

В.М. ШУЛЬКИН

Влияние межгодовой изменчивости речного стока на донные отложения эстуария р. Раздольная (Приморский край)

Изучены вариации гранулометрического и химического состава верхнего двухсантиметрового слоя донных отложений эстуария р. Раздольная, отобранных трижды в течение 2015–2019 гг., когда водный и твердый стоки реки выросли в 2–3 и 5–6 раз соответственно по сравнению с 2014 г. Показано, что значительный вынос осадочного материала сопровождается увеличением на 10–20 % доли пелитовых (<0,01мм) фракций в отложениях внешней части эстуария в северной части Амурского залива. Вариации гранулометрического состава являются главным контролирующим фактором и определяют 67 % общей изменчивости химического состава осадков эстуария. Еще 20 % изменчивости обусловлены примесью загрязненных отложений залива, содержащих повышенную концентрацию $C_{орг}$, Hg, Zn, Pb, Cd, Ag, Cu, Mo, V, а также восстановительным диагенезом, приводящим к обеднению осадков марганцем и кобальтом на разрезе река–море. Установить влияние коагуляционных процессов в зоне смешения на валовый состав донных отложений эстуария р. Раздольная не удалось.

Ключевые слова: речной сток, эстуарий, донные отложения, химический состав.

Influence of inter-annual variability of river runoff on the bottom sediments of the Razdolnaya River estuary, Primorye, Russia. V.M. SHULKIN (Pacific Geographical Institute, FEB RAS, Vladivostok).

Grain size and chemical composition have been studied of the upper 2 cm layer of bottom sediments of the Razdolnaya River estuary sampled thrice in 2015–2019. It was a period when the river runoff increased by 2–3 and 5–6 times for the water and suspended solids, respectively, compared to 2014. It has been shown that significant subtraction of sedimentary material is accompanied by 10–20 % increase of pelite fractions (grain size <0.01 mm) in the deposits of the outer part of an estuary in the North part of the Amur Bay. Grain size composition is the main controlling factor determining 67 % of the total variability of the chemical composition of estuarine bottom sediments. Another 20 % of variability are due to the admix of polluted sediments of the Amur Bay, containing an increased concentration of C_{org} , Hg, Zn, Pb, Cd, Ag, Cu, Mo, V, as well as diagenesis, leading to depletion of sediments by the Mn and Co on a river-sea section. It is not possible to establish the influence of coagulation processes in the mixing zone on total concentration of trace elements in the bottom sediments of Razdolnaya River estuary.

Key words: river runoff, estuary, bottom sediments, chemical composition.

Введение

В результате климатических изменений прогнозируется увеличение стока рек в XXI в. на 15–26 % [21]. Соответственно возрастет и поступление в море химических веществ. Для изучения влияния роста стока на прилегающие морские акватории можно использовать межгодовую изменчивость речного стока, которая для таких крупных рек, как Амур, Лена, Енисей, составляет 100–150 %, а для средних и малых рек может достигать 200–300 % [15]. При этом более информативны данные о современных донных

ШУЛЬКИН Владимир Маркович – доктор географических наук, заведующий лабораторией (Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток). E-mail: shulkin@tigdvo.ru

отложениях, которые нивелируют высокую сезонную изменчивость стока и состава прибрежных вод. Таким образом, первой целью работы является оценка влияния межгодовых вариаций речного стока на гранулометрический и химический состав поверхностного слоя донных отложений эстуария и прилегающей морской акватории.

Исследование проводилось на примере эстуария р. Раздольная – типичной реки юга Приморского края, водный сток которой в 2015–2017 гг. вырос в 2–3 раза, а твердый сток – в 5–6 раз по сравнению с 2014 г. Эстуарий р. Раздольная расположен в кутовой части Амурского залива (рис. 1). В эстуарии можно выделить два участка: внутренний,

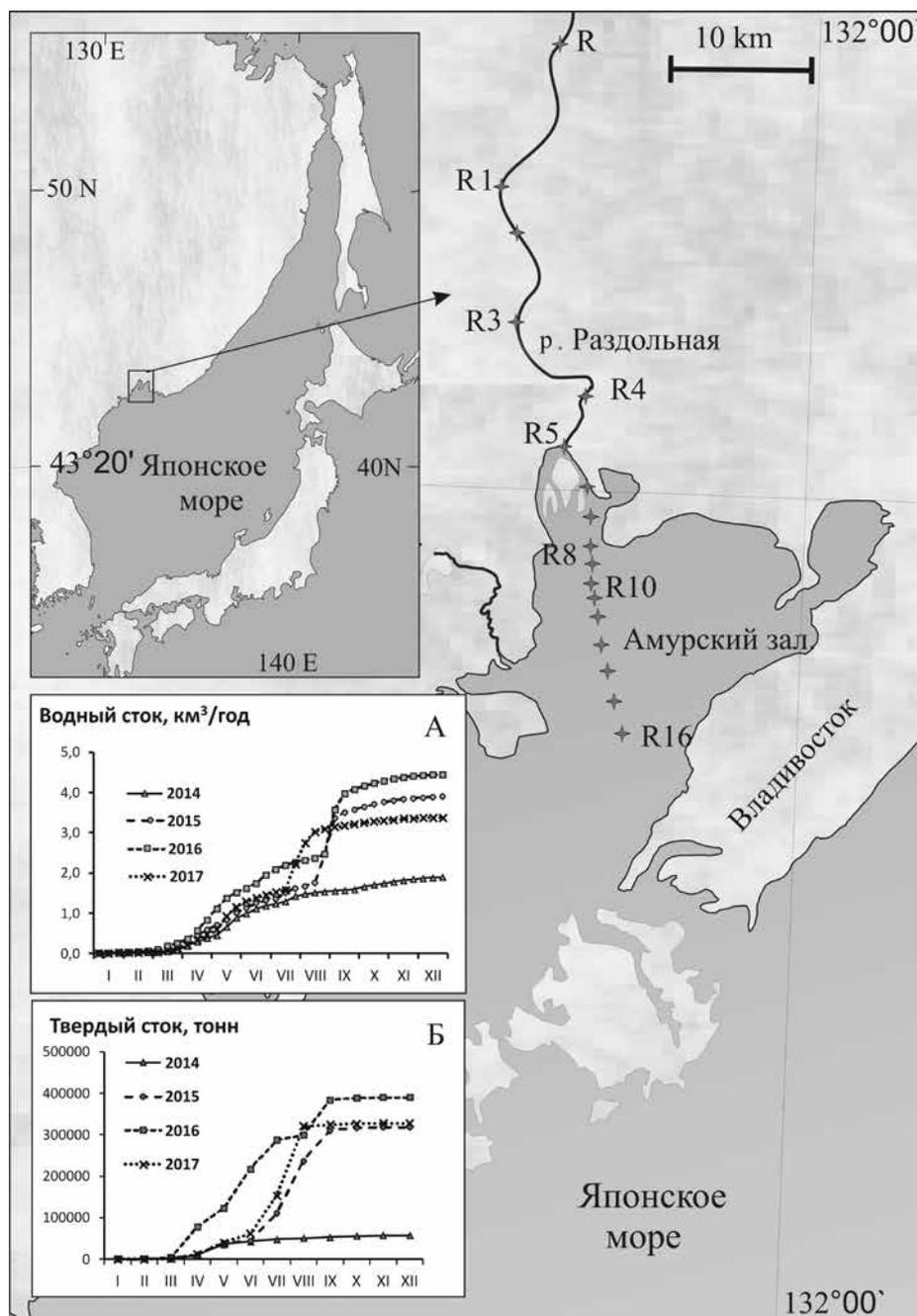


Рис. 1. Схема района работ. R–R16 – станции отбора донных отложений. Сезонное изменение накопленного водного (А) и твердого (Б) стока р. Раздольная в 2014–2017 гг.

который занимает нижние 25 км русла реки, и внешний, расположенный в северной части Амурского залива. Эти участки разделены песчаным баром (ст. R8), к которому с речной стороны примыкает лиман с глубинами 1–3 м и преобладанием песчанистых алевритов.

При изучении пространственно-временной изменчивости состава донных отложений эстуариев необходимо учитывать, что эстуарии служат биогеохимическим барьером на пути материала, выносимого речным стоком [5]. Для растворенных и коллоидных форм возникновение барьера связано с увеличением солености: в интервале 1–5 ‰ происходит коагуляция речных коллоидов [23]. Для взвешенных частиц эстуарий становится барьером из-за снижения несущей силы потока речной воды на устьевом взморье, что вызывает гравитационное осаждение частиц крупнее 0,01 мм [7]. Кроме того, в микроприливном эстуарии р. Раздольная наблюдается стратификация во внутренней его части [13], сопровождаемая течением в придонном слое вверх по реке и возможностью накопления здесь тонкозернистого пелитового материала.

Проведенными ранее исследованиями валового состава отложений внешней части эстуария р. Раздольная установлено, что концентрации $C_{\text{орг}}$ и большинства металлов пропорциональны количеству пелитовых (<0,01 мм) фракций, но ближе к центру залива наблюдается увеличение концентраций $C_{\text{орг}}$, Hg, Cd, Pb, Cu, Zn за счет смешения с осадочным материалом, загрязненным стоками г. Владивосток [17]. Это соответствует закономерностям распределения металлов в донных отложениях Амурского залива, выявленным в работе [3]. В то же время в ряде публикаций по химическому и минеральному составу субколлоидных (<0,001 мм) фракций верхнего слоя донных отложений эстуария р. Раздольная и Амурского залива [10–12] показано, что в субколлоидных фракциях отложений внутреннего эстуария, расположенного в нижнем течении реки, где начинается смешение речных и морских вод, концентрации Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, As существенно выше, чем в аналогичных фракциях речного аллювия выше зоны смешения и осадков северной части Амурского залива. Авторы данных публикаций объясняют это накоплением продуктов коагуляции речных коллоидов и в результате изучения минерального и химического состава субколлоидных фракций верхнего слоя донных отложений Амурского залива [11, 12] делают вывод о влиянии коагуляции в зоне смешения на концентрацию практически всех микроэлементов. Антропогенное влияние на состав субколлоидных фракций устанавливается в этих работах лишь в непосредственной близости к п-ову Муравьева-Амурского, где расположен г. Владивосток. Это не совсем согласуется с данными по химическому составу алевропелитовых отложений залива, которые 20–30 лет назад показывали [3, 17] и продолжают показывать в настоящее время [8, 9] наличие обширной зоны в юго-восточном секторе Амурского залива, где концентрации Hg, Pb, Cd, Zn, Cu, $C_{\text{орг}}$ значимо больше, чем в донных отложениях внутреннего эстуария р. Раздольная со сходным гранулометрическим составом. Таким образом, второй нашей задачей является уточнение факторов, контролирующих пространственную изменчивость химического состава донных отложений эстуария р. Раздольная в настоящий период на фоне значительных межгодовых вариаций речного стока.

Материал и методы

Водный сток р. Раздольная изменяется от 0,56 до 5,90 км³/год (среднепогоднее 2,27 км³/год), годовой твердый сток – от 40 до 400 тыс. т. За период наблюдений водный сток вырос с 1,90 км³/год в 2014 г. до 3,38–4.45 км³/год в 2015–2017 гг., а твердый сток за этот период увеличился с 56 до 327 тыс. т (рис. 1, А, Б). За 2018–2019 гг. данных по стоку пока нет, но судя по количеству атмосферных осадков (1009 мм в 2018 г. и 1141 мм в 2019 г. – <https://rp5.ru>) при среднепогодной норме в районе г. Уссурийск 617 мм (<https://aisori.meteo.ru>), период повышенного стока, начавшийся в 2015 г., еще не закончился.

Для расчета твердого стока использовали данные о содержании взвешенного материала в нижнем течении р. Раздольная выше зоны влияния приливов (ст. R, рис. 1), полученные Тихоокеанским институтом географии ДВО РАН в 2013–2018 гг. в ходе регулярных работ по изучению сезонной изменчивости химического состава вод р. Раздольная.

Пробы донных отложений для анализа поверхностного (2 см) слоя отбирали дночерпателем Ван Вина в июле 2015 г., т.е. до паводка сентября 2015 г. Второе опробование было на тех же станциях в июле 2017 г. после многолетнего периода с августа 2015 г. по июнь 2017 г. Отбор проб проводили по разрезу от станции R1, находившейся в 20 км вверх по течению от устьевого бара, до станции R16, расположенной в 12 км к югу от бара, т.е. практически в центре Амурского залива (рис. 1). Кроме того, в июне 2019 г. пробы отбирались на станциях с R10 по R16, т.е. в пределах внешней части эстуария р. Раздольная. Целью повторных отборов была оценка возможного влияния межгодовых вариаций речного стока на состав верхнего слоя донных отложений. Глубина в мористой части эстуария в течение всего периода исследования оставалась постоянной, что позволяет предположить отсутствие заметного переотложения осадочного материала в этот период. Вместе с тем в речной части эстуария были участки (например, ст. R4 и R5), где после повышенного водного стока в 2016–2017 гг. глубина русла на стрежне увеличилась на 2–4 м из-за активного размыва дна при паводках [2].

Анализ гранулометрического состава донных осадков выполняли методом лазерной дифракции на приборе Fritsch Analyzette 22 Nano с предварительным выделением песчаных фракций ($>0,1$ мм). Содержание $C_{\text{орг}}$ определяли методом каталитического окисления на анализаторе Shimadzu TOC vnp. Концентрации Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Ni и еще более 20 химических элементов в поверхностном (0–1 см) слое осадков, отобранных в 2015 и 2017 гг., оценивали методом ИСП-МС на приборе Agilent 7700 (ЦКП ЦЛЭИА ДВГИ ДВО РАН) после полного разложения 0,3 г навески пробы смесью кислот HF-HClO_4 . Правильность результатов и сопоставимость определения концентраций металлов контролировали анализом стандартных образцов BCSS-1. Расхождение с паспортными данными не превышало 5–8 %. Концентрацию Hg во всех пробах определяли на приборе RA-915+ из отдельной навески материала, высушенного при комнатной температуре. Все аналитические работы, за исключением ИСП-МС, выполняли в ЦКП ЦЛЭДГИС ТИГ ДВО РАН.

Статистические оценки значимости трендов пространственной изменчивости характеристик донных отложений проводили по непараметрическому критерию Манна–Кендалла, а различий между годами – по непараметрическим критериям Манна–Уитни и Вилкоксона. Корреляционные связи между элементами выявляли методом главных компонент. Таким же способом выполняли многомерный анализ изменчивости химического и гранулометрического состава донных отложений. Все статистические расчеты осуществляли с помощью программного пакета PAST 3 [18].

Результаты исследования

Изменение гранулометрического состава

Гранулометрический состав верхнего слоя донных отложений внутренней части эстуария р. Раздольная в 2015 и 2017 гг. был представлен всеми фракциями – от песчанистых алевритов до алевропелитов при содержании пелитовых фракций от 30 до 80 %. При этом глубины по фарватеру во внутренней эстуарии изменялись от 4–6 м в 2015 г. до 5–9 м в 2017 г. (рис. 2). Ближе к устью глубины уменьшались до 2–2,5 м независимо от года опробования и содержание пелита снижалось до 30–40 %. Непосредственно в устье реки расположен широкий (60–100 м) бар с глубинами 1,0–1,5 м, где содержание пелитовых фракций в песчаных донных осадках не превышает 9–11 %. Далее по разрезу в Амурский залив глубины постепенно возрастают до 15–20 м. Донные отложения внешнего участка эстуария представлены алевропелитами с очевидным увеличением содержания пелитовых

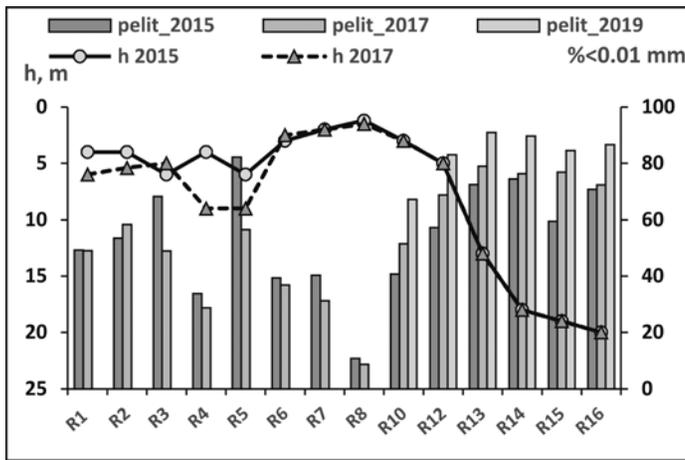


Рис. 2. Изменение глубины (h) и содержания пелитовых фракций (pelit) в верхнем слое донных отложений эстуария р. Раздольная в 2015–2019 гг.

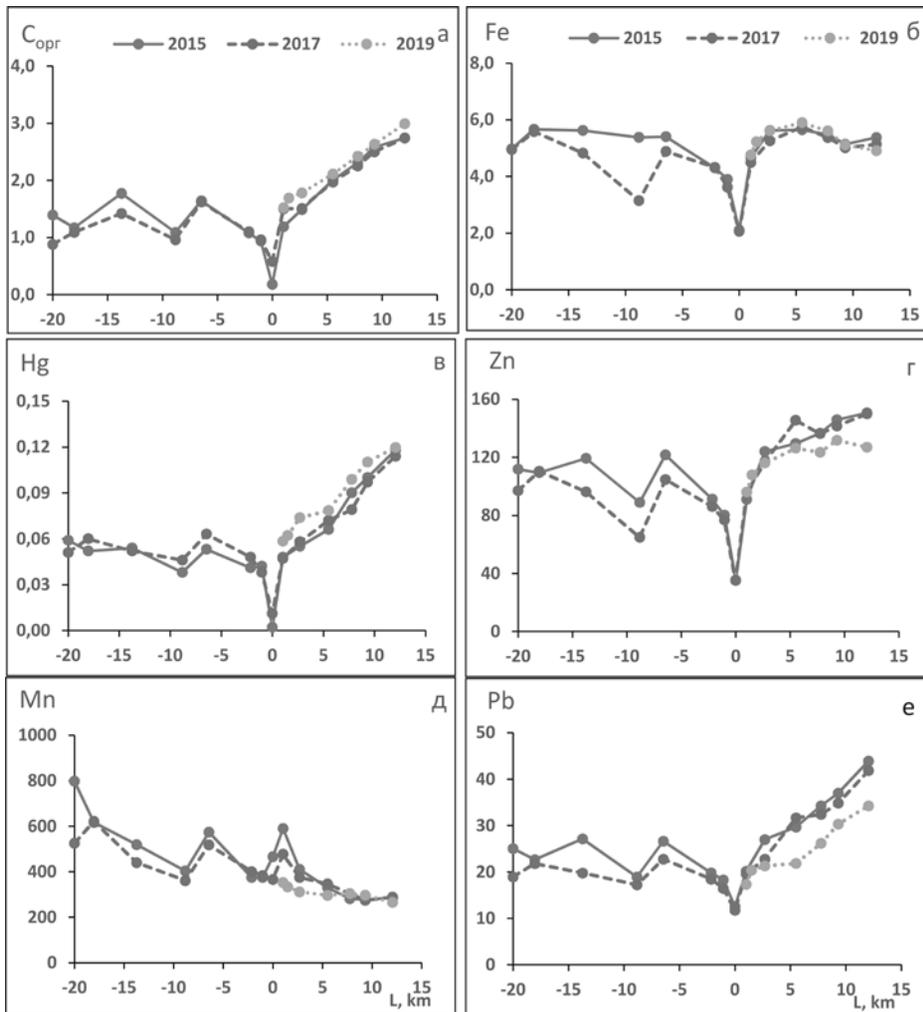


Рис. 3. Изменение концентраций химических элементов в верхнем слое донных отложений эстуария р. Раздольная от ст. R1 (20 км выше устья) до ст. R16 (12 км к югу от устья); 0 соответствует устьевому бару (ст. R8). Содержание $C_{орг}$ и Fe – в %, остальных элементов – в мкг/г сухой массы

фракций от 41–67 до 75–91 % при возрастании глубины от 3 до 13 м. На больших глубинах содержание пелитовых фракций выравнивается на уровне 70–90 %.

Изменение химического состава

Обобщенные данные по химическому составу верхнего слоя донных отложений речного (внутреннего) и морского (внешнего) участков эстуария р. Раздольная по результатам отборов 2015–2019 гг. представлены в табл. 1. Средние концентрации в заиленных эстуарных осадках достаточно близки к средним показателям для глинистых сланцев [6]. В то же время содержание химических элементов в донных отложениях эстуария изменяется в широких пределах: минимальные концентрации практически всех элементов наблюдаются в песчаных осадках устья (рис. 3).

По распределению в илистых отложениях изученные элементы разделяются на три группы. Первая группа включает Fe (рис. 3, б), а также Al, Be, Ni, Cr, Ga, Sc, Zr, Nb, Y и редкоземельные элементы (на рис. 3 не показаны). Для металлов этой группы характерно отсутствие значимой разницы в уровнях концентрации в илистых осадках внутреннего и внешнего участков эстуария (табл. 1). Во вторую группу входят $C_{орг.}$, Hg, Zn, Pb (рис. 3, а, в, г, е), а также Cd, Ag, Cu, Mo, V (не показаны), для которых наблюдается статистически значимое увеличение концентрации с удалением от устья реки в море до максимума в центральной части Амурского залива. Особняком стоят Mn (рис. 3, д) и Co (на рис. 3 не

Таблица 1

Химический состав верхнего слоя донных осадков эстуария р. Раздольная в 2015–2019 гг. (содержание $C_{орг.}$, Fe, Al – в %, остальных элементов – в мкг/г сухой массы)

Химический элемент	Илы речной части (n = 14)		Песчаный бар (n = 2)	Илы морской части (n = 19)		Глинистый сланец [3]
	Среднее	Стандартное отклонение	Среднее	Среднее	Стандартное отклонение	Среднее
$C_{орг.}$	1,22	0,29	0,38	2,10	0,53	
Al	8,70	0,74	6,90	8,76	0,49	8,86
Fe	4,75	0,79	2,08	5,27	0,35	4,71
Mn	493	127	416	337	80,92	970
V	108	17,23	52	136	16,72	120
Cr	81,7	12,52	31,1	99,7	5,67	76
Co	17,2	2,61	11,2	14,4	1,58	19
Ni	42,2	5,99	20,1	42,2	2,83	47,0
Cu	23,8	5,39	4,6	34,0	4,78	36,0
Zn	97	16,80	35	131	17,56	52,0
As	11,5	3,03	7,4	12,6	2,19	9,3
Mo	0,87	0,21	0,27	1,96	1,00	1,6
Ag	0,24	0,04	0,06	0,34	0,08	0,2
Cd	0,14	0,03	0,04	0,24	0,09	1
Pb	21,0	3,43	12,2	31,9	7,12	14,0
Hg	0,050	0,008	0,007	0,081	0,024	0,089
Be	2,06	0,27	1,52	2,16	0,17	2,8
Ga	22,4	2,69	14,7	23,9	1,78	16
Sc	17,5	2,93	8,8	19,4	1,61	15
Zr	127	16,48	60	139	8,08	190
Nb	13,6	2,26	5,9	14,7	1,25	11
La	37,5	5,92	18,4	37,2	3,27	48
Ce	78,1	11,21	36,7	80,6	5,30	75
Nd	32,8	4,33	16,8	32,9	2,17	36
Sm	6,77	0,88	3,48	6,79	0,45	8
Y	27,9	3,39	15,9	26,6	1,76	31
Yb	2,69	0,34	1,55	2,64	0,17	2,5

показан), концентрация которых в донных отложениях снижается в направлении от реки к морю.

Обсуждение результатов

Влияние межгодовых вариаций речного стока на гранулометрический состав донных отложений

В донных отложениях внутренней части эстуария р. Раздольная (ст. R1–R8) содержание пелитовых фракций в 2017 г. уменьшилось по сравнению с 2015 г. в 1,1–1,4 раза, а алевритовых и песчаных частиц увеличилось на 6 станциях из 8 (рис. 2). Учитывая, что на ряде станций наблюдалось возрастание глубин, можно предположить, что это стало следствием увеличения водного стока и активизации эрозионных процессов [2] при муссонных паводках во второй половине лета и в начале осени 2015 и 2016 гг. (рис. 1).

Во внешней части эстуария батиметрические характеристики в течение 2015–2019 гг. сохранялись неизменными. Таким образом, даже наблюдаемое 5–6-кратное увеличение твердого стока р. Раздольная не повлияло на профиль глубин, и осадочный материал достаточно равномерно распределялся в пределах северной части Амурского залива. В то же время гранулометрический состав верхнего слоя отложений внешнего эстуария значительно менялся: на всех станциях содержание пелитовых фракций в 2019 г. было максимальным и выросло с 2015 по 2019 г. на 12–27 % (рис. 2). Учитывая различия в твердом стоке реки, установленные в период наблюдений, логично полагать, что заиление поверхностного слоя донных осадков северной части Амурского залива в 2019 г. – это следствие повышенного уровня твердого стока в предыдущие 3–4 года. Насколько это заиление устойчиво, можно оценить только с учетом анализа колонок современных отложений. Вынос осадочного материала р. Раздольная за 2015–2018 гг. может быть оценен в 1,4 млн т. Принимая объемную массу отложений верхнего слоя 1,5 г/см³, а площадь северной части Амурского залива 75 км², получаем скорость накопления осадков 3 мм/год или 12 мм за весь период наблюдения при равномерном их распределении по акватории. Скорость осадконакопления в центральной части залива в районе ст. R16, определенная по распределению ²¹⁰Pb и ¹³⁷Cs в колонках, отобранных в 2008–2012 гг. [1, 4], составляла 3,6–4,2 мм/год. В то же время при рентгенофлуоресцентном сканировании этих колонок были обнаружены прослой мощностью 3–8 мм, обедненные Вг – элементом, содержащимся в речном материале в 3–4 раза меньших количествах, чем в морских глинах. Эти прослой ила скорее всего соотносятся с залповым поступлением и осаждением флювиогенного материала во время паводков за последние 50 лет [4] и косвенно подтверждают возможность влияния межгодовых вариаций твердого стока р. Раздольная на гранулометрический состав донных отложений северной части Амурского залива.

Факторы, влияющие на концентрацию металлов и $C_{орг.}$ в верхнем слое отложений

Пространственная изменчивость концентраций химических элементов в верхнем слое донных отложений эстуария р. Раздольная заметно превышает межгодовые вариации химического состава в пределах одной станции (рис. 3). Поскольку гранулометрия донных осадков влияет на их химический состав [19, 20], представляется необходимым оценить это влияние для донных отложений эстуария р. Раздольная, включая северную часть Амурского залива. Наиболее обоснованным является анализ зависимости концентраций элементов от доли содержания в осадках пелитовых фракций, которые в сравнении с алевритами и песками более обогащены химическими элементами. Кроме того, пелитовые частицы составляют от 30 до 90 % массы подавляющего большинства изученных проб, т.е. их химический состав во многом определяет состав донных отложений в целом. Это отличает их от тонкопелитовых фракций (<0,001 мм), доля которых в осадках эстуария менее 10 %.

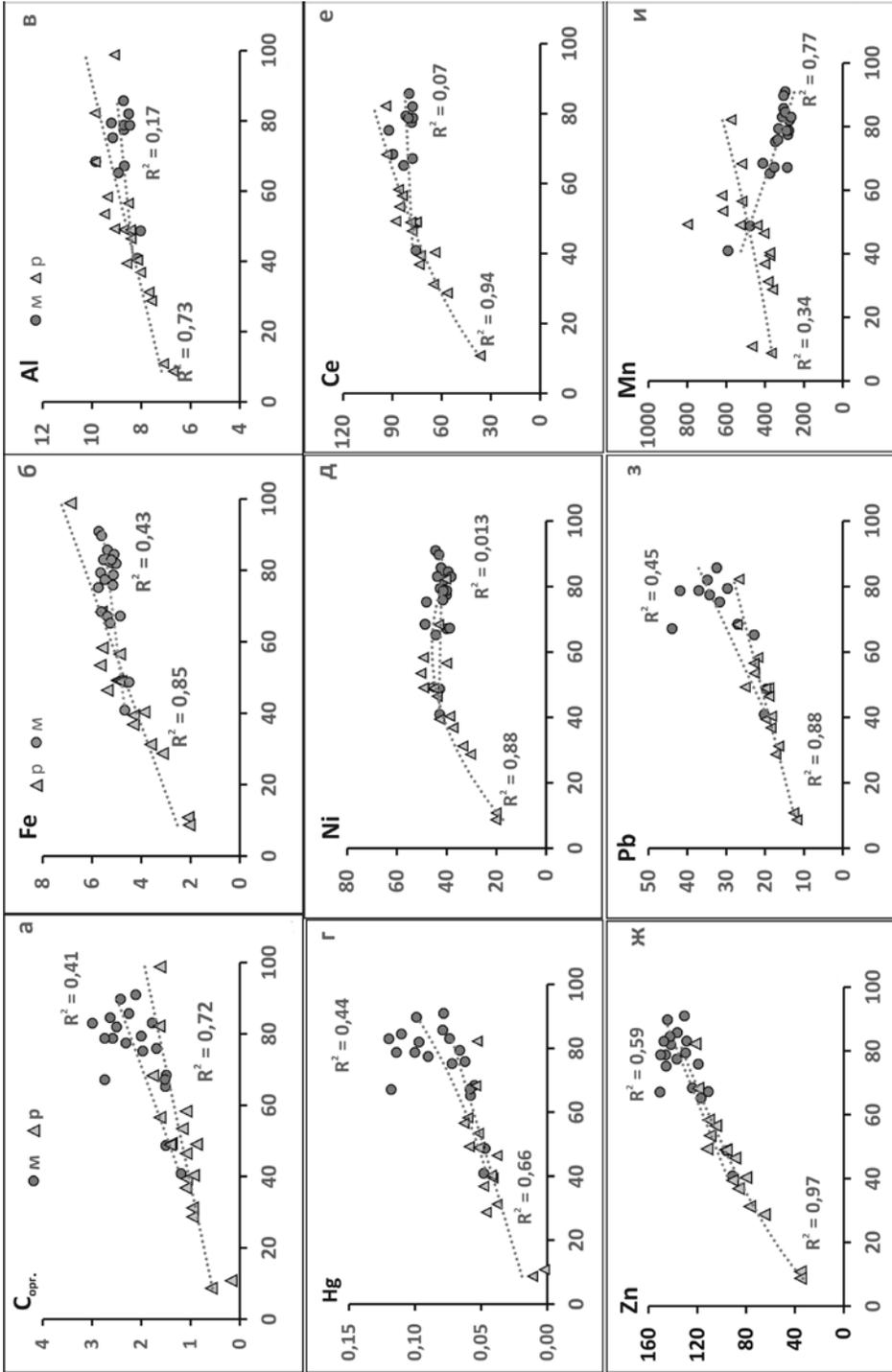


Рис. 4. Зависимость концентраций химических элементов от содержания пелитовых фракций в донных отложениях речной (р) и морской (м) частей эстуария р. Раздольная

Химические элементы по характеру зависимости их концентраций в донных осадках от содержания пелитовых фракций делятся на три группы.

В первую группу входят Fe, Al, Ni, Ce (рис. 4, б, в, д, е), а также Be, Cr, Ga, Sc, Zr, Nb, Y, La и другие редкоземельные элементы (на рис. 4 не показаны), концентрации которых значимо коррелируют с пелитом при его содержании до 60 %, т.е. в основном в речной части эстуария. Однако при содержании пелита в пределах 60–80 %, т.е. преимущественно в северной части Амурского залива, концентрации элементов этой группы остаются на одном уровне, несмотря на прогрессирующее заиление отложений.

Вторая группа включает $C_{\text{орг}}$, Hg, Pb, Zn (рис. 4, а, г, ж, з), а также Cd, Ag, Mo, V, Cu (на рис. 4 не показаны). Для них в речной части эстуария отмечается зависимость от гранулометрического состава, однако в отложениях внешнего эстуария химические элементы этой группы присутствуют в концентрациях более высоких, чем следовало бы ожидать при той степени заиления, которая характерна для этой части эстуария. Установленное ранее загрязнение верхнего слоя донных отложений всего юго-восточного сектора Амурского залива стоками и дампингом загрязненных грунтов с территории г. Владивосток [3, 17] позволяет предположить, что именно примесь этого загрязненного материала и обеспечивает непропорционально большое увеличение концентраций Hg, Pb, Zn, Cd, Ag, Mo, V, Cu в донных отложениях северной части Амурского залива. Повышенная концентрация $C_{\text{орг}}$ в илах залива может быть обусловлена интенсификацией продукции фитопланктона, что характерно для внешних участков эстуариев [5]. В то же время нельзя исключать и антропогенного характера повышенного содержания $C_{\text{орг}}$.

Третья группа химических элементов представлена Mn и Co, которые, как отмечалось выше, имеют особое пространственное распределение: их концентрации снижаются в направлении от реки к морю. При этом отсутствует закономерная связь концентраций этих элементов с содержанием пелита в осадках эстуария (рис. 4, и). Учитывая, что в исходном флювиогенном осадочном материале речного твердого стока региона концентрация Mn составляет 900–1200, а Co – 10–25 мкг/г [16], можно утверждать, что в эстуарии р. Раздольная доминируют механизмы, ведущие к снижению содержания этих металлов в донных отложениях. Прежде всего это касается внешнего участка эстуария, расположенного в Амурском заливе. Восстановительный диагенез, характерный для илистых отложений зал. Петра Великого в целом и для Амурского залива в частности [14], является наиболее вероятным фактором, способствующим снижению концентраций Mn и Co в донных осадках. Поведение Mn при диагенезе илистых отложений характеризуется восстановлением гидроксидных форм, содержащих Mn^{4+} , до более растворимых соединений Mn^{2+} , которые мобилизуются в поровые воды и далее в водную толщу [22], обедняя таким образом твердую фазу восстановленных отложений.

Помимо нормализации относительно гранулометрического состава другим способом разделить природные и антропогенные процессы, влияющие на химический состав современных донных отложений, является нормирование относительно Fe, Al или других элементов, сконцентрированных в главных минералах-носителях: гидроксидах Fe и глинистых алюмосиликатах (Al, Sc, Li). В нашем случае дополнительное нормирование имеет смысл в связи с тем, что в илистых отложениях внешнего эстуария влияние гранулометрического состава на содержание химических элементов перестает быть главным контролирующим фактором. Нами использовано нормирование относительно Fe, поскольку нормирование относительно Al, отражающее прежде всего роль глинистых алюмосиликатов, уже учтено при анализе связи концентраций химических элементов с содержанием пелита (рис. 4). Очевидно, что при нормировании по Fe выделяются те же три группы элементов, что и при нормировании по содержанию пелита, однако распределение относительно Fe в отложениях внешнего эстуария имеет явные особенности (рис. 5).

Наблюдаемая в отложениях внешнего эстуария корреляционная связь между концентрациями элементов первой группы, характерных для глинистых алюмосиликатов, и Fe указывает на важную роль гидроксидов Fe как минералов-носителей широкого круга

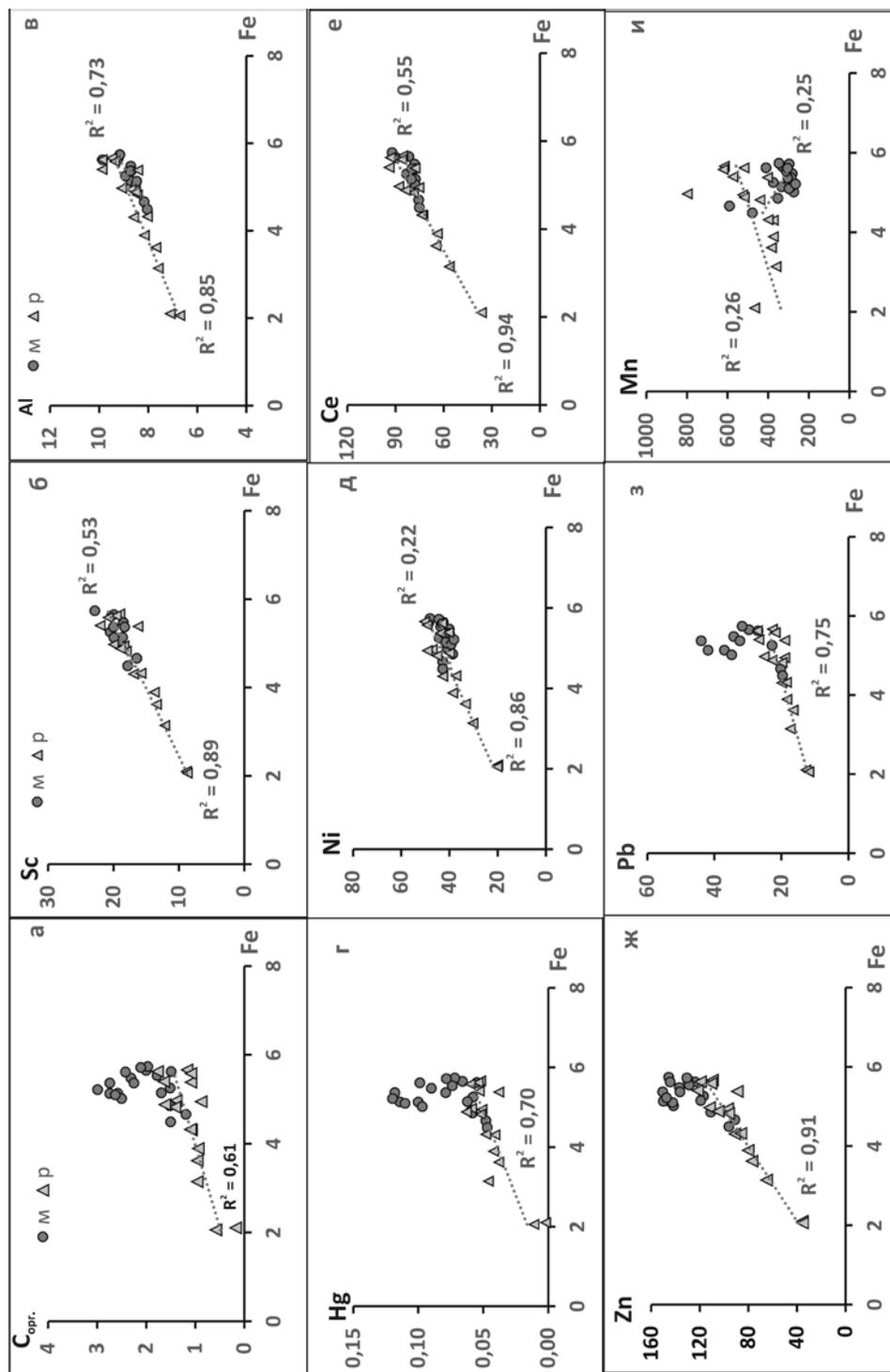


Рис. 5. Зависимость концентраций химических элементов от содержания Fe в донных отложениях речной (р) и морской (м) частей эстуария р. Раздольная. Содержание Fe, Al, C_{орг.} – в %, остальные металлов – в мкг/г сухой массы

элементов, включая Al, Sc, Ni, Ce (рис. 5, б, в, д, е), а также Cr, Be, Zr, Nb, Y, La (на рис. 5 не показаны). То, что корреляция элементов первой группы между собой сильнее, чем с содержанием пелитовых фракций, отражает факт накопления этих металлов не только в пелитовых, но и в мелкоалевритовых фракциях [24].

Распределение элементов второй группы ($C_{\text{опр.}}$, Hg, Pb, Zn, Cd, Ag, Mo, V, Cu) относительно Fe демонстрирует гетерогенность источников этих элементов в отложениях внешнего эстуария (рис. 5, а, з, ж, з). При этом появляется возможность по перелому графика зависимости химических элементов от Fe определить пороговые значения концентрации, превышение которых указывает на примесь загрязненного материала в донных осадках Амурского залива. Для $C_{\text{опр.}}$, Hg, Pb, Zn, Cd, Ag, Mo, V, Cu эти величины составляют 1,8 %, 0,06, 25, 120, 0,18, 0,30, 1,0, 130 и 30 мкг/г соответственно. Концентрация Mn не коррелирует с Fe (рис. 5, и), что свидетельствует о различной геохимии этих металлов при образовании донных отложений в эстуарии р. Раздольная.

Еще одним способом количественно оценить степень загрязнения металлами донных отложений является расчет коэффициента обогащения (Enrichment Factor – EF) [25]:

$$EF = (C_{\text{Me}}/C_{\text{Al}})_s / (C_{\text{Me}}/C_{\text{Al}})_{\text{bg}}$$

где C_{Me} и C_{Al} – концентрация металла и Al в образце (s) и фоновом материале (bg).

В качестве фонового материала мы использовали состав глинистого сланца [6]. EF – показатель, учитывающий вариации гранулометрического состава за счет нормализации относительно Al или Fe, Sc, Li, т.е. компонентов, накапливающихся в тонкозернистых фракциях и геохимически достаточно инертных. Коэффициент обогащения до 1,5 может быть обусловлен вариациями природного фона [25], а более 2 указывает на существенное загрязнение. Соответственно загрязненность донных отложений внешнего эстуария р. Раздольная может быть констатирована лишь для Zn, As, Mo, Pb, а если рассматривать среднее значение EF, то только для Zn (табл. 2). Использование в качестве фоновой концентрации ртути (0,080 мкг/г) привело к тому, что EF_{Hg} для донных осадков Амурского залива даже в максимуме оказался менее 1,5, тогда как анализ реального пространственного распределения ртути (рис. 3), а также характер ее зависимости от концентрации Fe (рис. 5) однозначно свидетельствуют о весьма контрастном и значимом антропогенном загрязнении донных отложений северной части Амурского залива ртутью, что подтверждается детальными работами по распределению Hg в донных осадках зал. Петра Великого [1].

Анализ общей изменчивости данных гранулометрического и химического состава донных отложений эстуария р. Раздольная был проведен методом главных компонент (МГК). Метод позволяет путем трансформации корреляционной матрицы взаимосвязанных показателей (признаков) выделить несколько независимых показателей (компонент), которые представляют собой линейные комбинации исходных признаков и объясняют большую часть общей изменчивости [18]. Анализ указанным методом данных о химическом составе донных отложений в 2015–2019 гг. выделил две главные компоненты, которые в сумме обуславливают 87 % изменчивости выборки (табл. 2).

Первая компонента (PC1) объясняет около 67 % изменчивости. Значимые нагрузки на первую компоненту имеют все признаки, кроме Mn и Co. Связь с содержанием пелитовых фракций позволяет однозначно интерпретировать первую компоненту как фактор доминирующего влияния гранулометрии на концентрацию в донных осадках всех химических элементов, кроме Mn и Co.

Вторая компонента (PC2) объясняет около 20 % общей изменчивости и характеризуется отрицательной значимой нагрузкой Mn и Co. Кроме того, значимые положительные нагрузки на вторую компоненту отмечены для Hg, Pb, Cd, Mo, Ag, $C_{\text{опр.}}$, Zn а также для содержания пелитовых частиц. Таким образом, данная компонента отражает два независимых процесса: загрязнение тяжелыми металлами алевропелитовых отложений участка эстуария р. Раздольной, расположенного в Амурском заливе, а также общую тенденцию

Коэффициент обогащения (EF) донных отложений эстуария р. Раздольная и факторные нагрузки для двух главных компонент (PC1 и PC2) изменчивости гранулометрического и химического состава

Признак	EF			Факторы изменчивости	
	Среднее	Минимум	Максимум	PC1	PC2
Пелит (<0,01 мм)	–	–	–	0,61	0,54
C _{орг.}	–	–	–	0,65	0,70
Al	–	–	–	0,89	-0,27
Fe	1,04	0,56	1,21	0,95	-0,01
Mn	0,46	0,29	0,80	0,04	-0,80
V	0,99	0,51	1,38	0,92	0,30
Cr	1,15	0,52	1,45	0,87	0,13
Co	0,84	0,69	1,17	0,42	-0,76
Ni	0,89	0,53	1,06	0,84	-0,33
Cu	0,72	0,16	1,13	0,89	0,40
Zn	2,09	0,85	3,02	0,87	0,46
As	1,28	0,76	1,88	0,77	0,01
Mo	0,82	0,22	2,75	0,51	0,72
Ag	1,40	0,37	2,40	0,75	0,54
Cd	0,18	0,05	0,40	0,62	0,63
Pb	1,81	1,11	3,20	0,65	0,70
Hg	0,68	0,03	1,35	0,61	0,69
Be	0,76	0,67	0,84	0,92	-0,12
Ga	1,44	1,16	1,67	0,97	-0,06
Sc	1,20	0,74	1,47	0,97	-0,07
Zr	0,69	0,40	0,85	0,91	-0,12
Nb	1,26	0,66	1,47	0,93	-0,21
La	0,77	0,47	0,89	0,91	-0,34
Ce	1,04	0,61	1,19	0,97	-0,23
Nd	0,90	0,59	1,01	0,94	-0,32
Sm	0,84	0,54	0,92	0,93	-0,33
Y	0,88	0,64	1,00	0,87	-0,46
Yb	1,06	0,76	1,22	0,91	-0,36

Примечание. Анализ МГК проведен по 35 пробам, соответственно факторная нагрузка значима при $r_{0,01} = 0,44$ (выделено курсивом). Полу жирным отмечены значения EF, указывающие на загрязнение.

снижения концентраций Mn и Co на разрезе река–море. То, что тяжелые металлы входят со значимой нагрузкой в структуру и первой, и второй компонент, свидетельствует о том, что их концентрации контролируются различными факторами: и долей пелитовых частиц, и примесью загрязненного материала.

Вышеописанная структура изменчивости гранулометрического и химического состава донных отложений эстуария р. Раздольная стабильна. Исключение из выборки, например, песков (станция R8), доли пелитов или двух–трех тяжелых металлов практически не меняет структуры главных компонент.

Таким образом, изменчивость валовой концентрации химических элементов в верхнем слое донных отложений эстуария р. Раздольная на 67 % контролируется их гранулометрическим составом, в частности долей пелитовых фракций. Еще 20 % изменчивости обусловлены независимыми, но противоположно проявленными на разрезе река–море процессами: восстановительным диагенезом, который сопровождается снижением концентрации Mn и Co в восстановленных осадках северной части Амурского залива, и антропогенным загрязнением, которое ведет к увеличению концентраций Hg, Pb, Cd, Mo, Ag, C_{орг.}, Zn и наиболее проявлено также в мористой части исследуемого разреза в Амурском заливе.

В эстуарии р. Раздольная не наблюдается прямой связи между валовой концентрацией металлов и $C_{\text{орг}}$ в донных отложениях и биогеохимическими процессами в водной толще. Прежде всего это касается наиболее масштабного физико-химического процесса в любом эстуарии – коагуляции речных коллоидов, сопровождаемой переходом Fe и многих других металлов, включая РЗЭ, из растворенных и коллоидных форм во взвешенные [5, 23], которые впоследствии осаждаются на дне и участвуют в формировании донных отложений. Анализ только мелкопелитовой («субколлоидной») фракции (<0,001 мм) донных отложений внутренней части эстуария р. Раздольная показал значительное их обогащение Fe, Zn, Cu, Pb и некоторыми редкоземельными металлами, и даже Mn [10]. При этом концентрации Fe, Cu и Zn в мелкопелитовых фракциях составляла 7–9 %, 128–148 и 227–244 мкг/г соответственно, что в 1,5–4,5 раза выше валовых концентраций в илах (табл. 1). Учитывая, что доля мелкопелитовых фракций в донных отложениях всего эстуария р. Раздольная, включая северную часть Амурского залива, не превышает 10 %, необходимо дополнительно изучить баланс распределения металлов по гранулометрическим фракциям осадков на разрезе река–море. Кроме того, не ясен механизм избирательного накопления мелкопелитового материала, обогащенного металлами, в пределах внутреннего эстуария.

Выводы

На примере донных отложений эстуария р. Раздольная – типичной реки юга Приморского края – показано, что межгодовое 5–6-кратное увеличение твердого стока сопровождается повышением содержания пелитовых фракций в верхнем (2 см) слое донных отложений внешней мористой части эстуария лишь на 10–20 %. Таким образом, наблюдается очевидный нивелирующий эффект эстуарного седиментогенеза в областях устойчивой аккумуляции по отношению к межгодовым вариациям речного стока. Во внутренних частях эстуария, расположенных в пределах речного русла, аномально высокий водный сток ведет к вымыванию пелитовых фракций и огрублению оставшихся донных отложений.

Изменение валовой концентрации большинства металлов (Fe, Al, Ni, Ce, Be, Cr, Ga, Sc, Zr, Nb, Y и РЗЭ) в верхнем слое эстуарных отложений контролируется содержанием пелитовых фракций в соответствии с известным фактом обогащения тонкозернистого материала металлами, включая гидроксиды Fe, и органическим веществом. При этом в отложениях внешнего эстуария, расположенного в северной части Амурского залива, концентрации Hg, Pb, Cd, Ag, Mo, Zn и $C_{\text{орг}}$ выше, чем следует ожидать, исходя из гранулометрического состава и содержания Fe. Для металлов это обусловлено примесью загрязненного материала, поступающего со стоками с прилегающей территории г. Владивосток, и в результате дампинга грунтов. По этой же причине после периода повышенного речного стока, несмотря на заиливание, не отмечалось увеличения концентраций металлов-загрязнителей в верхнем слое отложений внешнего эстуария.

Распределение Mn и отчасти Co не зависит от гранулометрического состава отложений, но демонстрирует устойчивое снижение их концентраций от пресноводных отложений к морским в соответствии с доминирующей тенденцией мобилизации Mn в раствор при деструкции органического вещества в водной толще и восстановительном диагенезе в осадках.

Анализ изменчивости данных методом главных компонент показал, что 67 % изменчивости валового химического состава верхнего слоя донных отложений обусловлено влиянием их гранулометрического состава, а 20 % общей изменчивости отражает присутствие примеси загрязненных осадков Амурского залива и снижение концентраций Mn и Co в донных осадках на разрезе река–море. Влияния коагуляционных процессов в зоне смешения на валовую концентрацию металлов в донных отложениях эстуария р. Раздольная установить не удалось.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксентов К.И., Астахов А.С. Антропогенное загрязнение ртутью донных осадков залива Петра Великого // *Вестн. ДВО РАН*. 2009. № 4. С. 115–121.
2. Алексеевский Н.И. Формирование и движение речных наносов. М.: Изд-во МГУ, 1998. 202 с.
3. Аникиев В.В., Перепелица С.А., Шумилин Е.Н. Оценка влияния антропогенных и природных источников на пространственное распределение тяжелых металлов в донных отложениях залива Петра Великого // *Геохимия*. 1993. № 9. С. 1329–1339.
4. Астахов А.С., Калугин И.А., Аксентов К.И., Дарьин А.В. Геохимические индикаторы палеотайфунов в шельфовых отложениях // *Геохимия*. 2015. № 4. С. 387–392.
5. Гордеев В.В. Геохимия системы река–море. М.: ИП Магушкина, 2012. 452 с.
6. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // *Геохимия*. 2003. № 7. С. 785–792.
7. Лисицын А.П. Закономерности осадкообразования в областях быстрого и сверхбыстрого осадконакопления (лавинной седиментации) в связи с образованием нефти и газа в Мировом океане // *Геология и геофизика*. 2009. Т. 50, № 4. С. 373–400.
8. Лукьянова О.Н., Черкашин С.А., Симоконов М.В. Обзор современного экологического состояния залива Петра Великого (2000–2010 гг.) // *Вестн. ДВО РАН*. 2012. № 2. С. 57–63.
9. Мощенко А.В., Белан Т.А., Борисов Б.М., Лишавская Т.С., Севастьянов А.В. Современное загрязнение донных отложений и экологическое состояние макрозообентоса в прибрежной зоне Владивостока (залив Петра Великого Японского моря) // *Изв. ТИПРО*. 2019. Т. 196. С. 155–181.
10. Поляков Д.М., Аксентов К.И. Динамика накопления тяжелых металлов субколлоидной фракцией донных осадков – результат биохимических процессов в маргинальном фильтре р. Раздольная (Амурский залив, Японское море) // *Метеорол. и гидрология*. 2013. № 11. С. 79–86.
11. Поляков Д.М., Зарубина Н.В. Накопление некоторых металлов в составе гумусового вещества субколлоидной фракции донных осадков Амурского залива (Японское море) // *Вестн. ДВО РАН*. 2013. № 6. С. 156–161.
12. Поляков Д.М. Природные и антропогенные факторы накопления химических элементов в донных осадках Амурского залива (Японское море) при изменении режима стока реки Раздольная // *Вестн. ДВО РАН*. 2018. № 8. С. 35–42.
13. Тищенко П.Я., Семкин П.Ю., Тищенко П.П., Звалинский В.И., Барабанщиков Ю.А., Михайлик Т.А., Сагалаев С.Г., Швецова М.Г., Шкирникова Е.М., Шулькин В.М. Гипоксия придонных вод эстуария реки Раздольная // *ДАН РАН*. 2017. Т. 476, № 5. С. 576–580.
14. Тищенко П.Я., Барабанщиков Ю.А., Волокова Т.И., Марьяш А.А., Михайлик Т.А., Павлова Г.Ю., Сагалаев С.Г., Тищенко П.П., Ходоренко Н.Д., Шкирникова Е.М., Швецова М.Г. Диагенез органического вещества верхнего слоя донных отложений залива Петра Великого в местах проявления гипоксии // *Геохимия*. 2018. № 2. С. 185–196.
15. Чон В.Ч., Мохов И.И. Гидрологический режим бассейнов крупнейших рек Северной Евразии в XX–XXI вв. // *Водные ресурсы*. 2012. Т. 39, № 1. С. 3–12.
16. 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.
17. Шулькин В.М. Металлы в экосистемах морских мелководий. Владивосток: Дальнаука, 2004. 279 с.
18. Hammer F., Harper D.A.T., Ryan P.D. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis // *Palaeontol. Electronica*. 2001. Vol. 4 (1). P. 9.
19. Horowitz A.J., Elrick K. The relation of stream sediment surface area, grain size, and composition to trace element chemistry // *Appl. Geochem.* 1987. Vol. 2. P. 437–451.
20. Lim D.I., Jung H.S., Choi J.Y., Yang S., Ahn K.S. Geochemical compositions of river and shelf sediments in the Yellow Sea: grain-size normalization and sediment provenance // *Cont. Shelf Res.* 2006. Vol. 26. P. 15–24.
21. Nohara D., Kitoh A., Hosaka M., Oki T. Impact of river discharge projected by multimodel ensemble // *J. Hydrometeorol.* 2006. Vol. 7. P. 1076–1089.
22. Overnell J. Manganese and iron profiles during early diagenesis in Loch Etive, Scotland. Application of two diagenetic models // *Estuar. Coastal Shelf Sci.* 2002. Vol. 54. P. 33–44.
23. Sholkovitz E.R. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1976. Vol. 40. P. 831–845.
24. Yao Q., Wang X., Jian H., Chen H., Yu Z. Behavior of suspended particles in the Changjiang Estuary: size distribution and trace metal contamination // *Mar. Pollut. Bull.* 2016. Vol. 103. P. 159–167.
25. Zhang J., Liu C.L. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes // *Estuar. Coastal Shelf Sci.* 2002. Vol. 54. P. 1051–1070.