

УДК 550.42

Д.М. ПОЛЯКОВ, Н.В. ЗАРУБИНА

## Накопление некоторых металлов в составе гумусового вещества субколлоидной фракции донных осадков Амурского залива (Японское море)

*Путем экстрагирования 0,5 N раствором гидроксида натрия определена доля элементов, связанных с гумусовыми веществами субколлоидной фракции осадков Амурского залива: от 0 до 7–16 % Th, Sc, Li и от 18 до 54 % тяжелых металлов (18 Zn, 25 U, 31 Pb, 54 Cu). С фазой глинистых минералов связано от 85 до 100 % Th, Sc, Li и от 45 до 84 % Cu, Pb, Ni. Показано, что процессы флокуляции оказывают дополнительное влияние на содержание некоторых металлов (Cu) в субколлоидной фракции морских отложений.*

*Ключевые слова:* субколлоидная фракция, флокуляция, гумусовые вещества, глинистые минералы, гуминовые кислоты, фульвокислоты.

**Accumulation of some metals in the humus subcolloidal fraction of bottom sediments of the Amur Bay (Sea of Japan).** D.M. POLYAKOV (V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok), N.V. ZARYBINA (Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok).

*By extraction with 0.5 N sodium hydroxide solution is determined the content of elements associated with humic substances (HS) of subcolloidal precipitation fraction of the Amur Bay: 0 to 7–16% Th, Sc, Li and from 18 to 54% – heavy metals (18% Zn, 25% U, 31% Pb and 54% Cu). From 85 to 100% of Th, Sc, Li and from 45 to 84% of Cu, Pb, Ni are associated with the phase of clay minerals. It is shown that the processes of flocculation have additional influence on the content of certain metals (Cu) in subcolloidal fraction of marine sediments.*

*Key words:* subcolloidal fraction, flocculation, humic substances, clay minerals, humic acids, fulvic acids.

Содержание металлов в донных осадках эстуарных зон является интегральной характеристикой нескольких процессов: геохимических (выветривание и образование гидроокислов Fe и Mn) и биохимических (флокуляция и образование металлоорганических комплексов).

Накопление органического вещества происходит в основном в шельфовых районах и приустьевых зонах. Главным поставщиком его являются живые организмы, в изобилии обитающие в этих акваториях. В процессе жизнедеятельности морские организмы накапливают различные химические элементы. После отмирания организмов их остатки попадают в донные отложения, где в результате длительной биохимической переработки формируются сравнительно легко растворимые комплексные соединения – гуматы и фульваты многовалентных катионов. Параллельно идут процессы флокуляции, в результате которых растворенные формы химических элементов и соединений переходят во взвесь [4] и далее в осадки. Содержание тяжелых металлов (ТМ) в осадках может служить хорошим интегральным показателем антропогенного воздействия на биоту.

Изучению содержания различных форм металлов в валовых пробах взвеси и осадков посвящен ряд работ [6, 13]. Химические и биохимические процессы, происходящие при

\*ПОЛЯКОВ Дмитрий Михайлович – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник (Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток), ЗАРУБИНА Наталья Владимировна – научный сотрудник (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток), E-mail: zarubina@fedji.ru. \*E-mail: dmpol@poi.dvo.ru;

смешении пресных и соленых морских вод, интенсивно протекают на поверхности наиболее реакционноспособной фракции взвеси – субколлоидной. Она же имеет и относительно простой минеральный состав.

Спектр элементов для исследования выбрали исходя из следующих факторов: Li и Rb входят в состав глинистых минералов; Sc, Th, V и Cr распространяются в основном в составе взвеси; Cu, Zn, Pb, Ni, U, Fe и Mn присутствуют как во взвеси, так и в растворе.

Целью работы стало изучение содержания и форм химических элементов, связанных с гумусовым веществом (гуминовыми кислотами, фульвокислотами) и глинистыми минералами (ГМ) субколлоидной фракции донных осадков Амурского залива.

### Материалы и методы исследования

Донные осадки были отобраны в Амурском заливе (рис. 1) в августе 2010 г. (ст. 35–39). Пробы отбирали из верхнего слоя (2–3 см) осадка, упаковывали в полиэтиленовые пакеты и помещали на хранение в холодильник до момента обработки.

Методом водно-механического анализа [5] с использованием дистиллированной воды была выделена субколлоидная (P13, < 0,001 мм) фракция осадков.

Минеральный состав субколлоидной фракции донных осадков исследовали на дифрактометре Дрон-2.0 с  $\text{CuK}_\alpha$  излучением (плоский графитовый монохроматор), напряжением на аноде 30 кВ при силе тока 40 мА. Расчет содержания глинистых минералов в смеси производился по соотношению интегральных площадей пиков смектит : хлорит : иллит как 1 : 2 : 4 исходя из расчета 100%-го присутствия в смеси, согласно полуколичественному методу Бискайя [15].

Выделенную субколлоидную фракцию осадков разделили на две части: одна осталась неизменной, а из другой путем экстрагирования 0,5 N раствором едкого натрия удалили гумусовые вещества (ГВ): фульвокислоты (ФК) и гуминовые кислоты (ГК) [12]. После экстрагирования осадки были высушены, и затем обе части осадков подвергнуты химической обработке для последующего определения содержания исследуемых элементов методом плазменной спектроскопии.

Содержание Fe и Mn определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (ICAP 6500 Duo, Thermo Electron Corporation, США), Sc, Th, V, Cr, Li, Rb, Cu, Zn, Pb, Ni, U – методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Agilent 7500, Agilent Technologies, США). Химическая методика пробоподготовки взята из [10].

Содержание металлов в осадке (до экстрагирования) обозначили – Me (Fe и Mn определяли только в этой фазе), после экстрагирования –  $\text{Me}_{\text{ГМ}}$  (элементы, связанные с глинистыми минералами), разность между ними –  $\text{Me}_{\text{ГВ}}$  (элементы, связанные с ГВ). Обработку масс-спектров и расчет содержания элементов в образцах проводили, используя программное обеспечение

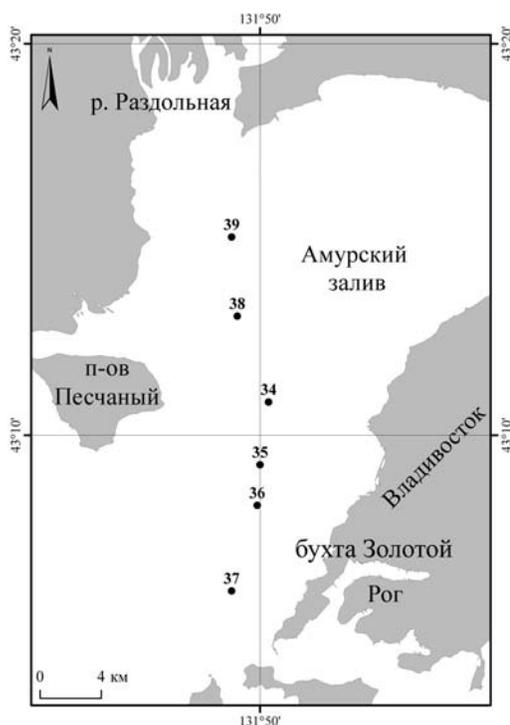


Рис. 1. Схема расположения мест отбора проб донных отложений в Амурском заливе. Цифры – номера станций

масс-спектрометра ChemStation (G1834B). Правильность определения концентрации подтверждена анализом стандартного образца Геологической службы США MAG-1 (глинистый ил из зал. Мэн).

### Результаты исследований

Большинство определяемых металлов связано с минеральной (глинистые минералы, гидроокислы Fe и Mn) и органической (гуминовые и фульвокислоты ГВ морских осадков) составляющими субколлоидной фракции донных отложений. В валовых пробах осадков северной части залива с аморфными гидроокислами Fe и Mn связано незначительное содержание металлов: 4,2% Ni, 8,4% Cu, 20,3% Pb, 23,7% Zn [6]. В пелитовой фракции речных осадков р. Раздольная содержание Fe (9,4%) и Mn (1,8%) [7] выше, чем выявленное в отложениях залива (Fe: 4,7–6,6 % и Mn: 0,016–0,023 %), что связано с уменьшением образования гидроокислов [3] в морской части зоны смешения. Это позволяет говорить о зависимости химического состава субколлоидной фракции морских отложений в основном от двух составляющих: минеральной (глинистые минералы) и органической (гумусовые вещества).

Динамика распределения содержаний всех исследованных элементов в фазе Me примерно одинакова (кроме Cu): наибольшее выявлено в отложениях ст. 38, а наименьшее – в ст. 36 и 39 (см. таблицу, рис. 2, 3). Диапазон значений этого показателя для Sc, Th, Li,

Содержание металлов в различных фазах субколлоидной фракции донных осадков Амурского залива

Элемент	Содержание элементов (мкг/г), гуминовых кислот и фульвокислот (%) в морских отложениях				
	ст. 39	ст. 38	ст. 35	ст. 36	ст. 37
Sc	23,2	26,8	24,1	22,4	23,5
	0,1 (< 1)	3,5 (13)	0,1 (< 1)	0	0,5 (2)
Th	15,5	18,8	16,7	15,1	15,7
	0,1 (< 1)	1,4 (7)	0,6 (4)	0	1,0 (6)
Li	69,8	85,6	71,5	72,3	74,7
	0,1 (< 1)	12,9 (15)	2,9 (4)	0,7 (< 1)	0,1 (< 1)
Rb	161,2	188,0	163,1	158,5	169,3
	4,6 (3)	30,3 (16)	2,3 (2)	0,1 (< 1)	9,4 (6)
V	132,3	171,7	132,9	121,1	133,0
	25,1 (19)	57,6 (34)	26,9 (20)	20,7 (17)	26,3 (20)
Cr	121,5	144,3	129,0	121,0	130,1
	4,1 (3)	23,7 (16)	0,8 (< 1)	0	7,9 (2)
Ni	51,7	67,1	54,8	51,8	52,4
	8,9 (17)	11,7 (32)	14,3 (26)	11,7 (23)	12,4 (24)
Cu	26,3	30,9	30,0	30,5	30,0
	12,3 (47)	15,8 (51)	16,0 (54)	15,3 (50)	15,7 (52)
Zn	121,0	148,2	126,3	121,1	117,6
	9,3 (8)	27,2 (18)	19,7 (15)	14,2 (12)	10,6 (9)
Pb	28,1	31,3	28,1	23,8	27,9
	8,3 (30)	9,6 (31)	9,5 (34)	8,8 (37)	8,5 (30)
U	2,2	3,1	2,6	2,2	2,6
	0,1 (6)	0,8 (25)	0,3 (13)	0,1 (2)	0,3 (1)
ГК	0,90	1,10	0,92	0,82	1,0
ФК	0,55	0,68	0,63	0,63	0,64

Примечание. Верхняя строка – содержание исследованных металлов в осадках, не обработанных 0,5 N раствором едкого натрия (Me); нижняя строка – содержание металлов, связанных с ГВ (Me<sub>ГВ</sub>), в скобках – доля Me<sub>ГВ</sub> в общем содержании Me, %.

Rb – 16–20 %, а для ТМ – 23–30 %. Литофильные элементы (Sc, Th, Li, Rb) почти полностью отсутствуют в природных водах [11], а перемещаются во взвеси и характеризуют минеральную часть субколлоидной фракции осадков, входя в состав глинистых минералов еще на стадии выветривания [9, 14].

Минеральная составляющая субколлоидной фракции морских отложений представлена глинистыми минералами (гидрослюда, хлорит, смектит) и незначительным количеством кварца и плагиоклаза. Преобладает гидрослюда: наибольшее количество ее определено в осадках ст. 35 (75% при среднем содержании в морских отложениях 58%). Среднее содержание хлорита и смектита в морских осадках – 27 и 12%, соответственно. Значительных различий в количестве ГМ в осадках залива не выявлено.

Содержание металлов в фазе  $Me_{ГМ}$ , по сравнению с их общим содержанием (Me), сократилось на 7% Th, 20% V (ст. 36) и 32% Ni (ст. 38), а изменения концентраций  $Me_{ГМ}$  в осадках между различными станциями оказались незначительными (рис. 2, 3). Это свидетельствует о том, что после обработки осадка в нем сохранилась в основном минеральная составляющая, которой свойственны близкие содержания элементов.

Доля ТМ в фазе  $Me_{ГМ}$  составила от 49% Cu до 91% Zn, а доля Sc, Th, Li – от 85% Li до 100% Sc, Th, что согласуется с результатами [2]. ТМ, кроме меди, в значительной степени представлены во взвеси.

Перенос ТМ в высокой степени определяется органическим веществом и коллоидами различной природы [16]. Наибольшее содержание элементов, связанных с ГВ, выявлено в отложениях ст. 38 (см. таблицу), где определено повышенное содержание ГК (1,1%). Эксперименты показали, что ГК при солёности уже в 16‰ не определяются в водах Амурского залива [3]. Ранее сделано предположение об автохтонном происхождении ГК осадков залива [8], что подтверждается данными работы [18]. В морских отложениях гуминовые кислоты образуются в результате биохимического разложения отмершего планктона и донных организмов [1]. Поэтому с ГК осадков ст. 38 связано от 7 до 15% Sc, Th, Li и от 18 до 51% ТМ (18 Zn, 25 U, 31–32 Pb, Ni, 51 Cu). С гумусовыми веществами других морских отложений, где содержание ГК ниже, связано менее 1% Sc, Th, Li и от 2 до 54% ТМ (2 Cr, U, 37 Pb, 54% Cu).

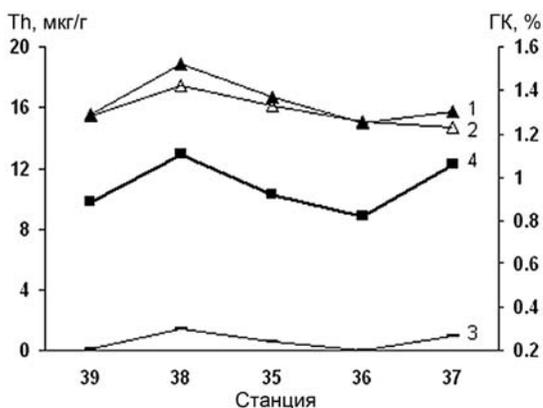


Рис. 2. Распределение содержания Th (1),  $Th_{ГМ}$  (2),  $Th_{ГВ}$  (3) и ГК (4) в субколлоидной фракции донных отложений Амурского залива

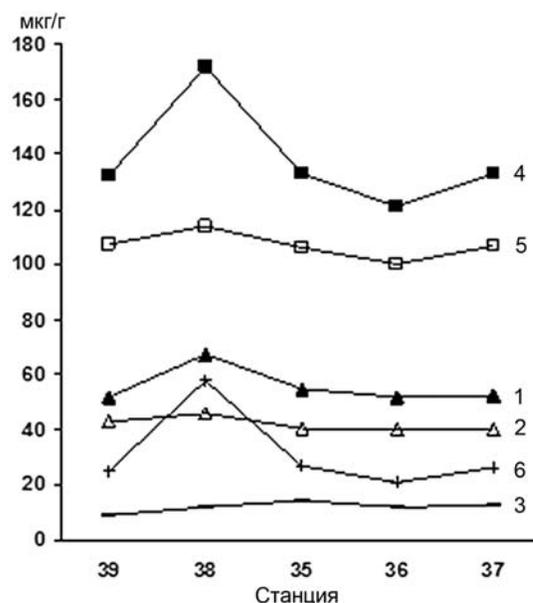


Рис. 3. Распределение содержания (мкг/г) Ni (1),  $Ni_{ГМ}$  (2),  $Ni_{ГВ}$  (3) и V (4),  $V_{ГМ}$  (5),  $V_{ГВ}$  (6) в субколлоидной фракции донных осадков Амурского залива

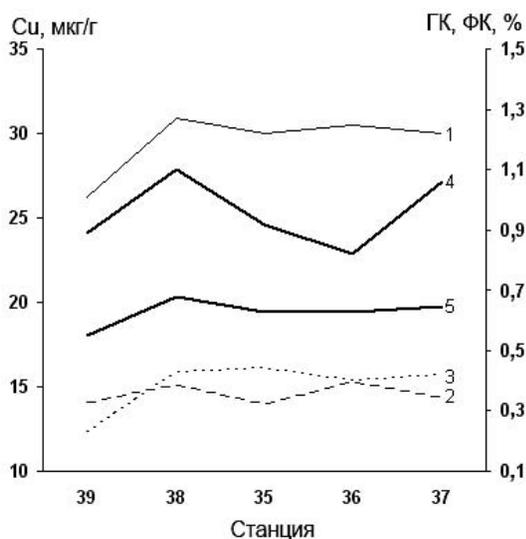


Рис. 4. Распределение содержания Cu (1), Cu<sub>ГМ</sub> (2), Cu<sub>ГВ</sub> (3), ГК (4) и ФК (5) в субколлоидной фракции осадков Амурского залива

Кривая накопления Cu (Cu<sub>Me</sub>) значительно отличается от динамики содержания других элементов (рис. 4). Содержание этого металла практически одинаково (30,0–30,9 мкг/г) в отложениях всех станций (нет явного максимума в отложениях ст. 38). Соответствующий характер носят и кривые накопления Cu<sub>ГМ</sub> и Cu<sub>ГВ</sub> в осадках залива. Содержание Cu<sub>ГВ</sub> равно или выше содержания Cu<sub>ГМ</sub>. Поэтому можно предположить наличие другого источника (не связанного с минеральной составляющей или ГК) поступления Cu в осадки, а именно флокуляции. Эти процессы в водах Амурского залива происходят, причем присутствие до 30% ФК в фазе раствора наблюдается даже при максимальном значении солёности воды 32,3 ‰ [3]. Отражением этого процесса являются близкие значения содержания ФК (0,55–0,68 ‰) в донных осадках залива (см. таблицу). Результатом флокуляции является сорбция химических элементов на поверхности высокомолекулярных фракций ФК и образование органо-минеральных флокул.

Известно, что медь является наиболее подвижным элементом в геохимических процессах (что отчасти находит свое отражение в присутствии ее значительной части в растворе) и имеет наибольшее сродство к органическому веществу [17]. В результате флокуляции (коагуляции) медь дополнительно переходит во взвесь и далее в донные отложения, что ведет к наибольшему накоплению этого элемента в составе гумусового вещества осадков по сравнению с другими металлами. Содержание Cu<sub>ГВ</sub> достигает 50% и более от ее общего количества в субколлоидной фракции осадков. Известно, что пиррофосфатная вытяжка характеризует металлы, образующие устойчивые комплексы с гумусовыми веществами, содержание в ней меди составило в среднем 29 (10–45)% [2]. Возможно, в подобных процессах участвуют и другие ТМ, о чем свидетельствует более равномерное распределение содержания Ni, Pb, V в фазе Me<sub>ГВ</sub>, особенно в осадках станций 35–37, где содержание их колеблется в пределах всего 11–23 ‰. Содержание элементов U, Sr в этой фазе характеризуется более значительными вариациями (> 80%).

Таким образом, использование методики обработки 0,5 N раствором едкого натрия субколлоидной фракции морских осадков позволило определить содержание элементов, связанных с ГВ и ГМ. С ГВ (Me<sub>ГВ</sub>) в отложениях Амурского залива связано от 0 до 7–16 ‰ Th, Sc, Li, Rb и от 18 до 54 ‰ ТМ. Причем большая часть элементов входит в состав ГК в основном автохтонного происхождения. С ГМ (Me<sub>ГМ</sub>) в осадках залива связано от 85 до 100 ‰ Th, Sc, Li и от 45 до 84 ‰ Cu, V, Ni, Pb, Zn, U.

Распределение содержания меди в различных фазах (Cu, Cu<sub>ГМ</sub>, Cu<sub>ГВ</sub>) осадков, при наибольшем количестве Cu<sub>ГВ</sub> (> 50%), свидетельствует о дополнительном накоплении ее в результате флокуляции из раствора, где она присутствует в значительном количестве по сравнению с другими ТМ, находящимися в основном в составе взвеси.

Распределение содержания меди в различных фазах (Cu, Cu<sub>ГМ</sub>, Cu<sub>ГВ</sub>) осадков, при наибольшем количестве Cu<sub>ГВ</sub> (> 50%), свидетельствует о дополнительном накоплении ее в результате флокуляции из раствора, где она присутствует в значительном количестве по сравнению с другими ТМ, находящимися в основном в составе взвеси.

Распределение содержания меди в различных фазах (Cu, Cu<sub>ГМ</sub>, Cu<sub>ГВ</sub>) осадков, при наибольшем количестве Cu<sub>ГВ</sub> (> 50%), свидетельствует о дополнительном накоплении ее в результате флокуляции из раствора, где она присутствует в значительном количестве по сравнению с другими ТМ, находящимися в основном в составе взвеси.

Распределение содержания меди в различных фазах (Cu, Cu<sub>ГМ</sub>, Cu<sub>ГВ</sub>) осадков, при наибольшем количестве Cu<sub>ГВ</sub> (> 50%), свидетельствует о дополнительном накоплении ее в результате флокуляции из раствора, где она присутствует в значительном количестве по сравнению с другими ТМ, находящимися в основном в составе взвеси.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аникиев В.В. Короткопериодные геохимические процессы и загрязнение океана. М.: Наука, 1987. 192 с.
2. Кукина С.Е., Садовникова Л.К., Калафат-Фрау А. и др. Формы металлов в донных отложениях некоторых эстуариев бассейна Белого и Баренцева морей // Геохимия. 1999. № 12. С. 1329–1334.
3. 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, вып. 2. С. 234–240.
4. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34, № 5. С. 735–747.
5. Петелин В.П. Гранулометрический анализ морских донных осадков. М.: Наука, 1967. 128 с.
6. Поляков Д.М., Жуков В.Д., Малахов В.В., Шумилин Е.Н. Геохимическое распределение металлов и их форм в донных осадках Амурского залива / ТОИ ДВО РАН. Владивосток, 1991. Деп. в ВИНТИ 20.03.91, № 1223-В91. 16 с.
7. Поляков Д.М. Геохимия накопления металлов донными осадками маргинального фильтра р. Раздольная – Амурский залив. Пелитовая фракция // Геохимия. 2009. № 1. С. 63–71.
8. 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.
9. Смыслов А.А. Уран и торий в земной коре. Л.: Недра, 1974. 232 с.
10. Сорокина О.А., Зарубина Н.В. Химический состав донных отложений среднего течения р. Амур // Тихоокеан. геология. 2011. Т. 30, № 5. С. 105–113.
11. Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора. Ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.
12. Ходоренко Н.Д., Волкова Т.И., Звалинский И.И., Тищенко П.Я. Кинетика извлечения и количественное определение гуминовых веществ в донных отложениях // Геохимия. 2012. № 4. С. 423–430.
13. Шулькин В.М., Богданова Н.Н. Геохимия железа, марганца, цинка и меди в прибрежном осадкообразовании (на примере Уссурийского залива) // Литология и полез. ископаемые. 1984. № 6. С. 105–117.
14. Bauluz B., Mayaо M.J., Fernandez-Nieto C., Lopez J.M.G. Geochemistry of Proterozoic and Paleozoic siliciclastic rocks from the Iberian Range (NE Spain): implications for source-area weathering, sorting, provenance, and tectonic setting // Chem. Geology. 2000. Vol. 168. P. 135–150.
15. Biscaye P.E. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic ocean and adjacent seas and oceans // J. Bull. Geol. Soc. Amer. 1965. Vol. 76, N 7. P. 803–832.
16. Eckert J.M., Sholkovitz E.R. The flocculation of iron, aluminum, and humates from river water by electrolytes // Geochim. Acta. 1976. Vol. 40. P. 847–848.
17. Forstner U., Wittmann G.T.W. Metal pollution in the Aquatic environment. Berlin: Springer Verlag, 1979. 270 p.
18. Giani M., Rampazzo F., Berto D. Humic acids contribution to sedimentary organic matter on a shallow continental shelf (northern Adriatic Sea) // Estuarine Coastal and Shelf Science. 2010. N 90. P. 103–110.