

**НАКОПЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
ОСАДКАМИ АМУРСКОГО ЗАЛИВА (ЯПОНСКОЕ МОРЕ)
ПОД ВЛИЯНИЕМ БИОХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ**

© 2019 г. Д. М. Поляков^{1,*}, А. А. Марьяш¹, А. В. Можеровский¹

¹Тихоокеанский океанологический институт им В.И. Ильичева ДВО РАН

Россия 690041 Владивосток

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

Поступила в редакцию 19.06.2016 г.

Принята к публикации 29.09.2017 г.

Определено среднее содержание элементов Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, V, Co, Cd, Ni, As, Mo в субколлоидной фракции донных отложений в северной и центральной частях Амурского залива. Показано увеличение содержания металлов Pb, Co, Ni, Zn, Cr, V, As на 5–17% в донных отложениях, непосредственно подверженных влиянию р. Раздольной, связанное с сорбцией на оксигидроксидах Fe и Mn. Выявлено увеличение содержания некоторых элементов – As, Cu, Mo – на 21–55% по сравнению со средним содержанием в донных отложениях залива, связанное с накоплением гумусовыми веществами.

Ключевые слова: субколлоидная фракция, тяжелые металлы, флокуляция, сорбция на оксигидроксидах Fe, Mn.

DOI: 10.31857/S0321-0596462172-177

Крупнейшая река южного Приморья – Раздольная впадает в северную часть Амурского залива. Суммарный твердый сток реки равен 462 тыс. т при величине ионного стока 157 тыс. т [2]. Северная часть Амурского залива находится под непосредственным влиянием р. Раздольной и является морской частью зоны смешения маргинального фильтра [11, 12]. В этой части залива происходит смешение пресных и соленых морских вод, которое ведет к продолжению процессов флокуляции и образования оксигидроксидов Fe и Mn, на поверхности которых сорбируются тяжелые металлы (ТМ). Дополнительно на химический состав донных осадков (ДО) влияют гумусовые вещества, содержащие химические элементы, в частности ТМ, накопленные организмами и растениями еще при жизни, и антропогенные факторы, которые могут проявляться в восточной части залива вдоль береговой черты г. Владивостока.

Цель работы заключается в изучении накопления ТМ субколлоидной фракцией ДО северной и центральной частей Амурского залива под влиянием биохимических (сорбции на оксиги-

дроксидах Fe, Mn и на органическом веществе) факторов.

**МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Исследование проводилось в северной и центральной частях Амурского залива, чтобы уточнить зону влияния речного стока на накопление металлов (рис. 1). Пробы отобрали из верхнего слоя (1–2 см) ДО с помощью дночерпателя в августе 2014 г. После отбора ДО упаковали в полиэтиленовую тару и поместили на хранение в холодильник до момента обработки. Методом водно-механического анализа [10] с использованием дистиллированной воды выделили субколлоидную (< 0.001 мм) фракцию ДО.

Минеральный состав и содержание органического углерода этой фракции ДО исследовали по методике [15].

Выделенную субколлоидную фракцию ДО подвергли химической обработке [16] для последующего определения содержания исследуемых элементов методом плазменной спектроскопии.

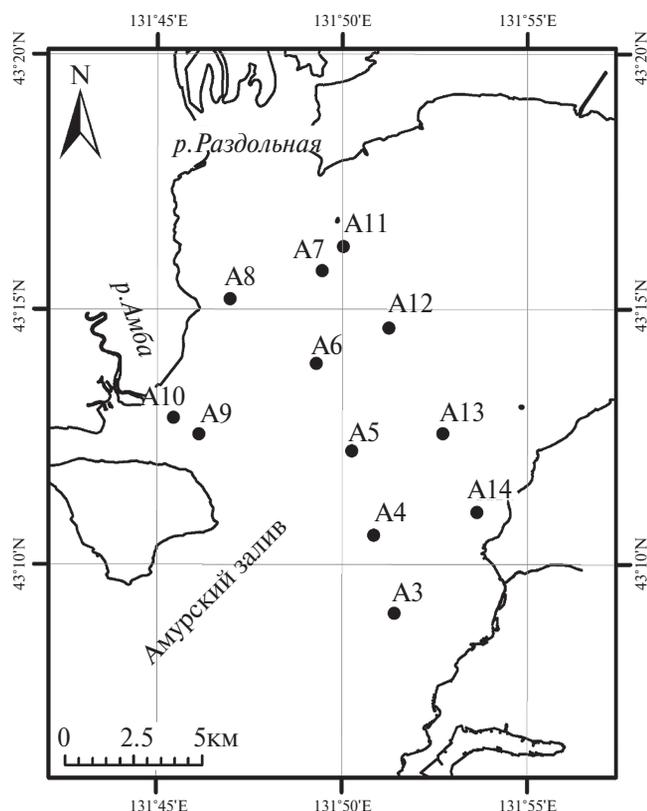


Рис. 1. Картограмма расположения станций отбора проб ДО в северной части Амурского залива.

Содержание Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, V, Co, Cd, Ni, As, Mo определили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (“Agilent 7500 – Agilent Technologies”, США). 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

Для удобства построения графиков по результатам исследования ДО северной и центральной части Амурского залива составлена следующая последовательность станций: 9, 10, 6, 8, 7, 11, 12, 13, 14, 5, 4, 3 (рис. 1).

Среднее содержание Fe и Mn во взвеси р. Раздольной составило 5.4 и 0.1523%, а в растворе – 23.7 и 14.8 мкг/л соответственно [18].

Наибольшее содержание Fe и Mn характерно для ДО станций 6 (6.5, 0.0230), 7 (6.5, 0.0241), 8 (6.2, 0.0230 при среднем содержании 5.9, 0.0216%

соответственно). Увеличение содержания этих элементов в ДО связано с процессами флокуляции в зоне непосредственного влияния реки, которые уменьшаются по сравнению с рекой [13] в северной части залива и продолжаются в Амурском заливе до солености 30‰ [5]. Содержание Fe и Mn в ДО, не подверженных влиянию реки (станции 13, 5, 4, 3: Fe – 4.72–5.6, Mn – 0.0190–0.0209%), меньше по сравнению с ДО, находящимися под непосредственным влиянием реки (станции 6, 7, 8), что связано с уменьшением образования оксигидроксидов Fe и Mn (рис. 2) [5], которые, будучи эффективными химическими адсорбентами, переводят ТМ из раствора во взвесь и далее в ДО [20].

Проведено нормирование содержания исследованных элементов (Me_i) в субколлоидной фракции ДО станций на среднее содержание в ДО в северной и центральной частях залива (Me_3 , $n = 12$): Me_i / Me_3 , что позволило выявить динамику накопления исследованных элементов.

Концентрация некоторых металлов в р. Раздольной следующая: во взвеси Zn – 65–164, Pb – 21–98, Cd – 0.08–0.91, Ni – 34–77 мкг/г;

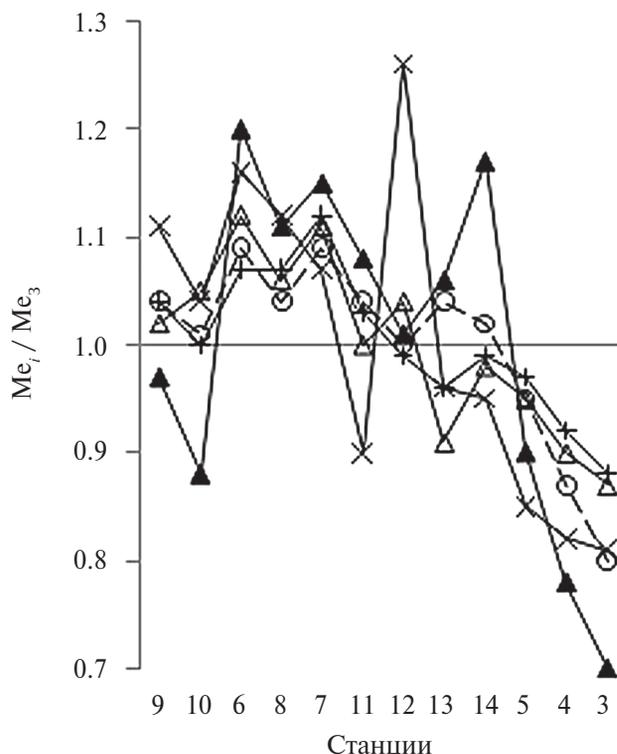


Рис. 2. Распределение отношений Me_i / Me_3 для элементов Co (Δ), Pb (▲), Mn (+), Fe (○), As (×) в ряду станций ДО.

Таблица. Отношение (Me_i/Me_3) содержания элементов и $C_{орг}$ для субколлоидной фракции выбранного ряда ДО

Элементы	Me_i/Me_3											
	ст. 9	ст. 10	ст. 6	ст. 8	ст. 7	ст. 11	ст. 12	ст. 13	ст. 14	ст. 5	ст. 4	ст. 3
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
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

в растворе Zn – 0.08–0.90, Pb – 0.01–0.07, Cd – 0.003–0.03, Ni – 0.6–0.9 мкг/л [18].

Наибольшая величина соотношений исследованных элементов свойственна ДО станций 6 (1.05–1.20), 7 (1.03–1.15), 8 (1.01–1.11), 14 (1.07–1.17) (таблица), что соответствует накоплению Fe и Mn (рис. 2). Наиболее показателен характер накопления Fe, Mn с Pb, Zn, Cr, Co, As, V, что связано с сорбцией этих металлов (в основном элементов группы Fe) на оксигидроксидах Fe и Mn [8, 19, 20]. В валовых пробах ДО северной части Амурского залива с аморфными оксигидроксидами Fe и Mn связаны Ni, Cu и Pb (4–20%) [13]. Подобное характерно для отложений рек Черноморского бассейна: до 60% Co и от 1.0 до 31.6% Cr адсорбировано на поверхности аморфных оксигидроксидов Fe и Mn [1].

Получены уравнения, устанавливающие линейную связь Fe с V ($r^2 = 0.59$), Co ($r^2 = 0.65$), Pb ($r^2 = 0.82$) и Mn с V ($r^2 = 0.39$), Co ($r^2 = 0.82$), Pb ($r^2 = 0.64$).

Необходимо отметить, что характер распределения содержания Ni аналогичен распределению Fe, но линейная зависимость слабая.

Cd – элемент, входящий в группу Fe, и одновременно металл, накапливающийся в ДО благодаря антропогенным факторам. Выявлено повышенное содержание этого элемента в ДО станций 6 (0.14), 7 (0.12) и 14 (0.13 при среднем содержании 0.12 мкг/г), которое связано с сорбцией на оксигидроксидах Fe и Mn. Повышенное содержание Cd в ДО ст. 9 (0.14 мкг/г) связано с присутствием хлорита (47% при среднем количестве 31.4%). Выявлено повышенное содержание Cd (0.14, 0.13, 0.13, 0.13 мкг/г) в ДО станций 12, 13, 4, 3 при содержании Fe (5.16–5.91%) и Mn (0.0190–0.0213%), которые ниже среднего для ДО северной и центральной частей залива, что дополнительно свидетельствует о невозможности накопления на оксигидроксидах Fe и Mn.

Особенно необходимо отметить накопление Cu в ДО залива. Распределение величин соотношений этого элемента не выявило связи с распределением Fe и Mn (рис. 3; таблица). Наибольшее содержание Cu соответствует ДО станций 14 (27.84), 5 (22.26), 4 (24.0), 3 (23.67), 12 (22.53 при среднем содержании 22.11 мкг/г). Судя по содержанию Fe (5.16–6.1%) и Mn (0.0199–0.0216%) в ДО этих станций, влияние реки на эти ДО ослаблено. Повышенное содержание Cu вдоль

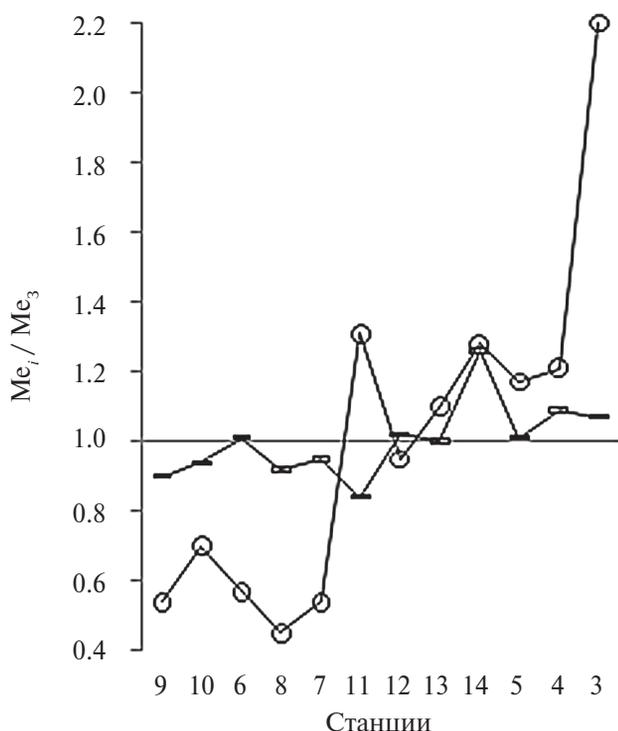


Рис. 3. Распределение отношений Me_1/Me_3 для элементов Cu (—), Mo (---) в ряду станций ДО.

восточного побережья залива может быть связано с антропогенными факторами (городской сброс в районе Второй Речки), поскольку Cu в большей степени связывается с органическими соединениями средней молекулярной массы [6], а в ДО этих станций определено повышенное содержание $C_{орг}$ (таблица). Коэффициент корреляции Cu с $C_{орг}$ равен 0.592.

В морской воде содержится 2–5 мкг/л As [17]. Повышенное содержание As (рис. 2) соответствует ДО станций: 9 (16.1), 6 (16.9), 8 (16.2), 7 (15.5), 12 (18.3 при среднем содержании 14.6 мкг/г). Распределение соотношений этого элемента в ДО совпадает с распределением Fe и Mn, что свидетельствует о сорбции его ионов из раствора на оксигидроксидах Fe и Mn [17], кроме ДО ст. 12. Коэффициент корреляции As с Fe и Mn равен 0.671 и 0.639 соответственно.

Наибольшее содержание этого элемента выявлено в ДО ст. 12, которое на 20% выше среднего содержания в ДО залива. Обычное содержание As в незагрязненных ДО составляет 5–10 мкг/г [4]. Можно предположить, что повышенное содержание практически всех исследованных ТМ в ДО ст. 12 связано с прижизненным накоплением планктоном, который после седиментации

и последующей биохимической переработки стал составной частью ДО, на что может указывать наибольшее содержание гуминовых кислот в ближних ДО [14]. В частности, полученные автором содержания As (16.1–18.3 мкг/г) на 57–73% превышают концентрацию этого элемента в незагрязненных ДО. В ДО ст. 12 не выявлено повышенного содержания Fe, Mn, однако отмечено увеличение содержания всех исследованных элементов по сравнению с их средним содержанием в ДО залива. Величины соотношений (1.01–1.17) элементов в ДО этой станции меньше по сравнению с отложениями, связанными с сорбцией элементов на оксигидроксидах Fe и Mn.

Принято считать, что Mo относится к числу подвижных элементов в геологических процессах и поэтому в гипергенных условиях сравнительно легко переходит в раствор. Преобладающая форма переноса Mo в речных водах – растворенная [9]. Среднее содержание Mo в субколлоидной фракции взвесей рек Днепр, Дунай, Кубань, Редони, Чорох составило 1.4 мкг/г, а в растворе вод этих рек 0.10–0.53 мкг/л [8].

Распределение Mo в ДО залива отличается от распределения других элементов (рис. 3; таблица). Наибольшее содержание Mo выявлено в ДО станций 11 (4.66), 13 (3.93), 14 (4.55), 5 (4.19), 4 (4.32), 3 (7.86 при среднем содержании 3.57 мкг/г). Необходимо отметить, что среднее содержание Mo в ДО станций 9, 10, 6, 8, 7 равно только 2 мкг/г, что значительно меньше среднего содержания в ДО залива. Аналогичное распределению свойственно $C_{орг}$ (таблица), увеличение содержания которого начинается в ДО станций 12 (3.09), 13 (3.16), 14 (3.22), 5 (3.65), 4 (3.90), 3 (4.00 при среднем содержании 3.1%). Mo относится к числу биофильных элементов [3], поэтому значительное увеличение содержания (на 9–55% по сравнению со средним содержанием) этого элемента может быть связано с его прижизненным накоплением планктоном и зоопланктоном [7]. Коэффициент корреляции Mo с $C_{орг}$ равен 0.755.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Элементы, способные перемещаться в гипергенных условиях в растворенном состоянии, в морской части маргинального фильтра переходят из раствора во взвесь благодаря продолжающимся процессам флокуляции и сорбции

на оксигидроксидах Fe и Mn (станции 6, 7, 8, 9, 11), что способствует увеличению содержания ТМ (Fe, Mn, Pb, Zn, Cr, Co, As, V, Cd) на 5–17% в субколлоидной фракции ДО, находящихся под непосредственным влиянием реки.

В ДО, не подверженных влиянию реки (станции 13, 5, 4, 3), содержание ТМ, включая Fe и Mn, меньше их среднего содержания в исследованных ДО залива, что свидетельствует об отсутствии процессов сорбции.

Повышенное содержание ТМ (Cu – на 24, Mo – на 55, As – на 21%) в ДО с высоким содержанием $C_{орг}$ (станции 14, 5, 4, 3) связано с их прижизненным накоплением планктоном и зоопланктоном, а также с антропогенным воздействием (Cr, Pb – на 3–6%) в ДО, примыкающих к береговой черте г. Владивостока (район Второй Речки).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Дударев О.В., Боцул А.И., Савельева Н.И., Чаркин А.Н., Дубина В.А., Аникиев В.В. Маштабы изменчивости литолого-биогеохимических процессов в эстуарии реки Раздольная (Японское море): потоки терригенного материала и формирование донных осадков // Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием речного стока. Владивосток: Дальнаука, 2005. С. 7–40.
3. Геохимия молибдена и фольфрама. М.: Наука, 1971. 128 с.
4. Емельянов Е.М., Кравицов В.А. О причинах повышенных содержаний мышьяка в Балтийском море и Вислинском заливе // Геохимия. 2007. № 8. С. 871–888.
5. Лапин И.А., Аникиев В.В., Винников Ю.Я., Тамбиева Н.С., Шумилин Е.Н. Биогеохимические аспекты поведения растворенного органического вещества в эстуарии р. Раздольная – Амурский залив, Японское море // Океанология. 1990. Т. 30. № 2. С. 234–240.
6. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 270 с.
7. Лисицын А.П. Процессы океанской седиментации. М.: Наука, 1978. 392 с.
8. Лубченко И.Ю., Белова И.В. Миграция элементов в речных водах // Литология и полезные ископаемые. 1973. № 2. С. 23–29.
9. 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.
10. Петелин В.П. Гранулометрический анализ морских донных осадков. М.: Наука, 1967. 128 с.
11. 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.
12. Поляков Д.М., Боцул А.И. Геохимия некоторых металлов в осадках маргинального фильтра р. Раздольная (Амурский залив – Японское море) // Геохимия. 2004. № 4. С. 455–461.
13. Поляков Д.М., Зарубина Н.В. Накопление некоторых химических элементов в составе гумусового вещества субколлоидной фракции донных осадков Амурского залива (Японское море) // Вестн. ДВО РАН. 2013. № 6. С. 156–161.
14. 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.
15. Поляков Д.М., Можеровский А.В., Марьяш А.А. Геохимические аспекты накопления макроэлементов субколлоидной фракцией донных осадков на разрезе р. Раздольная – Амурский залив (Японское море) // Метеорология и гидрология. 2014. № 10. С. 79–88.
16. Сорокина О.А., Зарубина Н.В. Химический состав донных отложений среднего течения р. Амур // Тихоокеанская геология. 2011. Т. 30. № 5. С. 105–113.
17. Чертко Н.Л., Чертко Э.Н. Геохимия и экология химических элементов. Минск: Изд-во БГУ, 2008. 140 с.
18. Шулькин В.М., Богданова Н.Н., Киселев В.И. Металлы в речных водах Приморского края // Геохимия. 2007. № 1. С. 79–88.
19. James R.O., Mac Naughton I. The adsorption of aqueous heavy metals on inorganic systems // Geochim. Cosmochim. Acta. 1977. V. 41. P. 1549–1555.
20. Sholkovitz E.R. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing // Earth and Planet. Sci. Lett. 1978. V. 41. № 2. P. 77–86.

Accumulation of Heavy Metals in Sediments of Amur Bay (Sea of Japan) under the Influence of Biochemical Factors

D. M. Polyakov^{1,*}, A. A. Maryash¹, A.V. Mozherovsky¹

¹ *Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences,
Vladivostok, 690041 Russia*

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

Received: 19.06.2016 г.

Accepted: 29.09.2017 г.

The average content of the elements Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, V, Co, Cd, Ni, As, and Mo in the subcolloidal fraction of bottom sediments in the northern and central parts of the Amur Bay (in Russia) was determined. An increase of 5–17% in the content of the metals Pb, Co, Ni, Zn, Cr, V, and As in bottom sediments affected directly by the Razdolnaya River was determined and was found to be associated with sorption on Fe and Mn oxyhydroxides. An increase of 21–55% in the content of the metals Cu and Mo and of the metalloid As compared to their average content in the bottom sediments of the bay was found to be associated with the accumulation by humic substances.

Keywords: subcolloidal fraction, heavy metals, flocculation, sorption on Fe, Mn oxyhydroxides.

DOI: 10.31857/S0321-0596462172-177