МФ происходит просветление вод, начинает работать фотосинтез органического вещества, увеличивая его содержание и содержание аморфного кремнезема. Начинается биологический этап МФ, преобладают биогенные компоненты, особенно органическое вещество. Содержание SiO_{2ам} увеличивается незначительно, так как здесь преобладают цианобактерии, а не диатомовые водоросли. Содержание карбонатов в этих зонах маргинального фильтра невелико, не превышает 20%.

Таким образом, речная вода, поступающая в море, проходит маргинальный фильтр, в результате чего уменьшается общая концентрация взвеси и изменяется соотношение ее компонентов.

Во взвешенном веществе области МФ был изучен ряд микроэлементов (см. табл. 2). По средним значениям элементов для каждой ступени МФ рассчитаны коэффициенты обогащения (КО) взвеси относительно земной коры. Они рассчитывались как отношение нормализованных по Al элементов во взвеси и в земной коре [19]. КО показали (рис. 4), что на первой гравитационной ступени существенного обогащения микроэлементов практически не происходит: значения

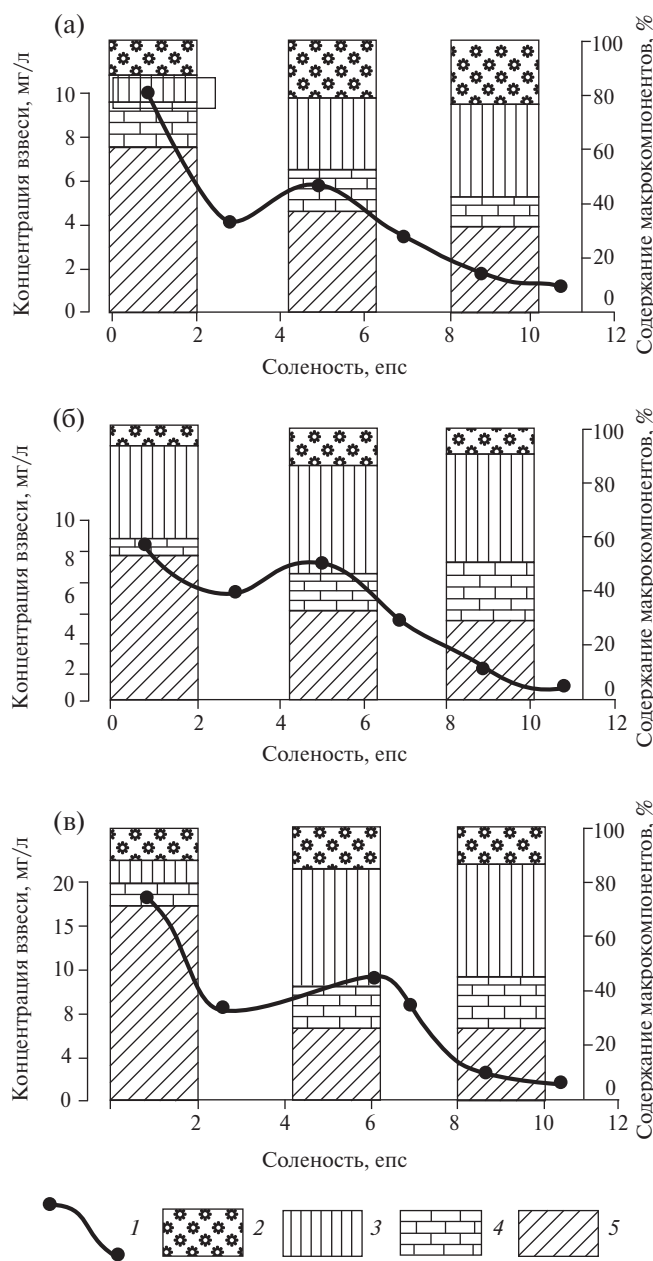


Рис. 3. Распределение концентраций взвеси (мг/л), состава взвешенного вещества (%) в весенний (а), летний (б) и осенний (в) сезоны. 1 — $\text{SiO}_{2\text{ам}}$; 2 — органическое вещество (ОВ); 3 — CaCO_3 ; 4 — литогенное вещество.

КО для большинства элементов не превышают 2. Только P и Pb обогащают взвесь по сравнению с земной корой в 4 раза, что обусловлено для P обогащением в составе ОВ, а для Pb, вероятней всего, — техногенным загрязнением.

КО значительно возрастают для взвеси на коагуляционно-сорбционной ступени МФ: от 3

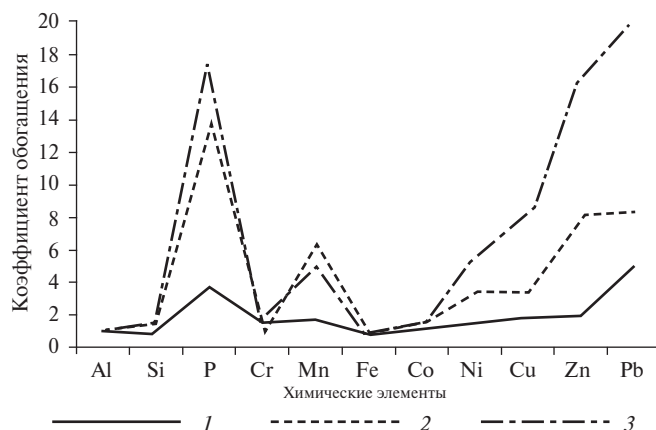


Рис. 4. Распределение коэффициентов обогащения химических элементов на разных этапах маргинального фильтра: 1 — гравитационный этап; 2 — коагуляционно-сорбционный этап; 3 — биологический этап.

для Ni и Cu до 14 для P. Такие элементы, как Pb, Mn и Zn, обогащаются здесь в 5–8 раз.

На третьей биологической ступени КО для этих элементов еще выше — для Mn, Ni и Cu он составляет 5–8, а для P, Zn и Pb — 16–20. Такое обогащение обусловлено, во-первых, выведением из взвеси большой доли литогенного вещества, принесенного в море рекой. Концентрации взвеси становятся меньше, из-за чего концентрации микроэлементов, не связанных с литогенным материалом, относительно увеличиваются. Во-вторых, происходит обогащение рядом микроэлементов на второй ступени МФ за счет физико-химических процессов — коагуляции коллоидов и адсорбции микроэлементов [6, 17]. Этот процесс обогащения наблюдается и на третьей ступени МФ. Таким образом, в области МФ происходит существенная перестройка элементного состава взвеси.

Для установления связей между химическими элементами во взвеси на разных этапах маргинального фильтра были построены корреляционные матрицы (табл. 3) для проб, отобранных при $S = 0-2, 2-7$ и >7 eps. На первой гравитационной ступени МФ наиболее тесная корреляция у Si и Al, что естественно, так как они являются главными породообразующими элементами алюмосиликатов, составляющих континентальную земную кору, а также продукты ее деградации — обломочные и глинистые минералы. С этими элементами хорошо коррелируют Fe, Ni и Cr, а с Fe — Ni, Cr и Co, что обусловлено их совместным входением в состав литогенно-

Таблица 3. Корреляционные соотношения между химическими элементами на разных этапах МФ. Полу жирным выделены значения коэффициента корреляции выше 0.5.

0–2 епс (n = 15)												
	Si	Al	P	C _{опр}	Fe	Mn	Ni	Co	Cr	Cu	Zn	Pb
Si	1											
Al	0.86	1										
P	-0.66	-0.53	1									
C _{опр}	-0.85	-0.69	0.82	1								
Fe	0.54	0.78	-0.46	-0.46	1							
Mn	-0.45	-0.40	0.43	0.57	-0.26	1						
Ni	0.55	0.68	-0.70	-0.64	0.95	-0.61	1					
Co	0.01	0.05	-0.97	-0.60	0.54	-0.95	0.74	1				
Cr	0.61	0.69	-0.86	-0.98	0.96	-0.75	1.00	0.73	1			
Cu	-0.12	-0.20	-0.09	0.23	0.11	0.51	0.45	0.80	0.54	1		
Zn	-0.73	-0.62	0.86	0.78	-0.36	0.49	-0.03	-0.99	-0.98	0.23	1	
Pb	0.25	0.08	-0.83	-0.03	0.36	-0.46	0.54	0.97	0.72	0.92	-0.61	1
2–7 епс (n = 22)												
	Si	Al	P	C _{опр}	Fe	Mn	Ni	Co	Cr	Cu	Zn	Pb
Si	1											
Al	0.86	1										
P	0.17	-0.08	1									
C _{опр}	-0.97	-0.84	-0.08	1								
Fe	0.76	0.85	-0.20	-0.81	1							
Mn	0.32	0.19	0.61	-0.20	0.14	1						
Ni	0.47	0.69	-0.47	-0.50	0.57	-0.12	1					
Co	0.22	0.73	-0.92	-0.76	0.72	-0.80	0.95	1				
Cr	0.56	-0.18	0.62	0.22	0.11	0.65	-0.46	-0.36	1			
Cu	-0.70	-0.70	-0.07	0.71	-0.47	-0.35	-0.65	-0.63	0.40	1		
Zn	-0.41	-0.26	0.27	0.46	-0.28	0.26	-0.33	0.06	0.86	0.37	1	
Pb	0.24	0.37	-0.23	-0.12	0.37	-0.10	0.47	0.13	0.29	-0.28	-0.05	1
>7 епс (n = 20)												
	Si	Al	P	C _{опр}	Fe	Mn	Ni	Co	Cr	Cu	Zn	Pb
Si	1											
Al	0.25	1										
P	-0.44	-0.38	1									
C _{опр}	-0.44	-0.59	0.72	1								
Fe	0.59	0.63	-0.23	-0.36	1							
Mn	-0.47	-0.42	0.07	0.35	-0.37	1						
Ni	-0.17	-0.15	-0.39	0.15	0.58	-0.15	1					
Co	-0.04	0.25	0.85	0.50	0.72	-0.80	0.95	1				
Cr	0.20	0.75	0.52	-0.06	0.96	-0.55	-0.46	-0.36	1			
Cu	-0.62	-0.26	0.15	0.53	0.99	-0.29	-0.65	-0.63	0.94	1		
Zn	-0.48	-0.52	-0.05	0.33	-0.28	0.26	-0.32	0.06	0.86	0.64	1	
Pb	0.24	0.37	-0.23	-0.12	0.37	-0.10	0.47	0.13	0.29	-0.28	-0.05	1

го обломочного вещества. С $C_{\text{орг}}$ коррелируют P и Zn, что свидетельствует о совместном выносе их с органической частью речной взвеси в биогенной триаде. Хорошая корреляция между Pb и Ni, Co, Cr, Cu указывает на вынос этих элементов, вероятно, антропогенным компонентом взвеси.

На втором, коагуляционно-сорбционном, этапе МФ (2–7 епс) корреляционные связи для литофильных элементов остаются. Однако здесь исчезает корреляция между $C_{\text{орг}}$ и P, что может быть обусловлено коагуляцией, флокуляцией и переходом во взвесь высокомолекулярной органики, имеющей иные отношения с фосфором, чем планктонное органическое вещество. На значительный вклад в состав взвеси флокулирующей органики указывает не только относительное, но и абсолютное увеличение концентраций $C_{\text{орг}}$ при понижении здесь концентраций самой взвеси (табл. 2).

На третьем биогенном ($S > 7$ епс) этапе отсутствует корреляция между обломочными Si и Al, что связано со значительной долей планктонного (диатомового) кремнезема во взвеси. Вместе с тем здесь вновь появляется корреляция между $C_{\text{орг}}$ и P, что связано с преобладанием в веществе взвеси нового морского, а не речного органического вещества фитопланктона. Литофильные элементы так же, как на других ступенях МФ, коррелируют между собой, т. е. влияние тонкого обломочного вещества сохраняется.

Корреляционные соотношения между химическими элементами также показывают закономерные изменения в химическом составе вещества взвеси на разных этапах маргинального фильтра р. Волги, что обусловлено разными процессами, проходящими на разных этапах МФ.

Таким образом, рассеянное осадочное вещество, сформированное в маргинальном фильтре, коренным образом отличается от осадочного материала, выносимого р. Волгой. Оно изменяется как в количественном, так и в качественном отношении. Резкое уменьшение общего количества осадочного вещества, выносимого рекой в море, происходит на первой ступени смешения за счет механической дифференциации вещества из-за значительного снижения скорости потока, выносящего терригенный материал. Качественные изменения в составе вещества происходят на второй и третьей ступенях маргинального фильтра за счет физико-химических процессов, образующих новое взвешенное вещество (коагуляция высокомолекулярных органических

и металлоорганических соединений и флокуляция образованных коллоидов), а далее в море при хорошем освещении и подтоке питательных веществ увеличивается первичная продукция органического вещества и развивается фито- и зоопланктон. На внешнем краю маргинального фильтра концентрации рассеянного осадочного вещества становятся на порядок величины меньше, а приносимая рекой взвесь превращается в морскую.

Источник финансирования. Обработка материала, полученного ранее, выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-27-00114-П). Интерпретация результатов частично выполнена в рамках Госзадания ИО РАН (тема № 0149-2018-0016).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амбросимов А. К., Кловиткин А. А., Артамонова К. В. и др. Комплексные исследования системы Каспийского моря в 41-м рейсе научно-исследовательского судна «Рифт» // *Океанология*. 2014. Т. 54. № 5. С. 715–720.
2. Амбросимов А. К., Кловиткин А. А., Гольдин Ю. А. и др. Комплексные исследования системы Каспийского моря в 39-м рейсе научно-исследовательского судна «Рифт» // *Океанология*. 2014. Т. 54. № 3. С. 428–432.
3. Амбросимов А. К., Лукашин В. Н., Буренков В. И. и др. Комплексные исследования системы Каспийского моря в 32-м рейсе научно-исследовательского судна «Рифт» // *Океанология*. 2011. Т. 51. № 4. С. 751–757.
4. Амбросимов А. К., Лукашин В. Н., Либина Н. В. и др. Комплексные исследования системы Каспийского моря в 35-м рейсе научно-исследовательского судна «Рифт» // *Океанология*. 2012. Т. 52. № 1. С. 150–155.
5. Гордеев В. В. Геохимия системы река–море. М.: ИП Матушкина И. И., 2012. 452 с.
6. Гордеев В. В., Лисицын А. П. Геохимическое взаимодействие пресноводной и морской гидросфер // *Геология и геофизика*. 2014. Т. 55. № 5–6. С. 721–744.
7. Кравчишина М. Д., Новигатский А. Н., Политова Н. В. и др. Исследование биогенной и абиогенной частей взвеси дельты реки Волги в период весеннего половодья (май 2008 г.) // *Водные ресурсы*. 2013. Т. 40. № 2. С. 151–164.
8. Лисицын А. П. Маргинальный фильтр океанов // *Океанология*. 1994. Т. 34. № 5. С. 735–747.
9. Лисицын А. П. Современные представления об осадкообразовании в океанах и морях. Океан как природный самописец взаимодействия геосфер Земли // *Мировой океан*. Т. 2. / Ред. Лобковский Л. И., Нигматулин Р. И. М.: Научный мир, 2014. С. 331–571.
10. Лисицын А. П., Демина Л. Л., Гордеев В. В. Геохимический барьер река–море и его роль в осадочном процессе // *Биогеохимия океана*. М.: Наука, 1983. С. 32–48.
11. Лукашин В. Н., Амбросимов А. К., Либина Н. В. и др. Комплексные исследования в северной части Кас-

- пийского моря в 30-м рейсе НИС «Рифт (17–28 апреля 2009 г.) // Океанология. 2010. Т. 50. № 3. С. 472–476.
12. Лукашин В. Н., Люцарев С. В., Краснюк А. Д. и др. Взвешенное вещество в эстуариях Оби и Енисея (по материалам 28 рейса НИС “Академик Борис Петров”) // Геохимия. 2000. № 12. С. 1329–1345.
 13. Лукашин В. Н., Стрюк В. Л., Гурвич Е. Г. Микроэлементы в зонах смешения вод Куршского залива, рек Даугавы и Венты, Балтийского моря // Геохимия осадочного процесса в Балтийском море. М.: Наука, 1986. С. 25–45.
 14. Михайлов В. Н. Устья рек России и сопредельных стран: прошлое, настоящее и будущее. М.: ГЕОС, 1997. 413 с.
 15. Ронов А. Б., Ярошевский А. А. Химическое строение земной коры // Геохимия. 1967. № 11. С. 1285–1309.
 16. Min-Han Dai, Martin J.-M. First data on trace metal level and behaviour in two major Arctic river-estuarine systems (Ob and Yenisei) and in the adjacent Kara Sea, Russia // Earth and Planet. Sci. Lett. 1995. V. 131. P. 127–141.
 17. Pokrovsky O. S., Shirokova L. S., Viers J. et al. Fate of colloids during estuarine mixing in the Arctic // Ocean Sci. 2014. V. 10. P. 107–125.
 18. Pokrovsky O. S., Viers J., Shirokova L. S. et al. Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in Severnaya Dvina River and its tributary // Chem. Geol. 2010. V. 273. P. 136–149.
 19. Rudnic R. L., Gao S. Treatise on Geochemistry / Eds. Holland H. D., Turekian K. K. V. 3. The Crust. Amsterdam, Boston et oth.: Elsevier Pergamon, 2004. P. 1–64.
 20. 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. P. 831–845.
 21. Turner A. Trace metal partitioning in estuaries: importance of salinity and particle concentration // Marine Chemistry. 1996. V. 54. P. 27–39.

GEOCHEMISTRY OF SUSPENDED MATTER IN THE VOLGA RIVER MARGINAL FILTER

© 2019 V. N. Lukashin, M. D. Kravchishina, A. A. Klyuvitkin*, A. N. Novigatsky, N. V. Politova

Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

**e-mail: klyuvitkin@ocean.ru*

Received October 30, 2016

Revised version received June 25, 2018

After revision February 08, 2018

The first data on the long-term study of marginal filter (MF) of the Volga River is presented. The concentrations of suspended particulate matter, suspending chemical elements and microelements are considered. Ratios of enrichment suspension by chemical elements relative to the upper lithosphere are calculated, as well as their interrelations at different stages of the MF. It is shown that the sedimentary substance supplied by the sea with river flow, changes radically, both quantitatively and qualitatively.

Keywords: Caspian Sea, marginal filter, dispersed sedimentary matter, suspended particulate matter, organic matter, biogenic silica, microelements