

Изменение форм химических элементов на барьере река - море под влиянием процессов в системе вода - осадок на нижнем этаже маргинального фильтра**Гурский Ю.Н.***Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия.**Yurgur@list.ru*

Процесс смешения речной и морской воды в прибрежной зоне река – море приводит к закономерному изменению соотношений между взвешенной и растворенной формами для большинства химических элементов. По результатам биогеохимических исследований системы река – море в зоне смешения было установлено, что этот солевой барьер [5] образует своеобразную ловушку осадочного материала (природного и антропогенного) на пути от континента к океану [7]. До 90-95% терригенной взвеси, коллоидальных и взвешенных форм элементов оседает на этом барьере. В результате господство взвешенных форм в реках сменяется резким преобладанием растворенных форм в море и океане, а геохимическая подвижность всех элементов резко возрастает [1].

Это явление, названное акад. А.П. Лисицыным «маргинальным фильтром», было детально исследовано им, его учениками и последователями, в самых различных районах Мирового океана и многочисленных зонах эстуариев [6, 7, 9]. Обобщение результатов позволило выявить условия извлечения и осаждения на дно осадочного материала из речной воды по мере смешения её с морской водой. Это определяет закономерную смену этапов развития всей системы в горизонтальном профиле водной толщи от поверхности до дна эстуария.

Однако седиментация терригенной взвеси и флокуляция коллоидов на барьере река – море являются лишь одной из причин трансформации осадочного материала на этом барьере. Не меньшее значение и не меньшую важность представляют геохимические и гидродинамические процессы, которые развиваются на стадии раннего диагенеза под дном эстуария – в донных отложениях и взаимосвязанной обменной системе: осадок – иловая вода – придонная вода, т.е. на нижнем этаже маргинального фильтра. Ведь на осаждение

частиц речной взвеси и коллоидов в зоне эстуариев при сравнительно небольших глубинах уходят месяцы, дни, может быть даже часы. В геологическом смысле это процесс мгновенный. Но для развития процессов раннего диагенеза в современных отложениях природой отпущено гораздо большее время: это десятки, сотни, тысячи, а иногда и десятки тысяч лет.

В Московском университете на кафедре геохимии мы проводили многолетние систематические исследования по этой проблеме. В результате в минувшие десятилетия, с начала 70-х гг. был получен значительный материал, главным образом по приустьевым зонам внутренних морей [2, 3]. В собранных пробах донных осадков из приустьевых зон и зон смешения был изучен химический состав макро- и микроэлементов иловых вод на барьере река–море. Исследования проводились в приустьевых зонах следующих рек внутренних морей: Дуная, Днепра, Буга, Риони, Мзымты, Бзыби, Сочи, Супсы, Чороха (Черное море); Кубани, Дона (Азовское море); Волги, Урала, Куры (Каспийское море); Невы, Немана, Даугавы (Балтийское море); Роны и Нила (Средиземное море). На каждой из станций исследовались также пробы придонной воды и пробы воды с поверхности водоемов (выборочно). Описание и обобщение этих материалов представлено в I и II томах нашей монографии [2, 3] и последних публикациях [4, 8].

Результаты исследований показали, что в зоне смешения соленость иловой воды всегда выше, чем придонной, т.к. идет расслоение вод по плотности. В осадках накапливается большое количество органического вещества (ОВ), что способствует резкой активизации диагенетических процессов. Под поверхностью дна при минерализации ОВ довольно быстро развивается сульфатредукция, формируются анаэробные

условия, резко понижаются величины рН (до 7-6,8) и Eh (до $-170 \div -280$ мВ), что приводит к растворению и переходу в жидкую фазу биогенных элементов, микроэлементов и других компонентов осадка.

В Днепровско-Бугском лимане Черного моря выполнены наиболее детальные исследования (рис. 1). В период с 1978 по 1990 гг. в авандельте и акватории лимана было проведено шесть сезонных съемок в разные годы (весна-осень). В каждую из них на 11-12 стандартных станциях отбирали поверхностную, придонную воду и колонки донных отложений, из которых отжимали иловую воду. В воде определяли Cl^- , Alk, SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , N-NH_4^+ , N-NO_2 , Fe, Mn, Zn, Cu, P, иногда – углеводы и ряд других компонентов. В воде и донных отложениях выполняли измерения рН и Eh. Проводились химический, спектральный, рентгенорадиометрический анализы осадков. По радиоуглеродным данным скорость седиментации в акватории лимана от 20 до 130 см/1000 лет. Возраст отложений в 2-2,5 м колонках - от 1200 (верхний 0,5 м слой) до 2500 лет.

Редукция сульфатов и накопление биогенных элементов резко активизируются в приустьевой зоне. При этом концентрации Alk, NH_4 , Si, P, I, Mn, Fe, Zn, Cu в иловой воде возрастают в десятки, сотни и тысячи раз по сравнению с содержанием их в придонной воде, а концентрация сульфатов снижается до минимума. Градиенты солености (суммарной минерализации - ΣM), Cl^- , Mg^{2+} , Na^+ , N-NH_4^+ , Mn, Zn, Cu, Fe и концентрации многих других элементов между иловой и придонной водой возрастают от периферии к центральным частям зоны смешения, особенно во время весенних паводков (рис. 1). Происходит вынос химических элементов из иловой воды в придонную воду и далее – в море и океан.

Наиболее ярко эти закономерности проявлены в эстуариях закрытого типа (например, – в Днепровско-Бугском лимане), а в климатическом отношении – в морях и эстуариях гумидной зоны.

На нижнем этаже маргинального фильтра в эстуариях открытого и закрытого типов доминирующим является *солевой фактор*, характеризующий процесс смешения речной и морской воды, который, по данным факторного анализа, может определять от 1/4 до 1/3 суммарной изменчивости химического состава иловых вод в зоне смешения.

По степени ослабления влияния речного стока на приустьевую зону моря в открытых эстуариях можно выделить три геохимические фации иловых вод: 1) ближайшую к устью реки, с преобладанием слабо осолоненных речных вод и активизацией биогенного процесса на локальных участках дна; 2) фацию слабо опресненной морской воды в пределах устьевого взморья на большей части шельфа, с постепенным повышением Cl и ΣM на профиле река-море и некоторым ослаблением интенсивности биогенного процесса; 3) фацию весьма слабого локального опреснения иловой воды на окраине шельфа, иногда на континентальном склоне и за его пределами, где активизируется биогенный процесс в подзонах аккумуляции осадков. Эта фация может прослеживаться на десятки и сотни км от устья реки при достаточной мощности речного стока (приустьевые зоны рек Дуная, Волги, Нила), см. рис. 2.

В региональном плане наибольшая активность биогенных процессов, неизменно занимающих второе место в факторном анализе после основного процесса смешения, и наибольшие количества биогенных компонентов наблюдаются в эстуариях закрытого типа. Из приустьевых зон открытого типа близкое по интенсивности развитие биогенного процесса, где также наблюдались аномально высокие концентрации биогенных компонентов, отмечено в Азовском море, в приустьевой зоне р. Кубани. Весной в послепаводковый период наблюдается общая активизация биогенного процесса с дополнительным поступлением терригенного ОВ, его минерализацией и накоплением биогенных компонентов. Осенью отмечаются локальные аномалии,

связанные с более глубоким развитием этого процесса.

В вертикальном профиле донных отложений Днепровско-Бугского лимана, в приустьевой зоне р. Кубани и других районах, нередко наблюдается резкое обогащение верхних горизонтов иловых вод биогенными элементами и металлами на фоне более равномерного их распределения в колонках с глубиной. Обычно эти аномалии коррелируют с соответствующими колебаниями величин рН и Eh.

Третьим по значению в приустьевых зонах является процесс окислительного диагенеза, который проявлен на окислительно-восстановительном барьере, в самых верхних или подповерхностных слоях донных отложений. Он наблюдается также в нижних слоях колонок на глубинах >1–2 м при затухании сульфатредукции, при наличии подруловых потоков и в связи с активизацией гидродинамического режима на локальных участках дна. Величины Eh при этом повышаются, а рН понижаются. Следствием является окисление сероводорода и сульфидов, с образованием вторичных сульфатов, при одновременном понижении щелочности иловой воды. Концентрации SO_4^{2-} , Ca^{2+} , NO_2^- , NO_3^- , Mn, иногда Co и ряда других металлов в иловой воде повышаются, а содержание фосфора понижается (P и Fe накапливаются в осадках).

Проявление этого процесса наблюдалось как в открытых, так и в закрытых эстуариях в разные сезоны года, но, в особенности, во время паводков. Чаще всего он активизируется в непосредственной близости от устья реки. Основные особенности развития окислительного процесса подтверждены экспериментальными наблюдениями [3].

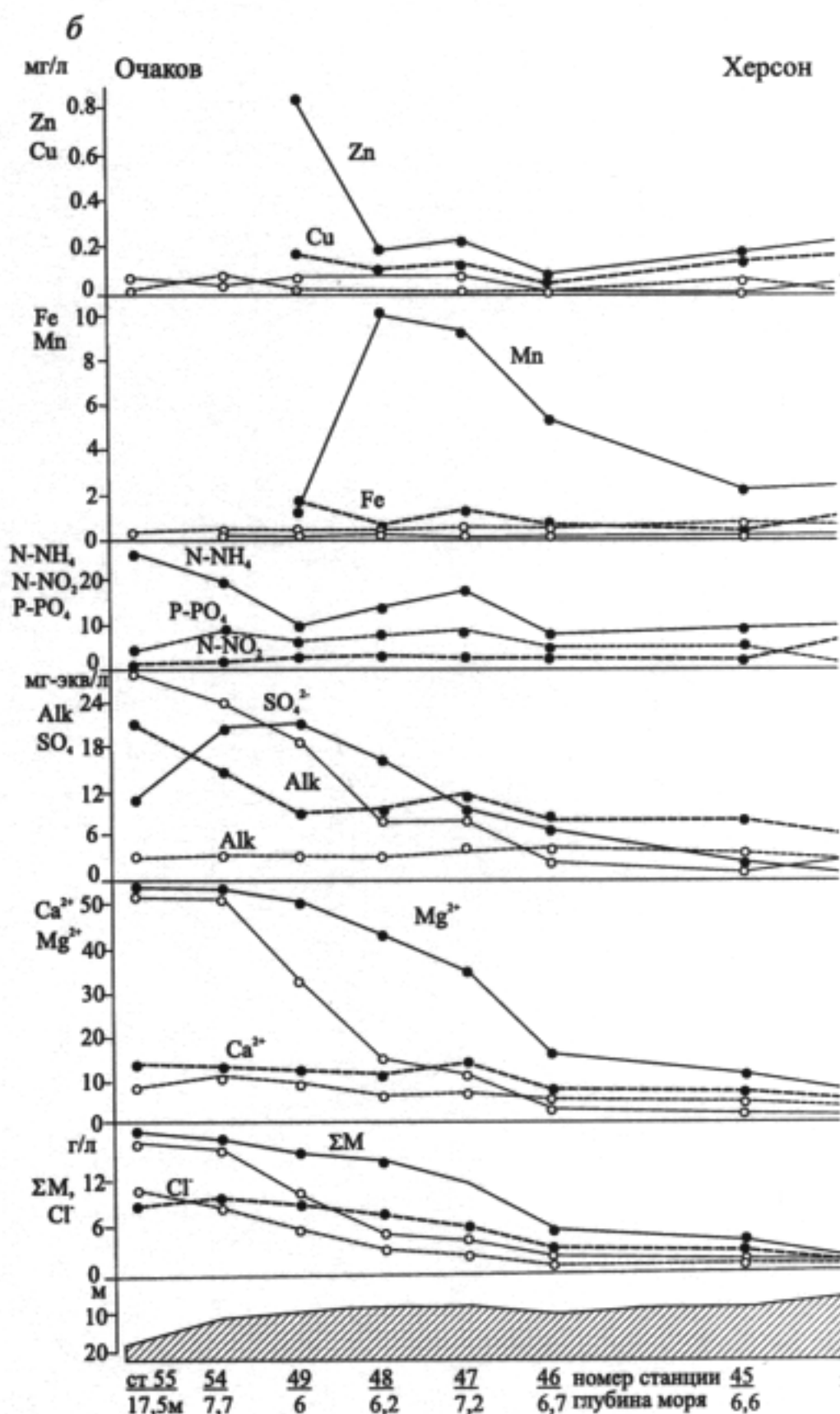


Рис. 1. Распределение элементов и ионов в Днепровском лимане на профиле река – море по результатам весенней съемки (май).

Залитые точки – иловая вода, незалитые – придонная. Местоположение профиля см. на рис. 2. Ст. 55 – в авандельте за пределами лимана, ст. 54 – при входе в лиман, остальные станции – вдоль осевой линии по центру лимана, ст. 44 – в восточной его части при впадении р. Днепр.

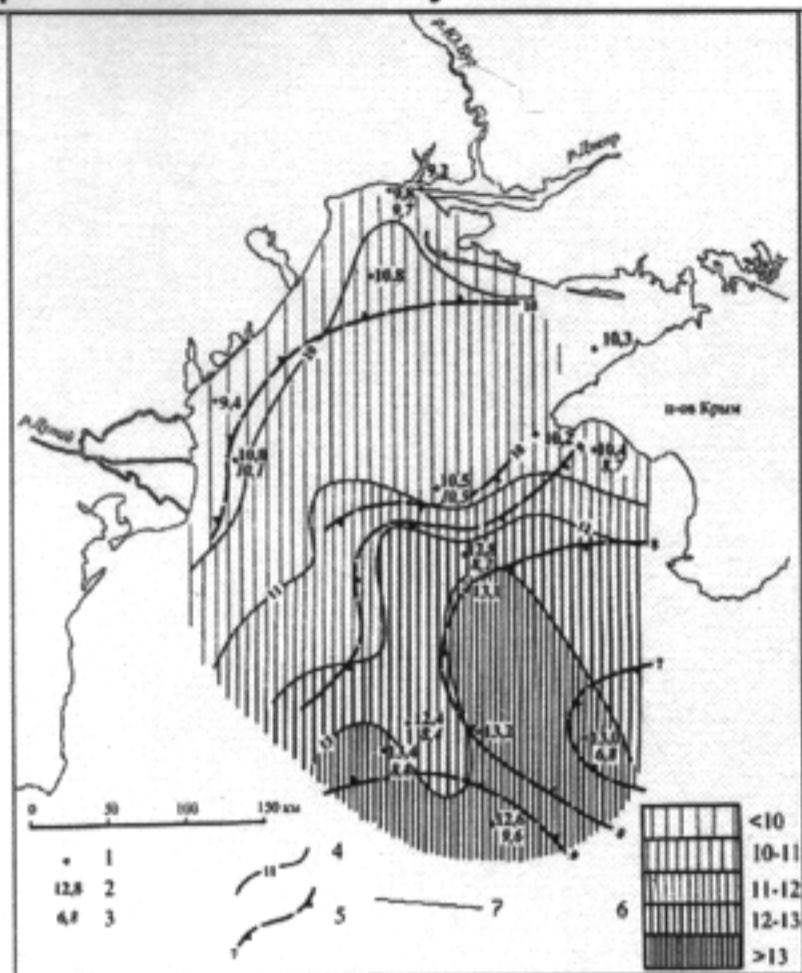


Рис. 2. Схема распределения хлора в иловых водах СЗ части Черного моря

1 – станции; содержание СГ на станциях вдоль меридионального и двух широтных профилей: 2 – в верхнем горизонте, 3 – на глубине 3.5 м в отложениях. Изолинии СГ (г/л): 4 – у поверхности дна, 5 – на глубине 3.5 м в отложениях; 6 – СГ (г/л) в верхнем слое. Штриховка отражает местоположение 2-й и 3-й фаций иловых вод, граница между ними ~ 12-12.5 г/л СГ. 7 – Местоположение профиля в Днепровском лимане, см. рис. 2.

В приустьевых зонах многих рек установлено закономерное накопление марганца в верхних (1–2 см, реже – до 10 см и >) горизонтах иловой воды, у редокс-барьера в зоне смешения и в ближайшей к устью части эстуария. Обычно им сопутствуют аномалии Mn во вмещающем осадке. Содержание Mn в Днепровско-Бугском лимане у поверхности дна достигло 10–17 мг/л при средних содержаниях в наддонной воде 0,047 и 1,9–4,1 мг/л в иловой воде. В Балтийском море на ближайшей к устью р. Невы станции в верхних слоях резко повышено количество Mn и Fe – до 46 и 9 мг/л (во вмещающих осадках – 8,3 и 0,6% оксидов Fe и Mn, присутствуют Fe-Mn конкреции). В иловой

воде здесь также повышено содержание V, Ni, Pb, Cu, Cd, Cr, Zr. Наиболее высокие аномалии Mn отмечены в устье р. Риони, также в верхних слоях. На прибрежной станции устьевого взморья обнаружено 49 мг Mn/л, а на ближайшей станции в русле реки – 92 мг/л. В осадках содержание Mn достигло 1,5% при фоновых концентрациях 0,05–0,08%.

Результаты исследований показали важность процессов, развивающихся на нижнем этапе маргинального фильтра, на стадии раннего диагенеза отложений. Именно здесь, в сравнительно небольшой по мощности толще свежих, рыхлых, неконсолидированных осадков и происходит самое главное – растворение, перестройка форм, концентрационный и межфазовый перенос, общая трансформация и уплотнение осадочного материала.

Отжим иловых вод при уплотнении осадков, высокие градиенты концентраций между иловой водой и придонной обуславливают их резко выраженный поток из осадка в придонную воду, что и является одной из главных причин господства растворенных форм элементов в морской и океанской воде в сравнении с господством взвешенных форм в речных водах.

При наличии антропогенных загрязнений, поступающих с речным стоком, возрастает вероятность вторичного загрязнения водоемов, связанная с выносом загрязнений из донных отложений в иловую и наддонную воду, что особенно часто наблюдается во внутренних морях.

Литература

1. Гордеев В.В. Система река – море и ее роль в геохимии океана. Автореф. дисс. д-ра геол.-минерал. наук. М.: Ин-т океанологии РАН. 2009. 36 с.
- 1 2. Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Том 1. Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского морей. М.: ГЕОС, 2003. 332 с.
- 2 3. Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 2.

Иловые воды Красного и Средиземного морей. Зоны эстуариев. Закономерности формирования и классификация вод литогидросферы. М.: ГЕОС. 2007. 450 с.

4. Гурский Ю.Н., Лисицын А.П. Геохимические особенности процессов на нижнем этаже маргинального фильтра в системе река – море. ДАН. 2011, Т. 436, № 3, С. 368-376.

5. Емельянов Е.М. Барьерные зоны в океане. Калининград. Янтарный сказ. 1998. 416 с.

6. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов. Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 735-743.

7. 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. 32-50.

8. Gursky Ju. N., Acad. A. P. Lisitzin. Geochemical Features of Processes on the Ground Floor of the Marginal Filter in the River–Sea System. Doklady Earth Sciences, 2011, Vol. 436, Part 1, pp. 126–133.

9. Lisitzin A.P. The continental-ocean boundary as a marginal filter in the World Oceans. Biogeochemical cycling and sediment ecology. Ed. J.Gray et al. Dordr.: Kluwer, 1999. p. 69-109.