

СЕДИМЕНТОЛОГИЯ И ПАЛЕОГЕОГРАФИЯ

УДК 550.461

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРЭСНОВОДНОЙ И МОРСКОЙ ГИДРОСФЕР

В.В. Гордеев, А.П. Лисицын

Институт океанологии им. П.П. Ширинова РАН, 117997, Москва, Нахимовский просп., 36, Россия

Обобщены результаты более чем 40-летних исследований авторов в области геохимии пресноводной (речной сток) и морской (океанские воды) гидросфер. Представлены самые последние оценки средних глобальных концентраций многих химических элементов в речной воде и взвеси и в океанской воде и взвеси. Показано, что в речном стоке преобладают взвешенные формы подавляющего числа элементов (реки — царство взвешенных форм элементов), тогда как в океане доминируют растворенные формы элементов (океан — царство растворенных форм элементов).

Детально изучены биогеохимические и седиментационные процессы трансформации речного осадочного вещества (растворенного и взвешенного) в зоне смешения речных и морских вод (в области так называемого маргинального фильтра океана). Показано, что в этой зоне происходят кардинальные количественные и качественные изменения осадочного материала, главным итогом которых является целенаправленный перевод растворенных форм во взвешенные и осаждение их на дно. Впервые представлены данные о потерях 35 химических элементов в этой переходной от континентов к океану зоне. На их основе доказывается, что между концентрациями растворенных элементов в речной и океанской воде, величинами их потерь в зоне смешения река—море и типами их распределения в толще океанских вод (консервативный, биогенный и литогенный) существуют тесные закономерные взаимосвязи. Это прямо указывает на то, что в единой (пресноводной и морской) гидросфере существует геохимическая система элементов, требующая глубокого и детального изучения.

Речной сток, океанские воды, концентрации химических элементов, маргинальный фильтр, трансформация речного осадочного вещества в зоне река—море, взаимосвязи между основными параметрами пресноводной и морской гидросфер, геохимическая система элементов в гидросфере.

GEOCHEMICAL INTERACTION BETWEEN THE FRESHWATER AND MARINE HYDROSPHERES

V.V. Gordeev and A.P. Lisitzin

The results of more than 40 years long authors' investigations in the field of the freshwater (river input) and marine (ocean waters) hydrospheres are summarized. The latest estimations of the global average concentrations of many chemical elements in river water and suspended matter and in ocean water and suspended matter are presented. It is shown that particulate suspended forms of many elements are predominant in river waters ("rivers are the kingdom of suspended forms of elements"), while their dissolved forms prevail in ocean waters ("ocean is the kingdom of dissolved forms of elements").

Sedimentary and biogeochemical processes of the river material transformation in the river–sea mixing zone (the so-called "marginal filter of the ocean") were studied thoroughly. It was shown that radical quantitative and qualitative changes of dissolved and particulate suspended substances take place in this zone, resulting in the governed transformation of dissolved forms into suspended particulate forms and their following deposition on the bottom. The first data on the losses of 35 chemical elements in the river–sea mixing zone are presented. These data prove that the concentrations of dissolved elements in river and ocean waters are in regular and close relationship with their losses in the river–sea mixing zone and with the types of element distribution in ocean water column (conservative, biogenic, and lithogenic). This indicates the existence of a geochemical system in the entire (freshwater and marine) hydrosphere, which calls for deep and detailed investigations.

River input, ocean waters, concentrations of chemical elements, marginal filter, transformation of river sedimentary substances in the river–sea mixing zone, interrelations between the main parameters of freshwater and marine hydrospheres, geochemical system of elements in the hydrosphere

В последние годы в ИО РАН развиваются новые подходы и направления в изучении седиментологии, геохимии и биогеохимии морей и океанов. В исследования включаются не только собственно толща океанских вод и донные осадки океана, но и все семь основных сфер планеты Земля — атмосфера, биосфера, литосфера, гидросферы (пресноводная и морская), криосфера, антропосфера и эндосфера. Основные положения этих новых подходов достаточно детально изложены в серии публикаций [Лисицын, 2001а,б, 2003, 2004а,б, 2010, 2012].

Данная статья посвящена результатам многолетних исследований в двух гидросферах — пресноводной (главным образом речной сток) и морской. Речной сток с самого начала рассматривался как один из важнейших источников поставки осадочного материала в океан. Еще в монографии А.П. Лисицына [1974] было показано, что в питании океанов терригенным, вулканогенным и биогенным осадочным материалом более $\frac{3}{4}$ приходится на терригенный материал, в структуре которого явно преобладает речной материал (около 73 % — взвешенный сток рек, 12.6 % — растворенный сток, 6.3 % — эоловый материал).

Следует особенно подчеркнуть, что здесь речь идет о массах речного материала, приносимого реками к кромке река—море, но без учета потерь вещества в зонах смешения река—море, названных А.П. Лисицыным [1994] зонами маргинального фильтра. Это так называемый общий валовый сток (gross input).

Начиная с первой экспедиции по устьевым участкам рек Северная Двина, Мезень, Печора и Обь, состоявшейся весной 1971 г. [Морозов и др., 1974], были проведены экспедиции по устьям рек Балтийского, Белого, Черного, Азовского, Каспийского морей, а также крупнейших рек Арктики — Обь, Енисей, Лена [Кравцов и др., 1994; Гордеев, 2004; Gordeev et al., 2004]. В 1983 г. состоялась первая советская океанологическая экспедиция в бассейн крупнейшей реки мира Амазонки [Монин, Гордеев, 1988]. Совместное изучение с коллегами из других институтов позволило иметь доступ к пробам воды и взвеси рек Дальнего Востока [Чудаева и др., 1982], Ганга и Брахмапутры [Гордеев и др., 1983]. Всего, таким образом, было охвачено исследованиями более 100 крупных и средних рек бывшего СССР и ряда других стран.

К числу первых обобщений по химическому составу взвесей рек мира можно отнести статьи [Гордеев, Лисицын, 1978; Martin, Meybeck, 1979; Гордеев, 1981] и монографию [Гордеев, 1983]. За последние годы появилось несколько крупных обобщающих работ [Савенко, 2006; Gordeev et al., 2007; Viers et al., 2008; Гордеев, 2009], в том числе монография В.В. Гордеева [2012]. Обширные исследования в области седиментологии, геохимии и биогеохимии океанской воды, взвеси и донных осадков были выполнены авторами данной статьи в нескольких десятках крупных экспедиций в Тихий, Атлантический, Индийский и Северный Ледовитый океаны.

Цель данной статьи состоит в том, чтобы дать в обобщенном виде современные представления о среднем химическом составе в глобальном масштабе речной воды и взвеси, составе океанской воды и взвеси и важнейших результатах седиментологических и биогеохимических процессов в переходной зоне река—море, а также показать в интегральном виде основные геохимические взаимосвязи между пресноводной и морской геосферами.

СРЕДНИЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РЕЧНОГО СТОКА (ПРЕСНОВОДНАЯ ГИДРОСФЕРА)

Химические элементы в речных водах, как и в любых других природных водах, присутствуют в истинно растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. На практике, если не проводятся специальные исследования форм нахождения элементов, выделяют две основные формы — растворенную и взвешенную. Отобранную пробу воды фильтруют через ядерные или мембранные фильтры с диаметром пор 0.2—0.7 мкм, обычно 0.40—0.45 мкм. При этом растворенной формой считается та часть элемента, которая прошла через фильтр, а взвешенной та, что была задержана фильтром. Такой подход не совсем корректен, поскольку к растворенной форме относится коллоидная форма, проходящая через фильтр, и взвешенные частицы размером менее 0.4 мкм, не являющиеся истинно растворенной формой (рис. 1). Далее в статье, если не будет специальных оговорок, под растворенной и взвешенной формами рассматриваются именно те, которые отделяются друг от друга путем фильтрации.

Растворенные формы элементов

Средние концентрации растворенных макро- и микроэлементов по данным разных авторов представлены в табл. 1.

Очевидно, что по мере совершенствования методов пробоотбора, подготовки и анализа концентрации многих микроэлементов постоянно снижались, указывая на завышение более ранних оценок. В первую очередь это касается Fe, Al, Zn, Cu, Ni, Pb, Co, Cd и ряда других металлов, что объясняется либо проблемами фильтрации (было неоднократно показано, что для элементов, концентрирующихся в тон-

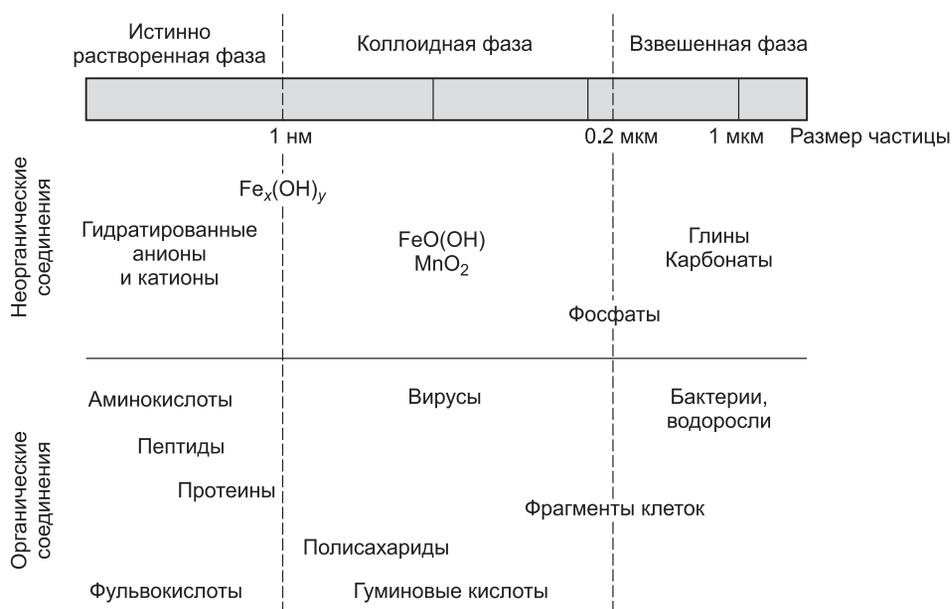


Рис. 1. Минералы и органические коллоиды как функция размеров в водных системах [Buffle, Van Leeuwen, 1992].

ких фракциях взвесей, очень важен размер пор используемых для фильтрации фильтров — это Al, Fe, Ti, Mn и ряд других [Kennedy et al., 1974; Gaillardet et al., 2004]), либо возможным загрязнением анализируемых проб в процессе пробоотбора и анализа (Pb, Cd, Zn и др.).

Естественно предположить, что наиболее близкими к реальности являются оценки самые последние, полученные наиболее современными методами [Gaillardet et al., 2004]. Действительно, концентрации таких элементов, как Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Cd, Ti, Zr и др., по последним оценкам, оказываются существенно ниже более ранних, как отмечено выше. Однако концентрации целого ряда металлов, в первую очередь РЗЭ, Mn, Sc, W, в последней сводке стали выше. Особенно удивляют концентрации растворенного Sc = 1.2 мкг/л = 1200 нг/л, что в 300 раз(!) выше более ранних оценок. Причина различий, как указывают сами авторы [Gaillardet et al., 2004], не в методических проблемах, а в непропорционально высоком представительстве рек гумидной тропической зоны (Амазонка, Ориноко, Конго и др.), а также в возможности глобального загрязнения речных вод металлами (хотя авторы подчеркивают, что старались по возможности исключить загрязненные реки из рассмотрения).

В этом контексте полезно принять во внимание результаты исследования элементного состава гидросферы Земли [Корж, 1991], в котором средняя концентрация скандия (4 нг/л) вполне соответствует положению, предназначенному этому металлу в предлагаемой автором системе (в отличие от концентрации в 1200 нг/л). Уточнены также типичные концентрации Be, Tl, W, V, Zn. Ранее были явно завышены концентрации Zn = 10—30 мкг/л (сейчас 0.6 мкг/л), кажутся завышенными концентрации Be = 8.9 нг/л (по системе В.Д. Коржа они должны быть в диапазоне 0.2—1.3 нг/л). Для таллия аналитические данные практически отсутствуют (в работе [Frei et al., 1998] концентрация Tl в небольшом источнике в Германии Херц Маунтинс — 40 нг/л, в р. Оттава (Канада) — 7.6 нг/л, по оценке В.Д. Коржа ожидаемый диапазон — 2—12 нг/л). Сами авторы [Gaillardet et al., 2004] признают, что их оценки концентрации РЗЭ заметно выше более ранних по той же причине, что и концентрации Sc.

Таким образом, наиболее приближенными к природным, по-видимому, являются средние глобальные концентрации микроэлементов в речных водах, представленные в статьях [Martin, Gordeev, 1986; Martin, Whitefield, 1991; Gaillardet et al., 2004], за исключением, вероятно, концентрации РЗЭ и скандия в последней работе.

Несколько слов о роли коллоидов в составе растворенной формы металлов в речной воде. Таких данных пока немного в связи со значительными трудностями в выделении и анализе коллоидов. Напомним, что коллоиды — это частицы размером примерно от 0.2—0.7 до 0.001 мкм, т.е. четких границ не существует (см. рис. 1). Представление о роли коллоидной формы растворенного органического углерода и ряда металлов в воде некоторых рек Российской Арктики и Европы дает табл. 2.

Можно видеть, что коллоидная фракция $C_{орг.}$ и металлов играет очень важную, а для Fe даже определяющую роль в составе растворенной формы. Органические коллоиды состоят главным образом из

Таблица 1. Средние глобальные концентрации (мкг/л) растворенных микроэлементов в реках по данным разных авторов

Элемент	[Виноградов, 1967]	[Bowen, 1979]	[Гордеев, 1983]	[Martin, Meybeck, 1979]	[Martin, Gordeev, 1986]	[Martin, Windom, 1991]	[Gaillardet et al., 2004]	[Gordeev et al., 2007]
Ag	—	—	0.2	0.3	0.3	—	—	—
Al	50	240	50	50	50	50	32	—
As	—	0.4	2	1.7	1.7	1.7	0.62	—
Au	—	<0.06	0.002	0.002	0.002	—	—	—
B	20	13	18	18	—	—	10.2	—
Be	—	<1	—	—	—	—	0.0089	—
Ba	<30	54	40	60	18	—	23	—
Br	20	200	20	20	60	—	—	—
C _{орг.}	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	1300	—	13400	14600	—	—	—	—
Cd	—	—	0.2	—	0.02	0.01	0.08	0.0034 (60)
Ce	—	—	0.008	0.08	0.08	0.08	0.262	—
Co	1	0.9	0.3	0.2	0.2	0.1	0.148	—
Cr	1	0.2	1	1	1	—	0.7	0.34 (8)
Cs	0.1	—	0.03	0.035	0.035	—	0.011	—
Cu	5	—	7	10	1.5	1.5	1.48	1.62 (60)
Dy	—	—	—	—	—	—	0.03	—
Er	—	—	0.004	0.004	0.004	—	0.02	—
Eu	—	—	0.001	0.001	0.001	0.001	0.0098	—
F	50	90	100	—	—	—	—	—
Fe	670	670	40	40	40	40	66	87 (41)
Ga	—	10	0.1	0.09	0.09	—	0.03	—
Gd	—	—	0.008	0.008	0.008	—	0.04	—
Ge	—	—	—	—	—	—	0.0068	—
I	2	—	70	—	0.01	—	0.0059	—
Hf	—	—	—	—	—	—	—	—
Hg	—	0.08	0.007	—	—	—	—	0.0005 (7)
Ho	—	—	0.001	0.001	0.001	—	0.0071	—
K	1500	—	1300	1350	—	—	—	—
La	—	—	0.05	0.05	0.05	0.05	0.12	—
Li	1	1.1	2.5	12	12	—	1.84	—
Lu	—	—	0.001	0.001	0.001	—	0.0024	—
Mg	3300	—	3350	3800	—	—	—	—
Mn	10	12	10	8.2	8.2	8.2	34	—
Mo	—	—	1	0.5	0.5	—	0.42	—
Na	4500	—	5150	5100	—	—	—	—
Nb	—	—	0.01	—	—	—	0.0017	—
Nd	—	—	0.04	0.04	0.04	—	0.152	—
Ni	5	10	2.2	2.5	0.5	0.5	0.801	1.28 (33)
Os	—	—	—	—	—	—	0.009	—
P	—	5	40	40	115	—	—	—
Pb	1	5	1	1	0.1	0.03	0.079	0.012 (40)
Pd	—	—	—	—	—	—	0.028	—
Pr	—	—	0.007	0.007	0.007	—	0.04	—
Rb	2	2	1.5	2.0	1.5	—	1.63	—
Re	—	—	—	—	—	—	0.0004	—
Sb	—	—	1	1	1	—	0.07	—
Sc	—	—	0.004	0.004	0.004	—	1.2	—
Se	—	—	—	0.2	—	—	0.07	—
Si	6000	—	4850	5420	—	—	—	—
Sm	—	—	0.008	0.008	0.008	0.008	0.036	—
Sn	—	0.4	—	—	—	—	—	—
Sr	100	80	60	50	60	—	60	—
Ta	—	—	—	—	<0.002	—	0.0011	—

Элемент	[Виноградов, 1967]	[Bowen, 1979]	[Гордеев, 1983]	[Martin, Meybeck, 1979]	[Martin, Gordeev, 1986]	[Martin, Windom, 1991]	[Gaillardet et al., 2004]	[Gordeev et al., 2007]
Tb	—	—	—	0.001	—	—	0.0055	—
Th	—	0.02	0.1	0.1	0.1	—	0.041	—
Ti	5	9	10	3	10	—	0.489	—
Tl	—	—	—	—	—	—	0.007*	—
Tm	—	—	0.001	0.001	0.001	—	0.0033	—
U	1	1	0.04	0.5	0.24	0.24	0.372	—
V	—	1	1	1	1	—	0.71	—
Y	—	—	—	—	—	—	0.040	—
Yb	—	—	0.004	0.004	0.004	—	0.017	—
Zn	20	10	30	20	30	0.6	0.60	0.74
Zr	—	3	—	2.6	—	—	0.039	—
W	—	—	—	0.03	—	—	0.1	—

Примечание. В скобках число анализов.

* Авторы привели эту цифру как ориентировочную.

гуминовых и фульвокислот (гумидные субстанции), поступающих в реки из почв при неполном распаде почвенной органики. Гумидные субстанции составляют до 70—90 % от растворенного $C_{орг.}$ в заболоченной местности [Thigman, 1985], что служит причиной характерного коричневого цвета этих вод. Таким образом, поскольку коллоиды являются основным носителем микроэлементов в речных водах, очень важно более глубокое понимание поведения коллоидной фракции (коагуляция, адсорбция, окисление) в зависимости от pH, ионной силы и др.

На рис. 2 показана диаграмма нормализованных концентраций растворенных элементов в речных водах к средним содержаниям тех же элементов в земной коре, по [Виноградов, 1962]. Все величины нормализованы к натрию. Эта диаграмма показывает снижающуюся слева направо подвижность элементов в процессах выветривания и переноса. Такой подход принципиально не отличается от предложенного ранее Б.Б. Полюновым [1933] и позже А.И. Перельманом [1955]. Главная идея этих авторов состояла в том, что химический состав речных вод целиком обусловлен процессами химического выветривания горных пород. Позже было показано [Савенко, 1981], что заметное влияние на формирование химического состава речных вод оказывает также атмосферный перенос океанских солей, однако учет последнего не приводит к принципиальным перестановкам химических элементов в рядах их подвижности. В данном случае просто использованы самые последние оценки среднего элементного состава

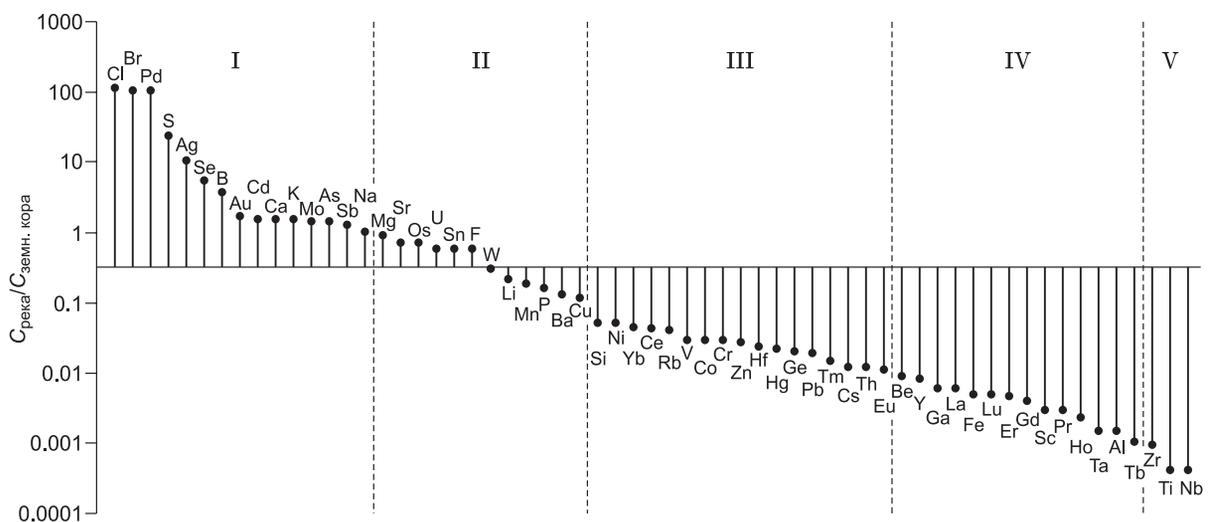


Рис. 2. Концентрации растворенных в речной воде микроэлементов, нормализованные к средним содержаниям в породах верхней континентальной коры [Виноградов, 1962].

Все величины отнесены к натрию. I—V — группы элементов.

Таблица 2. Концентрации $C_{орг.}$ и металлов в коллоидной фракции (% от общей растворенной формы)

Река	$C_{орг.}$	Fe	Mn	Cu	Ni	Cd	Pb	Zn	Литературный источник
Северная Двина	75.2	96.5	42.6	23.8	67.2	60.0	74.7	31.9	[Pokrovsky et al., 2010]
Лена	57	—	—	—	—	—	—	69	[Martin et al., 1993]
Енисей	—	97	—	—	60	76	22	80	[Dai, Martin, 1995]
Обь	80	78	68	—	50	53	47	70	»
Венецианская лагуна	—	87	54	46	18	34	58	88	[Dai et al., 1995]
Рона	—	8—30	—	20—40	0—18	0—38	—	70	»

ва речных вод (с учетом высказанных выше замечаний относительно концентраций скандия и РЗЭ, по данным [Gaillardet et al., 2004]).

Из рис. 2 следует, что все элементы можно в первом приближении (для многих редких и редко определяемых элементов, например Pd, Se, Au, Os и др., концентрации в речной воде и земной коре пока еще плохо установлены) разбить на пять групп в соответствии с величинами нормализованных к Na отношений $C_{река}/C_{земн.кора}$, которые можно назвать индексом мобильности (M), максимальным у элементов с высокой мобильностью.

Группа I ($M > 1$) — Cl, Br, Pd, S, Ag, Se, B, Au, Cd, Ca, K, Mo, As, Sb.

Группа II ($M \sim 1.0-0.1$) — Mg, Sr, Os, U, Sn, F, W, Li, Mn, P, Ba, Cu.

Группа III ($M \sim 0.100-0.001$) — Si, Ni, Yb, Ce, Rb, V, Co, Cr, Zn, Hf, Ge, Hg, Pb, Tm, Eu, Cs, Th.

Группа IV ($M \sim 0.010-0.001$) — Be, Y, Ga, La, Fe, Lu, Er, Gd, Sc, Pr, Ho, Ta, Al, Tb.

Группа V ($M < 0.001$) — Zr, Ti, Nb.

ВЗВЕШЕННЫЕ ФОРМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Если принимать во внимание только глобальные оценки средних содержаний большого числа химических элементов в речных взвесах, то первыми можно назвать появившиеся почти одновременно и независимо друг от друга работы В.В. Гордеева, А.П. Лисицына [1978] и французских исследователей Ж.-М. Мартина и М. Мейбека [Martin, Meybeck, 1979]. В статье [Гордеев, Лисицын, 1978] учитывались, помимо собственных, также уже опубликованные к тому времени данные других отечественных авторов [Конторович, 1968; Коновалов и др., 1968; и др.]. По большинству элементов результаты в обеих работах оказались весьма близкими. За последние годы появились две крупные публикации на данную тему [Савенко, 2006; Viers et al., 2008].

Рассмотрим по отдельности основной химический состав взвесей и их микроэлементный состав. В табл. 3 представлен основной химический состав взвесей рек мира. В.С. Савенко [2006] отнес к второстепенным компонентам основного состава оксиды Mn и Ti, органический и неорганический углерод, серу, азот и фосфор. Сумму основных петрогенных элементов автор принял за 100 % и проводил на этой основе сравнение с другими данными.

Очевидно, что состав преобладающих на водосборе пород и почв должен оказывать большое влияние на химический состав речных взвесей. На рис. 3 показаны отношения основных компонентов речной взвеси к тем же компонентам в глинах и сланцах. В глобальном плане речные взвеси очень близки к составу осадочных пород (см. рис. 3, а). Если рассматривать состав взвесей в зависимости от климатических зон (см. рис. 3, б), то отчетливо видно, что взвеси рек тропического пояса заметно обогащены

Таблица 3. Основной химический состав (%) взвесей рек мира, по [Савенко, 2006] с дополнениями

Компонент	Речные взвеси				Глины и сланцы [Ронов и др., 1990]
	[Гордеев, Лисицын, 1978]	[Meybeck, 1981]	[Савенко, 2006]	[Viers et al., 2008]	
SiO ₂	63.37	64.49	62.26	62.00 (68)	61.99
Al ₂ O ₃	18.10	18.24	18.53	19.68 (140)	18.17
Fe ₂ O ₃	8.42	7.90	8.19	9.43 (144)	7.90
MgO	2.39	1.95	2.70	2.39 (93)	2.83
CaO	4.07	3.68	4.12	4.12 (118)	4.57
Na ₂ O	1.56	1.03	1.26	1.19 (108)	1.18
K ₂ O	2.09	2.71	2.94	2.30 (119)	3.36

Примечание. В скобках — число определений. [Гордеев, Лисицын, 1978] — более 100 рек, [Савенко, 2006] — 127 рек.

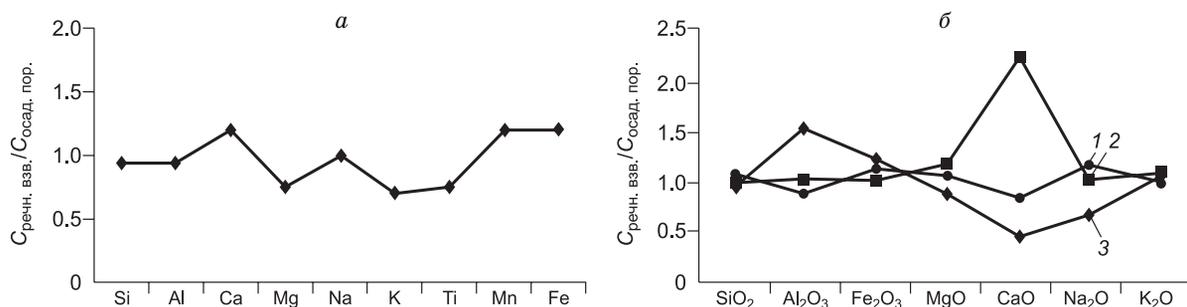


Рис. 3. Климатическая зональность химического состава взвесей рек мира — отношения содержаний основных породообразующих элементов в речных взвесах и осадочных породах, по [Григорьев, 2003].

a — глобальный речной сток; *б* — регионы: 1 — тундры, 2 — умеренного климата, 3 — тропиков [Гордеев, 2009].

Al и Fe и обеднены Ca, Mg, Na и K. Причина в том, что реки тропической зоны дренируют породы, подвергающиеся интенсивному химическому выветриванию, результатом чего, как указывал Н.М. Страхов [1960], является вынос из коры выветривания легкорастворимых солей Ca, Na, Mg и K и обогащение ее Fe, Al и Ti.

Таким образом, первостепенную роль в формировании химического состава речных взвесей играют литология, климат и растительность, а через процесс механической эрозии также и рельеф водосбора.

Микроэлементный состав речных взвесей с включением также Mn и Ti, углерода, азота и фосфора представлен в табл. 4.

Как уже отмечалось, большой вклад в оценки среднего состава речных взвесей внесли собственные определения авторов для большого числа рек бывшего СССР и ряда зарубежных рек. После почти 30-летнего перерыва вышла из печати книга В.С. Савенко [2006], в которой были обобщены все доступные на то время данные о содержании 71 химического элемента. Через два года появилась статья французских специалистов [Viers et al., 2008], претендовавших на наиболее полные и современные оценки средних глобальных содержаний элементов во взвесах рек. Видно, что фактические базы, на которые авторы опираются, заметно различаются. Достаточно привести несколько примеров: при оценке среднего содержания Mn французские исследователи использовали данные по 148 рекам против 222 рек в работе В.С. Савенко, по Cd соответственно 70 и 101, Cu — 143 и 185, Ti — 51 и 151, V — 69 и 109. В то

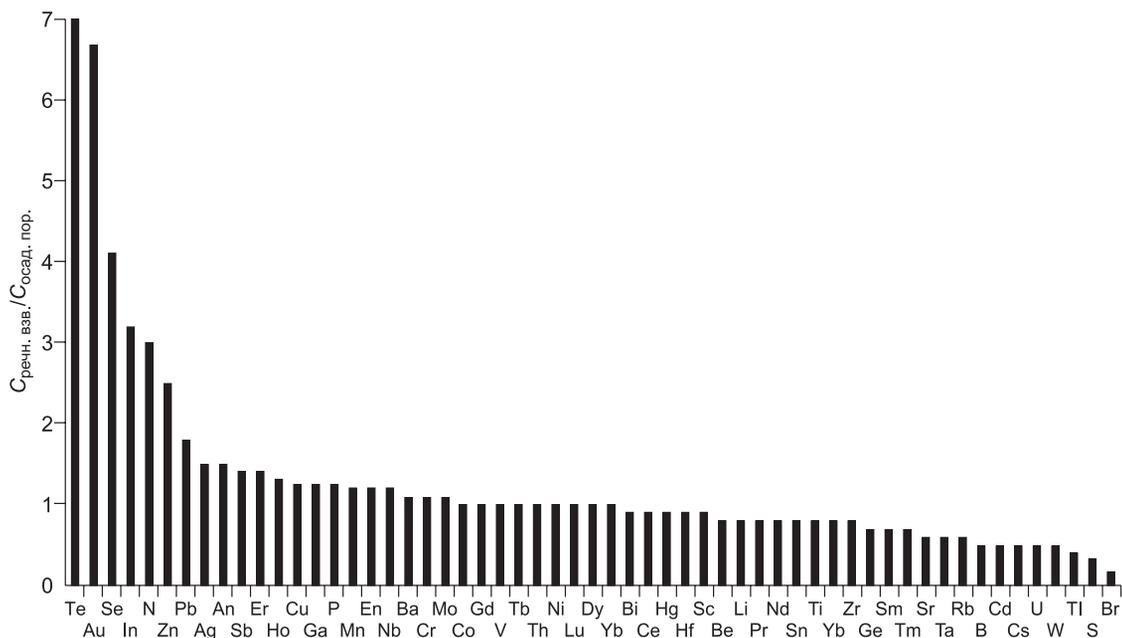


Рис. 4. Отношения средних содержаний микроэлементов во взвеси рек мира к их содержаниям в осадочных породах, по [Григорьев, 2003].

Таблица 4. Среднее содержание микроэлементов (мкг/г) в речной взвеси и осадочных породах [Гордеев, 2012]

Элемент	Речная взвесь				Осадочные породы (глины и сланцы)	Почвы
	[Гордеев, Лиси- цын, 1978]	[Martin, Mey- beck, 1979]	[Савенко, 2006]	[Viers et al., 2008]	[Григорьев, 2003]	[Bowen, 1979]
Ag	1.3	—	0.3 (>50)	—	0.2	0.5
As	5	5	14 (59)	36.3 (40)	9.3	6
Au	0.05	0.05	0.044 (11)	—	0.0065	0.001—0.020
B	70	—	59 (11)	—	110	20
Ba	380	600	500 (95)	522 (139)	460	500
Be	—	—	1.7 (>19)	—	2.1	0.3
Bi	—	—	0.3 (39)	0.85	0.38	0.3
Br	5	5	9 (>15)	21.5 (5)	57	10
Cd	0.7	1	0.5 (101)	1.55 (70)	1.0	0.35
Ce	80	—	68 (83)	73.6 (110)	75	50
Co	18	20	19 (160)	22.5 (82)	19	8
C _{орг.}	2.5 ¹	1.0 ²	2.1 (157)	—	—	2.0
C _{неорг.}	—	1.0 ²	4.0 (79)	—	—	—
Cr	130	100	85 (154)	130 (149)	76	70
Cs	5.2	6.0	5.2 (65)	6.25 (71)	10	4
Cu	80	100	45 (185)	75.9 (143)	36	30
Dy	—	—	4.5 (52)	4.25 (90)	4.4	5
Er	2.6	3	2.6 (55)	2.23 (90)	1.9	2
Eu	1.4	1.5	1.4 (85)	1.29 (109)	1.2	1.0
Ga	18	25	20 (61)	18.1 (33)	16	20
Gd	5.7	—	5.6 (58)	5.25 (90)	5.8	4
Ge	—	—	1.4 (8)	1.23 (18)	2	1
Hg	0.05	—	0.077 (>36)	—	0.089	0.06
Ho	0.9	1	0.9 (42)	0.88 (78)	0.7	0.6
Hf	6	6	4.4 (63)	4.04 (83)	5.0	6
In	—	—	0.2 (—)	—	0.063	—
La	39	45	32 (85)	37.4 (110)	48	40
Li	30	25	35 (40)	8.5 (34)	46	25
Lu	0.5	0.5	0.40 (68)	0.35 (75)	0.39	0.4
Mn	1100	1050	1150 (222)	1679 (140)	970	1000
Mo	5.8	3	1.8 (70)	2.98 (49)	1.6	1.2
N	—	0.12 ²	0.175 (104)	—	0.058	0.20
Nb	30	—	13 (43)	13.5 (35)	11	10
Nd	42	35	29 (68)	32.5 (105)	36	35
Ni	84	90	50 (175)	74.5 (164)	47	50
P	0.11	6.115	0.10 (77)	0.201 (24)	0.079	0.080
Pb	147	150	25 (151)	61.1 (132)	14	35
Pr	8.3	8	7.7 (42)	7.95 (72)	10	7
Rb	120	100	77 (71)	78.5 (126)	130	150
S	—	0.06 ³	0.12 (24)	—	0.36	0.07
Sb	2	2.5	1.4 (50)	2.19 (41)	1.0	1.0
Sc	20	18	14 (49)	18.2 (47)	15	7
Se	—	—	1.5 (6)	—	0.36	0.4
Sm	7.7	7	5.8 (86)	6.12 (108)	8	4.5
Sn	—	—	2.9 (45)	4.57 (55)	3.5	4.0
Sr	270	150	150 (69)	187 (135)	240	250
Ta	1.2	1.25	0.88 (48)	1.27 (55)	1.4	2

Элемент	Речная взвесь				Осадочные породы (глины и сланцы)	Почвы
	[Гордеев, Лисицын, 1978]	[Martin, Meybeck, 1979]	[Савенко, 2006]	[Viers et al., 2008]	[Григорьев, 2003]	[Bowen, 1979]
Tb	1	1	0.79 (62)	0.82 (98)	0.83	0.7
Te	—	—	7 (?) (2)	0.54 (22)	1.0	—
Th	10	—	10 (67)	12.1 (93)	10	9
Ti	4000	5600	3900 (151)	4400 (51)	5100	5000
Tl	1	—	0.56 (47)	0.53 (14)	1.3	0.2
Tm	0.4	0.4	0.38 (51)	0.38 (55)	0.6	0.6
U	1.2	3	2.4 (69)	3.3 (122)	4.5	2
V	126	170	120 (109)	129 (65)	120	90
Y	27	—	25 (72)	21.9 (70)	31	40
Yb	2.8	3.5	2.5 (73)	2.11 (111)	2.5	3
Zn	310	350	130 (173)	208 (134)	52	90
Zr	200	—	150 (>74)	160 (94)	190	400
W	—	—	1.4 (30)	1.99 (15)	2.6	1.5

Примечание. В скобках приведено количество анализов.

¹ [Романкевич, 1977].

² [Meybeck, 1982].

³ [Meybeck, 1993].

же время для Ba и Ge количество анализов у французских авторов заметно больше, чем у В.С. Савенко — 139 и 95, 18 и 8 соответственно. У российского автора меньше определений по всем редкоземельным элементам (см. табл. 4). Сравнение наших ранних оценок [Гордеев, Лисицын, 1978] с данными В.С. Савенко [2006] показывает, что заметные различия имеют место лишь для нескольких элементов — это Ag, Cr, Cu, Ni, Rb, Pb и Zn, новые средние значения которых оказались в 1.5—2.0 раза ниже наших, тогда как содержание As оказалось почти в 3 раза более высоким.

Приняв за основу собственные и уточнив оценки для упомянутых элементов, была построена диаграмма сравнения средних содержаний элементов в речной взвеси и осадочных породах (глинах и сланцах) по последним данным Н.А. Григорьева [2003] (рис. 4). Сравнение показывает, что практически по всем элементам отношения $C_{\text{речн.взв.}}/C_{\text{осад.пор.}}$ не выходят за пределы фактора 2. Лишь только для Au и Te отношение больше 6, для Se > 4 и для In > 3. Однако данных по этим редким элементам в речной взвеси настолько мало, что говорить о надежности оценок их средних содержаний пока не приходится.

Таким образом, представленные результаты вполне определенно свидетельствуют о тесном сходстве элементного состава речных взвесей и осадочных пород (глин и сланцев), что только подтверждает уже сделанное выше утверждение на основе данных об элементах основного состава.

Рассмотрим вопрос о роли антропогенного фактора в формировании элементного состава речных взвесей. Уже отмечалось, что авторы всех упоминаемых в табл. 4 работ старались исключить заведомо загрязненные реки. Поэтому представленные средние содержания элементов во взвесах можно в первом приближении рассматривать как фоновые. В.С. Савенко [2006] сравнил взвесь фоновых рек мира с взвесью загрязненных рек Северной Америки и Западной Европы. Результаты показали, что существенные различия между фоновыми и урбанизированными районами наблюдаются для Pb, Cd, Cr, Cu и Zn (превышение в загрязненных реках в 2 и более раз).

Сопоставление состава речных взвесей и осадочных пород, выполненное почти 30 лет назад [Гордеев, 1983], показало, что речные взвеси обогащены Ag, Pb, Zn и Cu в 3—5 раз, Cd почти в 20 раз, что приписывалось тогда влиянию антропогенного фактора. По новым данным [Савенко, 2006], средние содержания во взвеси Cu и Zn снизились в 2.0—2.5 раза, Ag в 4.3, Pb почти в 6 раз, оценки для Cd изменились мало. В то же время содержание Cd в глинах и сланцах, по новым данным [Григорьев, 2003], составляет 1 мкг/г, тогда как ранее [Виноградов, 1962] оно оценивалось всего лишь в 0.03 мкг/г.

Вопрос о загрязнении речных взвесей тяжелыми металлами рассматривался в работе французских исследователей [Viers et al., 2008]. Авторы использовали фактор обогащения, представляющий собой отношения нормализованных к Al содержаний металлов во взвеси и породах верхней континентальной коры. Судя по его значениям, речные взвеси обогащаются следующими металлами: Cd (фактор обогащения 15), Sb (10), Ni (5.2), V (4.1), Cu (4), Cr (2.5), Zn (2.8), Co (2.3), Pb (2), для остальных металлов фактор обогащения менее 2.

Важно подчеркнуть, что химический состав речных взвесей здесь сравнивается с составом верхней континентальной коры, тогда как в нашей работе сравнение идет с химическим составом осадочных пород (глин и сланцев). Представленные выше данные показывают, что по химическому составу речные взвеси очень близки к глинам и сланцам. Априори принимается, что состав последних [Григорьев, 2003] свободен от воздействия антропогенного фактора. В то же время состав верхней континентальной коры определяется не только составом осадочных пород, но и составом кристаллических пород, что, как правило, приводит к более низким содержаниям элементов в верхней континентальной коре в сравнении с глинами и сланцами. Поэтому, на наш взгляд, использование осадочных пород в качестве основы для сравнений представляется более приемлемым, чем всей верхней континентальной коры.

Из рис. 4 ясно видно, что к числу металлов, обогащающих речные взвеси, относится небольшая группа — Au, Se, In, Zn, для которых отношение $C_{\text{речн.взв.}}/C_{\text{осад.пор.}} > 2$. Из характерных для загрязненных взвесей элементов (Cr, Cu, Zn, Cd, Pb, по В.С. Савенко) в эту группу входит только Zn ($C_{\text{речн.взв.}}/C_{\text{осад.пор.}} \sim 2.5$), оценки содержаний во взвеси Au, Se и In, как отмечалось выше, весьма ненадежны.

Таким образом, можно утверждать, что в глобальном масштабе достоверные данные об антропогенном загрязнении речных взвесей тяжелыми металлами отсутствуют, что отмечалось и В.С. Савенко [2006], тогда как на локальном и региональном уровне такое влияние, несомненно, существует.

Соотношение растворенных и взвешенных форм элементов в речном стоке

Соотношение между взвешенной и растворенной формами элементов в речном стоке выражает, по Н.М. Страхову [1960], относительную подвижность элементов в современных физико-географических условиях.

В табл. 5 все элементы сгруппированы в соответствии с величинами относительных долей взвешенной формы в переносе речными водами.

Ясно видно, что для подавляющего числа элементов перенос во взвешенном состоянии резко преобладает над переносом в растворенной форме. По образному выражению А.П. Лисицына, речные воды — это царство взвешенных форм элементов! Растворенные формы преобладают в реках только для очень небольшого числа элементов — Cl, I, S, Na, Ca, Br и Sb.

Во избежание неясностей специально подчеркнем, что эти соотношения получены при среднеглобальной мутности речных вод — 460 мг/л. Еще И.И. Волков [1975] показал, что это соотношение сильно зависит от концентрации взвеси. Так, в реках Российской Арктики, мутность которых колеблется обычно в диапазоне 10—40 мг/л, эти соотношения сдвигаются в сторону растворенной формы металлов. В то же время при любой фиксированной мутности ряд подвижности элементов, т.е. порядок расположения элементов по возрастанию доли растворенной формы, остается неизменным. Это означает, что на геохимическую подвижность элементов оказывают влияние как их физико-химические свойства, так и физико-географические условия среды.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОКЕАНСКОЙ ВОДЫ И ВЗВЕСИ (МОРСКАЯ ГИДРОСФЕРА)

Современное представление о концентрациях растворенных химических элементов в океанской воде и типы их вертикального распределения в водной толще представлены в табл. 6, по данным [Bruland, 1983; Bruland, Lohan, 2004] с незначительными дополнениями авторов.

До начала 70-х годов прошлого века почти все появлявшиеся в печати данные по микроэлементам в океанской воде хаотично распределялись в водной толще и не показывали никаких закономерных связей с параметрами среды и, например, с биогенными элементами. Только совершенствование методов

Таблица 5. Относительная доля (%) взвешенной формы элементов от суммы взвесь + раствор в речных водах

$\frac{Me_{\text{взв.}}}{Me_{\text{взв.}} + Me_{\text{раств.}}}$	Элемент
<10	Cl, I
10—50	S, Na, Ca, Br, Sb
50—70	Mg, $C_{\text{орг.}}$, N, B, As, Mo, Sr, Cd, F
70—90	K, Ba, Li, Ag, U, Cu, Zn
90—95	P, Au, Ni
95—99	Si, Co, Rb, Zn, Th, V, Mn, Cr, Pb, Cs, Ga
>99	Al, Fe, Ti, Hf, Yb, Nb, Sc, PЗЭ

пробоотбора и анализа и меры по снижению бланкового опыта позволило получить более надежные результаты. Важную роль сыграли критерии, позволяющие оценить получаемые данные с точки зрения их качества [Boyle et al., 1974]. В первую очередь, это сопоставимость данных интеркалибраций и так называемое океанографическое соответствие (oceanographic consistency). Последнее предполагает, что детальные вертикальные распределения элементов в океанской толще должны быть сглаженными и их особенности сопоставимы с известными химическими и физическими процессами в океане.

Применение указанных критериев позволило отбраковать некорректные данные и провести в первом приближении классификацию элементов, как

Таблица 6.

**Среднее содержание химических элементов в океанской взвеси и воде
и их общее количество в океане**

Элемент	Взвесь		Вода, нг/л	Общее содержание вода + взвесь, нг/л	% взвеси от суммы вода + взвесь	Общее количество в океане, т
	%	нг/л				
Li	1.7·10 ⁻³	0.17*	1.78·10 ⁵	1.78·10 ⁵	0.09	2.5·10 ¹¹
Be	—	—	0.21	0.21	—	2.9·10 ⁵
B	—	—	4.5·10 ⁶	4.5·10 ⁶	—	6.2·10 ¹²
F	—	—	1.29·10 ⁶	1.29·10 ⁶	—	1.8·10 ¹²
Na	—	—	10.759·10 ⁹	10.759·10 ⁹	—	1.47·10 ¹⁶
Mg	—	—	1.288·10 ⁹	1.288·10 ⁹	—	1.8·10 ¹⁵
Al	0.55	55	54	109	50.0	1.5·10 ⁸
Si	3.0	300	2.8·10 ⁶	2.8·10 ⁶	0.01	3.8·10 ¹²
P	0.3	30	7.1·10 ⁴	7.1·10 ⁴	0.05	9.7·10 ¹⁰
S	—	—	8.98·10 ⁸	8.98·10 ⁸	—	1.23·10 ¹⁵
Cl	—	—	19.357·10 ⁹	19.357·10 ⁹	—	2.65·10 ¹⁶
K	3.6	360	3.99·10 ⁸	3.99·10 ⁸	<0.0001	5.47·10 ¹⁴
Ca	—	—	4.13·10 ⁸	4.13·10 ⁸	—	5.65·10 ¹⁴
Sc	1.2·10 ⁻⁴	0.01	0.72	0.73	1.4	1·10 ⁶
Ti	1.8·10 ⁻²	1.8	7.7	9.5	19	1.3·10 ⁷
V	3·10 ⁻³	0.3	1.53·10 ³	1.53·10 ³	0.02	2.1·10 ⁹
Cr	8·10 ⁻³	0.8	210	210	0.4	2.9·10 ⁸
Mn	1.5·10 ⁻²	1.5	16	17.5	5.3	2.4·10 ⁷
Fe	0.64	64	28	92	69	1.3·10 ⁸
Co	5·10 ⁻⁴	0.05	1.2	1.25	4.0	1.7·10 ⁶
Ni	1·10 ⁻²	1	470	470	0.2	6.4·10 ⁸
Cu	1.5·10 ⁻²	1.5	250	250	0.6	3.4·10 ⁸
Zn	6·10 ⁻²	6	190	196	3.0	2.7·10 ⁸
Ga	2·10 ⁻⁴	0.02	1.5	1.52	1.3	2.1·10 ⁶
Ge	—	—	—	—	—	—
As	—	—	1.72·10 ³	—	—	—
Se	—	—	130	—	—	—
Br	—	—	6.7·10 ⁷	6.7·10 ⁷	—	9.18·10 ¹³
Rb	5.4·10 ⁻³	0.54	1.2·10 ⁵	1.2·10 ⁵	<0.001	1.6·10 ¹¹
Sr	0.36	36	7.88·10 ⁶	7.88·10 ⁶	<0.001	1.08·10 ¹³
Y	5·10 ⁻⁴	0.05	18	18	0.3	2.5·10 ⁷
Zr	2·10 ⁻³	0.2	18	16.2	1.0	2.5·10 ⁷
Nb	—	—	≤4.6	≤4.6	—	≤6.3·10 ⁶
Mo	4·10 ⁻⁴	0.04	1.0·10 ⁴	1.0·10 ⁴	<0.001	1.37·10 ¹⁰
Ru	—	—	<0.005	—	—	—
Rh	—	—	0.082	—	—	—
Pd	—	—	0.064	—	—	—
Ag	7·10 ⁻⁴	0.07	2.16	2.20	3.2	1.7·10 ⁶
Cd	8.4·10 ⁻⁴	0.08	568	68	0.12	9.3·10 ⁷
In	—	—	0.008	—	—	—
Sn	—	—	0.47	0.47	—	6.4·10 ⁵
Sb	2.4·10 ⁻⁴	0.02	195	195	0.01	2.67·10 ⁹
Te	—	—	0.077	—	—	—
I	—	—	5.71·10 ⁵	5.71·10 ⁵	—	7.82·10 ¹¹
Cs	2·10 ⁻⁴	0.02	290	290	<0.01	4.0·10 ⁸
Ba	1.9·10 ⁻²	1.9	1.51·10 ⁵	1.51·10 ⁵	<0.01	2.07·10 ¹¹
La	2·10 ⁻⁴	0.02	4.17	4.19	0.5	5.7·10 ⁶

Элемент	Взвесь		Вода, нг/л	Общее содержание вода + взвесь, нг/л	% взвеси от суммы вода + взвесь	Общее количество в океане, т
	%	нг/л				
Ce	$3.4 \cdot 10^{-4}$	0.03	4.20	4.23	0.7	$5.8 \cdot 10^6$
Pr	—	—	0.56	0.56	—	$7.7 \cdot 10^5$
Nd	—	—	2.88	2.88	—	$3.9 \cdot 10^6$
Sm	$6 \cdot 10^{-5}$	0.006	0.60	0.60	1.0	$8.2 \cdot 10^5$
Eu	$8.4 \cdot 10^{-6}$	0.001	1.35	1.35	0.07	$1.8 \cdot 10^6$
Gd	—	—	0.14	0.94	—	$1.3 \cdot 10^6$
Tb	—	—	0.14	0.14	—	$1.9 \cdot 10^5$
Dy	—	—	0.97	0.97	—	$1.3 \cdot 10^6$
Ho	—	—	0.31	0.31	—	$4.2 \cdot 10^5$
Er	$8.4 \cdot 10^{-6}$	0.001	0.83	0.83	0.1	$1.1 \cdot 10^6$
Tm	—	—	0.135	0.135	—	$1.8 \cdot 10^5$
Yb	—	—	0.86	0.86	—	$1.2 \cdot 10^6$
Lu	$1.5 \cdot 10^{-5}$	0.002	0.17	0.17	1.2	$2.3 \cdot 10^5$
Hf	$5 \cdot 10^{-5}$	0.005	0.124	0.13	3.8	$1.8 \cdot 10^5$
Ta	—	—	0.036	—	—	—
W	—	—	11	11	—	$1.5 \cdot 10^7$
Re	—	—	7.4	—	—	—
Os	—	—	9.5	—	—	—
Ir	—	—	0.00019	—	—	—
Pf	—	—	0.049	—	—	—
Au	—	—	0.008	—	—	—
Hg	—	—	0.20	—	—	—
Tl	$3 \cdot 10^{-4}$	0.03	14.3	14.3	0.25	$1.9 \cdot 10^7$
Pb	$1.5 \cdot 10^{-2}$	1.5	2.1	3.6	41.6	$4.9 \cdot 10^6$

Примечание. В связи с очевидно ничтожным вкладом взвешенной формы указанных элементов (Be, B, F, Ca, Mg, Na, S, Cl, Br, Nb, Sn, I, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, W) по сравнению с растворенной приводится общее содержание, хотя фактические данные о содержании во взвеси отсутствуют.

* Пересчет процентных содержаний, определенных аналитически, произведен для средней концентрации взвеси в океане 10 мкг/л.

минимум, по трем основным типам распределения в столбе океанских вод [Bruland, 1983]. Первый тип — консервативные элементы. Они имеют одинаковую и неизменную в пространстве и времени концентрацию, отнесенную к общей солености (их время жизни превышает время жизни морской воды, ~ 40000 лет). К этому типу относятся все макроэлементы, щелочные и щелочноземельные и немногие микрометаллы (Tl, Mo, Au(?)) (рис. 5). Второй тип — элементы биогенного типа, активно участвующие в жизненных циклах морских организмов. Их содержание в поверхностных водах океана может уменьшаться до аналитического нуля в результате «выедания» организмами. Их время жизни намного меньше, чем у морской воды. Помимо биогенных элементов (N, P, Si) к этой группе относятся необходимые для нормального развития микроорганизмов микроэлементы — Ni, Cu, Zn, Ba, Ag, As, Cd и ряд других. Третий — элементы литогенного типа распределения в океане (по терминологии В.Д. Коржа [1991]). Их отличает сложный характер распределения, они активно выводятся в осадок за счет гидролиза в океанской воде. Время жизни этих элементов весьма короткое — от первых десятков до нескольких сотен лет [Гордеев, 1983, 2012]. Это Al, Zr, Sn, PЗЭ.

Примеры элементов трех типов распределения в толще океанских вод показаны на рис. 5.

Надо отметить, что сложный характер распределения некоторых элементов и недостаточная изученность не позволяют с надежностью отнести эти элементы к тому или иному типу. Так, К. Бруланд [Bruland, 1983] для некоторых металлов просто указал наиболее характерный признак распределения, без отнесения металла к определенному типу. Например, для Fe и Mn в его работе указывается минимум на поверхности и глубине или только на глубине.

Особый интерес представляет золото. В течение долгого времени считалось, что типичная концентрация золота в океане около 4 нг/л [Виноградов, 1967]. Только в конце 80-х годов прошлого столе-

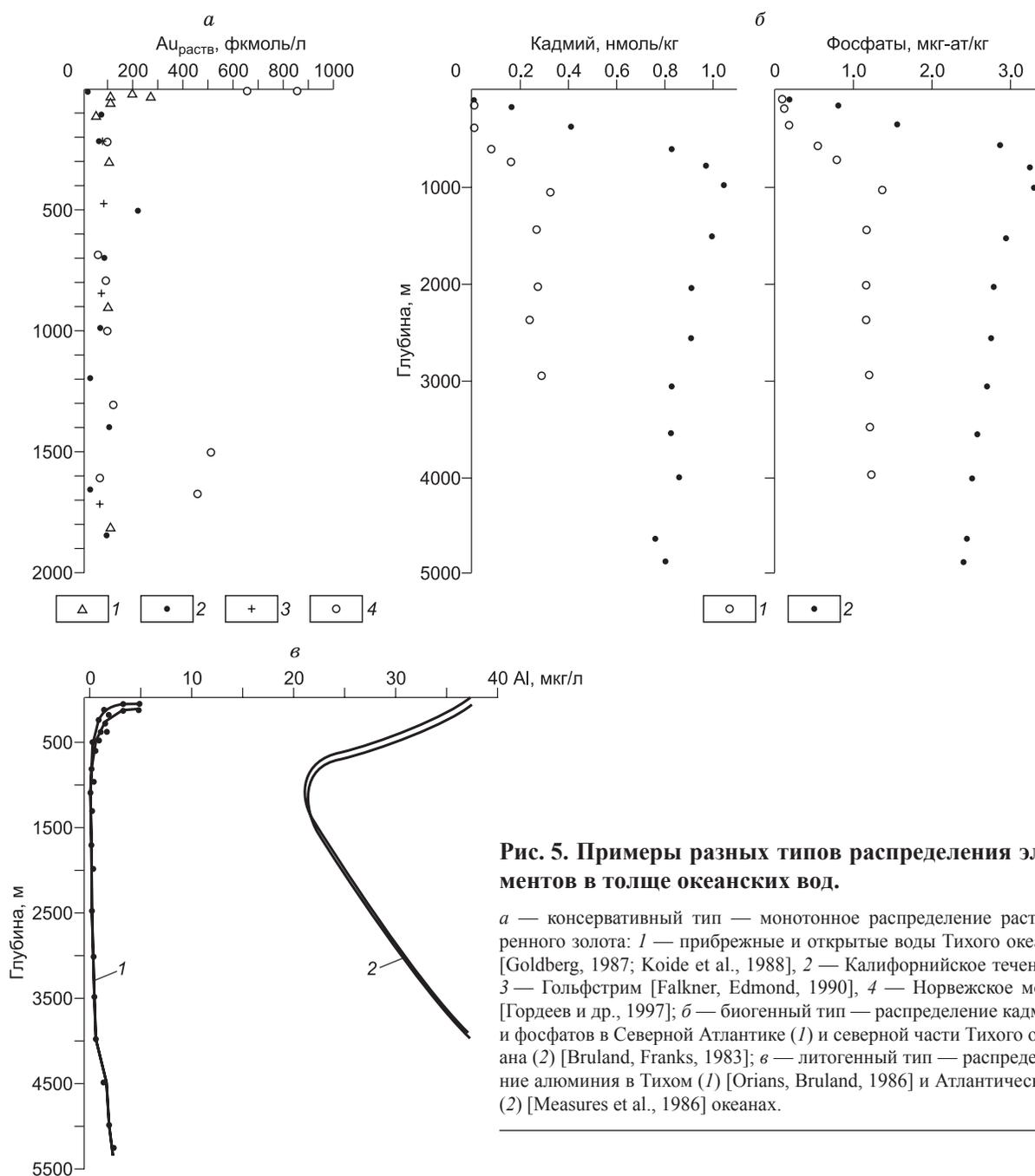


Рис. 5. Примеры разных типов распределения элементов в толще океанских вод.

a — консервативный тип — монотонное распределение растворенного золота: 1 — прибрежные и открытые воды Тихого океана [Goldberg, 1987; Koide et al., 1988], 2 — Калифорнийское течение, 3 — Гольфстрим [Falkner, Edmond, 1990], 4 — Норвежское море [Гордеев и др., 1997]; *б* — биогенный тип — распределение кадмия и фосфатов в Северной Атлантике (1) и северной части Тихого океана (2) [Bruland, Franks, 1983]; *в* — литогенный тип — распределение алюминия в Тихом (1) [Oriens, Bruland, 1986] и Атлантическом (2) [Measures et al., 1986] океанах.

тия появились работы двух групп американских морских геохимиков [Goldberg, 1987; Koide et al., 1988; Falkner, Edmond, 1990], в которых на основе данных анализа прибрежных и открытых вод Тихого океана, Калифорнийского течения и Гольфстрима утверждалось, что реальные концентрации $Au_{раств.}$ почти в 100 раз ниже, чем считалось. К. Фолкнер и Дж. Эдмонд [Falkner, Edmond, 1990] заявили о консервативном характере распределения золота на основании 2—3 измерений, притом не самой поверхностной воды. Этот вывод был поставлен под сомнение в работе [Гордеев и др., 1997] на том основании, что концентрации $Au_{раств.}$ в поверхностном слое вод Северо-Восточной Атлантики меняются в зависимости от потоков эолового материала, выпадающего на поверхность океана. Распределение $Au_{раств.}$ в поверхностных водах очень хорошо совпадает с распределением $Mn_{раств.}$ для которого именно выпадение аэрозольного материала является основным фактором [Гордеев, Атнашев, 1990]. При этом на глубинах 150—1400 м наши данные по $Au_{раств.}$ практически совпадают с данными упоминаемых двух групп американских исследователей (см. рис. 5, *a*). Это сходство позволяет нам считать, что типичные для океанских вод концентрации золота находятся в пределах 0.002—0.020 нг/л (см. табл. 4), а отнесение его к группе консервативных элементов требует дополнительных исследований.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОКЕАНСКОЙ ВЗВЕСИ

Морские геохимики уделяли химическому составу взвеси в океанской воде гораздо меньше внимания, чем растворенным элементам. Достаточно полных сводок о содержании химических элементов в океанской взвеси совсем немного. К числу первых можно отнести работы [Лисицын, Гордеев, 1974; Гордеев, 1974; Емельянов, 1977], в которых рассматривалась лишь небольшая группа элементов (Si, Al, Ti, Fe, Mn, Cu, Zn). В статье английских авторов [Chester, Stroner, 1975] были представлены данные по 18 элементам. В книге [Гордеев, 1983] впервые было дано обобщение собственных и литературных данных уже по 34 элементам. Эти оценки показаны в табл. 6. Концентрации взвешенных элементов в океанской воде (мкг/л или нг/л) пересчитаны здесь, исходя из средней концентрации взвеси в глубинных водах 10 мкг/л (или 0.01 мг/л), в отличие от монографии [Гордеев, 1983], в которой средняя мутность океанских вод оценивалась по данным того времени в 0.2 мг/л. При этом содержание элементов в процентах на сухую взвесь, за единичными исключениями, было таким же, что и в работе 1983 г.

Возникает, естественно, вопрос, насколько значительно изменились оценки за прошедшие с 1983 г. 30 лет? Этой проблеме был посвящен специальный раздел в работе [Гордеев, 2012]. Сравнение с появившимися позже результатами [Sherell, Boyle, 1992; Helmers, 1996] показало, что в целом наши данные предыдущих лет вполне приемлемо сходились с более поздними.

Сопоставим средние содержания элементов в океанской взвеси с их средними содержаниями в осадочных породах (глинах и сланцах) (рис. 6). Как видно, выделяются три группы элементов по величинам этих отношений. Для элементов группы I (Si, Al, Ti, Fe, Mn, Th, Hf, Zr, Sc, Ga, PЗЭ, Y, Cs, Li, Rb, Ba, Lu, Co, V, U) характерны более низкие содержания во взвеси, чем в осадочных породах — от 0.40 до менее 0.03. К группе II относится небольшое число элементов с близкими содержаниями в океанской взвеси, глинах и сланцах (Cr, K, Ni, Tl, Sb, Mo — соотношения в пределах от 1 до 3). Наконец, в группу III входят те элементы, содержание которых во взвеси заметно (от 3 до 35 раз) превышает их содержание в глинах и сланцах. Это P, Na, Cu, Cd, Pb, Zn, Sr и Ag. Если для нормализации избрать сумму трех металлов (Fe + Al + Zn) в осадочных породах, как это делали в работе [Bostrom et al., 1974] для морского планктона, то оказывается, что нормализованные Si, Al, Fe, Mn, Ti, Zr, Sc, Ga, V, Yb, Li, Rb, Cs, PЗЭ находятся во взвеси и осадочных породах в близких соотношениях. Для Ni, Cr, Co, Ba, Mo, U, Bi, Tl наблюдается небольшое отклонение от пропорциональных соотношений и значительное изменение в сторону обогащения взвеси Ag, Cd, Pb, Zn, Sr, Cu и Sb.

Пониженные содержания элементов группы I можно объяснить разбавлением терригенной части взвеси органическим материалом, не концентрирующим эти элементы (кроме Si в диатомовых), а также

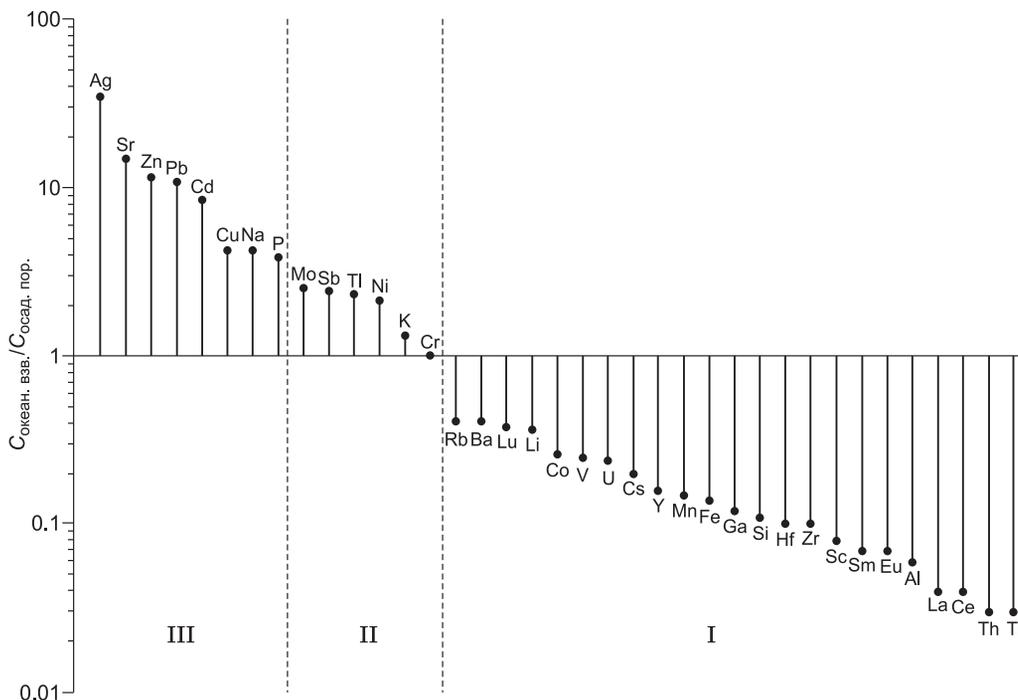


Рис. 6. Группы элементов (I—III) с разными отношениями содержаний в океанской взвеси и осадочных породах, по [Григорьев, 2003].

их слабой склонностью к адсорбции на частицах взвеси. Попадание Si в данную группу можно связывать с вероятным занижением его среднего содержания во взвеси из-за малого количества исследованных проб взвеси из районов высоких широт, где широко развит диатомовый планктон.

Значительное обогащение взвеси элементами группы III (Ag, Sr, Cd, Zn, Pb, Cu) связано как с сильным концентрированием их планктоном, так и повышенной способностью к адсорбции на частицах гидроксидов Fe и Mn и глинистых минералов.

Нельзя исключить возможность антропогенного вклада (в первую очередь для Pb), а также некоторого завышения средних значений во взвеси из-за проблем методического характера (Ag, Pb, Cd, Zn). Элементы группы II занимают промежуточное положение между элементами групп I и III. Они заметно концентрируются в планктоне (кроме Tl и Bi, содержания которых неизвестны), а также хорошо сорбируются взвешенными частицами.

Соотношение растворенных и взвешенных форм элементов в океанской воде

Объединим элементы, для которых имеется необходимая информация, в группы в соответствии с величинами относительных долей взвешенной формы от суммы взвесь + раствор в океанской воде, по аналогии с тем, как это было выше сделано для речных вод.

Приведенные данные (табл. 7) свидетельствуют о резком преобладании в океане растворенных форм элементов над взвешенными, что прямо указывает на высокую геохимическую подвижность всех химических элементов в океане.

Только для трех элементов (Fe, Al и Pb) доля взвешенной формы примерно сопоставима с их долей в растворе (54, 50 и 42 % соответственно).

Еще раз подчеркнем, что эти соотношения характерны для открытых океанских вод с концентрацией взвеси около 0.01 мг/л. Роль взвеси неуклонно возрастает в поверхностных водах (средняя мутность 0.1—0.2 мг/л) и особенно в прибрежных водах.

Такие соотношения взвесь/раствор дали основание А.П. Лисицыну [1994] назвать океанские воды «царством растворенных форм элементов».

СРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ И ВЗВЕСИ В РЕЧНОМ СТОКЕ И ОКЕАНЕ

Сопоставим концентрации растворенных элементов в глобальном речном стоке и океанских водах (рис. 7). Ясно видно, что все элементы разбиваются на две большие группы. К группе элементов, концентрации которых выше в океанской воде, относятся все макроионы, редкие щелочные и щелочно-земельные элементы, галогены, некоторые анионогенные элементы (Ba, As, Mo, Se) и рассеянные металлы (Sb, Cd, V, Be, Nb). Биогенные элементы (Si, P, N) в общей растворенной форме в целом сопоставимы в реках и океане. Однако большинство элементов, в том числе тяжелые металлы, элементы-гидролизаты, включая РЗЭ, благородные и некоторые анионогенные элементы (Ge, W), имеют более высокие концентрации в речной воде. Особо выделяются Fe и Mn, разница в концентрациях которых в реках и океане очень велика — более чем в 2000 раз.

В работе [Корж, 1991] было показано, что через отношения элементов в речной и океанской воде раскрывается характер распределения элементов в океане:

консервативный — $C_{\text{океан}} > C_{\text{реки}}$,

биогенный — $C_{\text{океан}} \approx C_{\text{реки}}$,

литогенный — $C_{\text{океан}} \ll C_{\text{реки}}$.

Сравним теперь элементный состав взвесей рек и океана (рис. 8). Можно снова выделить три группы элементов: группа I — элементы, для которых отношение река/океан от 2 до 19 — это Sr, Ag, Cd, Tl, Zn, Pb; группа II — элементы с отношением, близким к 1 (от 0.5 до 2.0), — Li, P, Cu, K, Ni, Sb, Rb, Cr; наконец, группа III — в нее входят элементы, заметно обогащающие речные взвеси относительно океанских, — Ba, Lu, Cs, Y, V, Co, Mn, Fe, Hf, Si, Zr, Ga, Sc, Eu, Al, La, Ce, Ti.

К элементам группы I относятся наиболее геохимически подвижные (кроме Pb) и тяготеющие к накоплению органическим веществом, тогда как для большинства элементов группы III, напротив, ОВ является разбавителем — это элементы-гидролизаты, включая РЗЭ, литогенные элементы, Fe, Mn и некоторые связанные с ними элементы. Небольшое число элементов группы II занимает промежуточное положение между группами I и III. Следует подчеркнуть, что для некоторых элементов средние содержания в океанской взвеси достаточно условны.

Таблица 7. Относительная доля взвешенной формы элементов (%) от суммы взвесь + раствор в океанской воде

$\frac{Me_{\text{взв.}}}{Me_{\text{взв.}} + Me_{\text{раств.}}}$	Элемент
<0.1	Na, K, Mg, Si, P, Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Sb, U, V, Y
0.1—1.0	Cd, Ga, Cu, Ni, Mo, Zr, легкие РЗЭ
1.0—10.0	Co, Zn, Ag, Mn, Ti, Sc, тяжелые РЗЭ
>10.0	Fe, Al, Pb

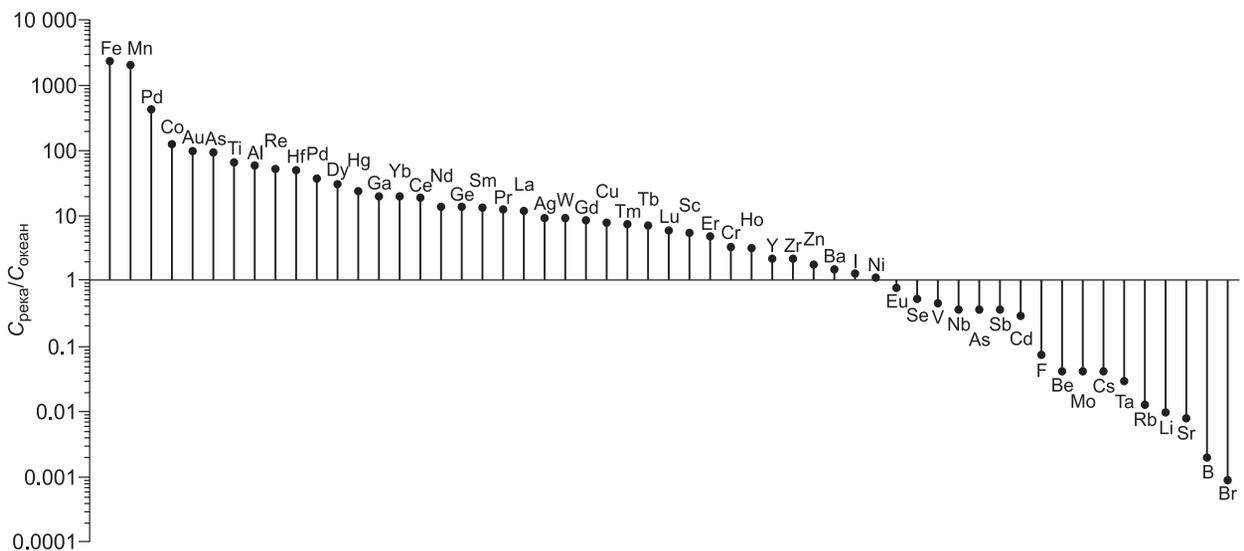


Рис. 7. Сравнение концентраций растворенных микроэлементов в речной и океанской воде [Гордеев, 2012].

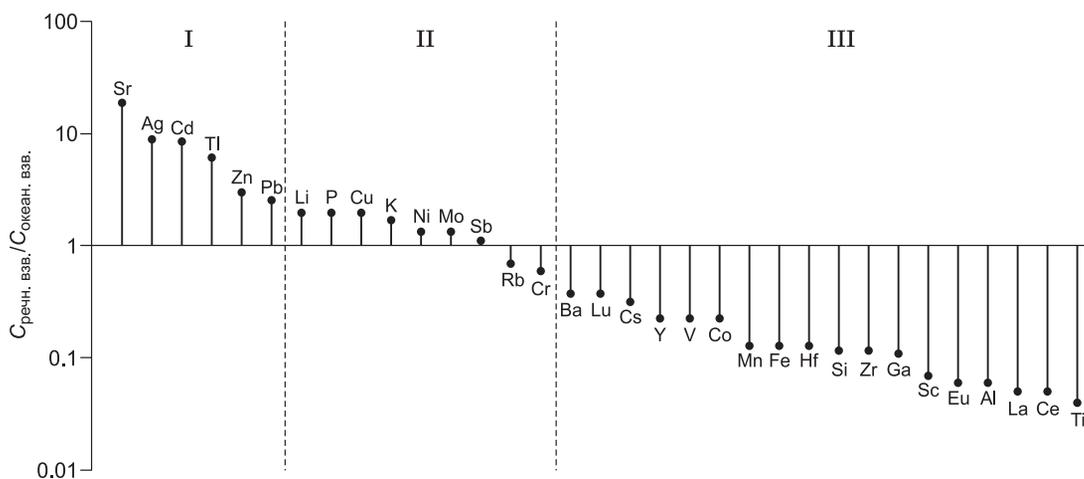


Рис. 8. Сравнение содержаний химических элементов в речной и океанской взвеси.

I—III — группы элементов.

Это относится, как уже отмечалось, к кремнию (скорее всего, его содержание (3 %) занижено), содержание Pb, напротив, представляется завышенным (из-за трудностей аналитического порядка). Однако общий тренд, связанный с резким обогащением океанской взвеси ОВ по сравнению с речной взвесью, представляется вполне ожидаемым.

ПОТЕРИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ РЕКА—МОРЕ

Изучению зоны смешения речных и морских вод авторы статьи посвятили более 40 лет. Основные итоги этих исследований были подведены в монографии В.В. Гордеева [2012]. Было убедительно показано, что переходная от континента к океану зона река—море представляет собой эффективную ловушку глобального масштаба, захватывающую речной растворенный и взвешенный материал и многие химические элементы в его составе (эта переходная зона была названа А.П. Лисицыным [1994] «маргинальным фильтром океана» (МФ)).

Потери элементов — это численное выражение эффективности работы МФ, интегральный итог всех основных физических, химических и биологических процессов в этой зоне. В табл. 8 представлены оценки потерь элементов в растворенной и взвешенной форме, валовый сток этих элементов (без учета потерь) и так называемый чистый сток (с учетом потерь) элементов, реально достигающий открытых частей океана. Эти оценки относятся к собственно зонам смешения речных и морских вод и, как правило, не распространяются на океанские воды в области внешнего шельфа и континентального склона.

В общем виде можно говорить, что для взвешенных форм элементов наиболее важен физический процесс механической дифференциации и осаждения на дно (такие процессы, как коагуляция тонких

Таблица 8. Потери элементов в геохимической барьерной зоне река—море и чистый сток в океан

Элемент	Потери на границе река—море, %		Валовый сток (без учета потерь), 10 ³ т/год			Чистый сток (с учетом потерь), 10 ³ т/год			Доля взвеси от суммы в чистом стоке, %	Доля чистого стока от валового, %
	в растворе	во взвеси	в растворе	во взвеси	в сумме	в растворе	во взвеси	в сумме		
Na	0	90	222000	152000	374000	222000	15200	237200	6.4	63.4
K	0	90	68000	400000	468000	68000	40000	108000	37.0	23.0
Ca	0	90	480000	484000	964000	480000	48400	528400	9.1	54.8
Mg	0	90	121000	268000	389000	121000	26800	147800	18.1	40.0
C _{орг.}	3	90	205000	372000	577000	199000	37200	236200	15.7	40.1
Si	5	90	165000	4760000	4925000	156750	476000	632750	75.2	12.8
Al	30	90	1300	1600000	16013000	910	160000	160910	99.4	10.0
Fe	80	90	2660	950000	952660	1415	95000	96415	98.5	10.1
Mn	20	60	400	20500	20900	320	82000	8520	96.2	40.7
Cu	5	80	60.5	840	900	57.5	168	225.5	74.6	25.0
Zn	5	80	24.2	2400	2424	23	480	503	95.4	20.8
Ni	0	90	20.1	930	950	20.1	93	113	82.3	11.9
Pb	25	90	3.2	460	463	2.4	46	48.4	95.2	10.5
Co*	50	90	6.0	350	356	3.0	35	38	92.0	10.7
Cd*	+500	—	0.81	9.3	10.1	4.05	—	—	—	—
Ba	+	—	930	9300	10230	—	—	—	—	—
U	10	90	14.9	45	60	11.9	4.5	16.4	27.4	27.3
Li	0	90	74	650	724	74	65	139	46.7	19.2
Rb	0	90	65.7	1400	1466	65.7	140	205.7	68.0	14.0
Cs	0	90	0.44	97	97.5	0.44	9.7	10.14	95.7	10.4
Mo	0	90	17	33	50	17	3.3	20.3	16.2	40.6
V	0	90	28.6	2200	2229	28.6	220	248.6	88.5	11.1
Sr	0	90	2400	2800	5200	2400	280	2680	10.5	51.5
B	0	90	410	1100	1510	410	110	520	21.1	34.4
F	0	90	4030	13000	17030	4030	1300	5330	24.4	31.3
La**	80	90	2.0	590	592	0.4	59	59.4	99.3	10.0
Ce	80	90	3.2	1300	1303	0.64	130	130.6	99.5	10.0
Nd	80	90	1.6	540	542	0.32	54	54.3	99.4	10.0
Sm	80	90	0.32	110	110.3	0.064	11	11.07	99.4	10.0
Eu	70	90	0.04	26	26	0.012	2.6	2.61	99.6	10.0
Gd	70	90	0.32	100	100.3	0.096	10	10.1	99.0	10.0
Dy	70	90	1.2	84	85.2	0.36	8.4	8.76	95.0	10.3
Er	60	90	0.16	48	48.2	0.064	4.8	4.86	98.8	10.1
Yb	60	90	0.68	46	46.7	0.27	4.6	4.87	94.4	10.4
Lu	60	90	0.04	7.4	7.44	0.016	0.74	0.756	97.9	10.2

Примечание. Знак плюс обозначает рост элемента.

* Потери Co²⁺ и добавление Cd²⁺, по данным [Martin, Windom, 1991].

** Все редкоземельные элементы, по данным [Sholkovitz, 1995].

взвесей, сорбция–десорбция и др., имеют в целом подчиненное значение). Для растворенных форм определяющим является процесс флокуляции, т.е. образования аморфных железоорганических флокулов, адсорбция и соосаждение в их составе микроэлементов. Этот вывод подтверждается тем фактом, что потери растворенных металлов в целом соответствуют величинам констант стабильности (сродства) комплексов металлов с гуминовыми и фульвокислотами и способности к сорбции на частицах гидроксида железа.

Учет потерь элементов в зоне МФ (см. табл. 8) показывает, что получаемый при этом чистый сток всех без исключения элементов оказывается ниже общего (валового) речного стока. Для разных элементов это снижение разное (%):

Na, Ca, Sr	< 50,
K, Mg, C _{опр.} , Mn, Cu, Zn, U, Mo, B, F	50—80,
Al, Si, PЗЭ, Ni, Pb, Co, V, Li, Rb, Cs	80—90.

Игнорирование столь значительных потерь многих элементов в системе река—море приводит к серьезным ошибкам в различных балансовых расчетах в океане (при оценке времени пребывания элементов в океане, определении модулей аккумуляции элементов на океанском дне, построении геохимических седиментационных моделей и т.д.). Подробнее данный вопрос рассматривается в уже упоминавшихся работах [Гордеев, 2009, 2012].

О РОЛИ ЭНДОГЕННОГО ИСТОЧНИКА ПОСТУПЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОКЕАНСКУЮ ВОДУ

В конце 70-х годов прошлого века на океанском дне в области Тихоокеанского срединного хребта были открыты высокотемпературные гидротермальные источники. Выбрасываемые ими в придонные океанские воды рудоносные растворы оказались резко обогащенными относительно океанских вод целым рядом металлов, в первую очередь Fe, Mn, Cu, Zn, Pb и др. В последующие годы были открыты гидротермальные истечения также в Атлантическом и Индийском океанах, обнаружены признаки гидротермальной активности в районе хр. Гаккеля в Северном Ледовитом океане. Возник вопрос, а насколько велики массы выбрасываемых в толщу океанов металлов гидротермального происхождения и в каком соотношении они находятся с объемами речной поставки химических элементов в океан?

Объемы и составы гидротермальных растворов исключительно разнообразны, что связано как с условиями их формирования, составом первичных растворов, так и с их трансформацией при подъеме к поверхности дна океана.

Достаточно долго появлявшиеся оценки разных авторов, скорее всего, именно в силу этих причин оказывались резко несопоставимыми, различаясь между собой на несколько порядков. В недавно опубликованной статье Ю.А. Богданова и А.Ю. Леина [2010] авторы пишут, что, на их взгляд, наиболее представительные результаты были получены в работе [Palmer, Edmond, 1989] на основании исследования баланса изотопов стронция в Мировом океане. По их данным, ежегодный высокотемпературный поток гидротермальных растворов в океан оценивается в $(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{14}$ кг/год [Edmond et al., 1979; Berner, Berner, 1987].

Располагая данными об общем ежегодном потоке высокотемпературных гидротермальных растворов в океан и средними концентрациями наиболее важных химических элементов в этих растворах, нетрудно подсчитать и ежегодный поток последних в океан. Ю.А. Богданов и А.Ю. Леин [2010] выполнили такие подсчеты и сравнили их с нашими оценками речного стока тех же элементов в океан [Гордеев, 2009]. Результаты сравнения представлены в табл. 9. Напомним, что в последнее время оценки речных выносов в океан приводятся в двух вариантах — как общий (валовый) сток растворенных и взвешенных форм элементов (т.е. то, что реки приносят за год к зоне смешения река—море), так и чистый сток (то, что не захватывается в зоне смешения река—море в результате протекающих в этой зоне процессов и достигает открытых частей океана). Авторы дополнительно включили в табл. 9 данные о валовом растворенном и суммарном (раствор + взвесь) стоке в океан. Эти результаты представляют интерес с точки зрения полного потенциала речного стока, но более корректно сравнивать гидротермальный поток с чистым речным стоком, поскольку именно эти массы химических элементов достигают центральных частей океанов.

Сравнение гидротермальных потоков элементов с валовым растворенным речным стоком показывает, что только для шести металлов гидротермальный поток превышает речной — Fe, Mn, Zn, Cu, Pb и Cd (особенно существенно, более чем в 10 раз, для Zn, Pb, Mn и Fe). Если принять во внимание валовый суммарный (растворенный + взвешенный) сток, то только для Fe и Mn потоки сопоставимы, для всех остальных преобладает (для многих элементов весьма резко) речной сток.

Таблица 9. Ежегодный поток химических элементов в океанскую воду с высокотемпературными гидротермальными растворами и с речным стоком

Элемент	Содержание в гидротермальном растворе, г/кг	Количество определений	Гидротерм. потоки (Г), г/год	Валовой речной сток, т/год		Г/Р ₁	Г/С ₁	Чистый речной сток, т/год		Отношение величин потоков	
				Раствор (Р ₁)	Сумма (С ₁)			Раствор (Р ₂)	Сумма (С ₂)	Г/Р ₂	Г/С ₂
Ca	1.25	37	1.38·10 ⁸	4.8·10 ⁸	9.64·10 ⁸	0.29	0.14	4.8·10 ⁸	5.3·10 ⁸	0.23	0.26
Fe	0.246	37	2.75·10 ⁷	2.6·10 ⁶	9.53·10 ⁸	10.6	1.3	1.4·10 ⁶	9.6·10 ⁷	20	0.3
Mn	0.0714	36	7.8·10 ⁶	4.0·10 ⁵	2.1·10 ⁷	19.5	3.7	3.2·10 ⁵	8.5·10 ⁶	25	0.9
Zn	0.0103	28	1.1·10 ⁶	2.4·10 ⁴	2.4·10 ⁶	45.8	0.46	2.3·10 ⁴	0.5·10 ⁶	47.8	2.2
Si	0.00898	34	9.9·10 ⁵	1.65·10 ⁸	4.92·10 ⁹	0.006	0.002	1.6·10 ⁶	6.3·10 ⁶	0.0062	0.0016
Ba	0.00489	6	5.4·10 ⁵	9.3·10 ⁵	1.0·10 ⁷	0.58	0.054	—	—	—	—
Cu	0.00154	27	1.6·10 ⁵	6.0·10 ⁴	9.0·10 ⁵	2.7	0.18	5.8·10 ⁴	0.2·10 ⁶	2.8	0.8
Pb	0.00872	19	9.6·10 ⁴	3.2·10 ³	4.6·10 ⁵	30	0.21	2.4·10 ³	4.8·10 ⁴	40	2
Al	0.000129	7	1.43·10 ⁴	1.3·10 ⁶	1.6·10 ⁹	0.011	0.000009	9.1·10 ⁵	1.6·10 ⁸	0.016	0.000089
Cd	0.0000369	15	4.07·10 ³	8·10 ²	1.0·10 ⁴	5.1	0.41	—	—	—	—
As	0.0000331	7	3.7·10 ³	2.5·10 ⁴	2.6·10 ⁶	0.15	0.0014	—	—	—	—
Co	0.0000245	11	2.75·10 ³	6.0·10 ³	3.6·10 ⁵	0.46	0.008	3.0·10 ³	3.8·10 ⁴	0.92	0.072
Ag	0.00000464	10	5.06·10 ²	8.0·10 ²	5.6·10 ⁴	0.64	0.009	—	—	—	—
Mo	0.00000211	4	2.32·10 ²	1.7·10 ⁴	5.0·10 ⁴	0.014	0.005	1.7·10 ⁴	2.0·10 ⁴	0.014	0.012
Sb	0.00000158	4	1.76·10 ²	2.6·10 ³	4.4·10 ⁵	0.068	0.004	—	—	—	—
Au	0.0000014	1	1.54·10 ²	8.0·10 ⁴	8.1·10 ³	1.9	0.019	—	—	—	—

Если, как отмечалось выше, учитывать часть речного стока, способную достигать открытых вод океана, то картина меняется не очень существенно — количество металлов, для которых гидротермальный подток со дна превышает речной сток, практически не изменилось, лишь только величины отношений первого потока ко второму несколько увеличились, что было вполне ожидаемо.

Многочисленные работы, включая публикации авторов и их коллег по лаборатории физико-геологических исследований ИО РАН [Металлоносные осадки..., 1979, 1987; Лисицын и др., 1990; Гидротермальные системы..., 1993; Богданов, 1997; Гурвич, 1998; Астахова, Леликов, 2013; Колесник, Колесник, 2013], отчетливо показали, что поставляемые на поверхность дна огромные массы химических элементов в преобладающей части поступают в металлоносные осадки и Fe–Mn конкреции океанов. Вопрос о том, в какой мере гидротермальные элементы остаются в водной толще и включаются в геохимические циклы в океанах, остается пока открытым.

О ГЕОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ГИДРОСФЕРЕ

В предыдущих разделах статьи были представлены существующие на сегодняшний день данные:

- 1) о среднем химическом составе речных вод и взвесей,
- 2) о среднем химическом составе океанских вод и взвесей,
- 3) о типах распределения химических элементов в толще океанских вод,
- 4) о средних потерях химических элементов в зонах смешения речных и океанских вод (зонах маргинальных фильтров), представляющих собой итоговый результат всех протекающих в этих зонах воздействующих на элементы процессов.

В этом разделе будет сделана попытка свести воедино все эти данные и представить в интегральном виде существующие между ними взаимосвязи.

Проще всего это можно сделать в виде диаграммы или графика, по оси абсцисс которого располагаются химические элементы в порядке увеличения отношений их концентраций в растворенной форме в речном стоке к соответствующим концентрациям в океанских водах, а по оси ординат потери элементов в зонах МФ рек. Данные об отношениях $C_{\text{океан.взв.}}/C_{\text{осад.пор.}}$ взяты из рис. 6, а данные о потерях элементов из табл. 8.

В результате вырисовывается очень интересная картина (рис. 9). Почти все элементы, для которых были получены оценки потерь в областях МФ (всего их 35), располагаются на графике вполне закономерным образом: все элементы консервативного типа, не имеющие реальных потерь в переходных зонах река—море, группируются в левой части графика; элементы биогенного типа, потери которых в зонах МФ обычно не превышают 10 %, а отношение $C_{\text{река}}/C_{\text{океан}}$ находится в диапазоне 1—15, располагаются в средней части графика; и, наконец, элементы литогенного типа с большими потерями в зонах МФ и явным превосходством концентраций в речном стоке занимают правую часть графика.

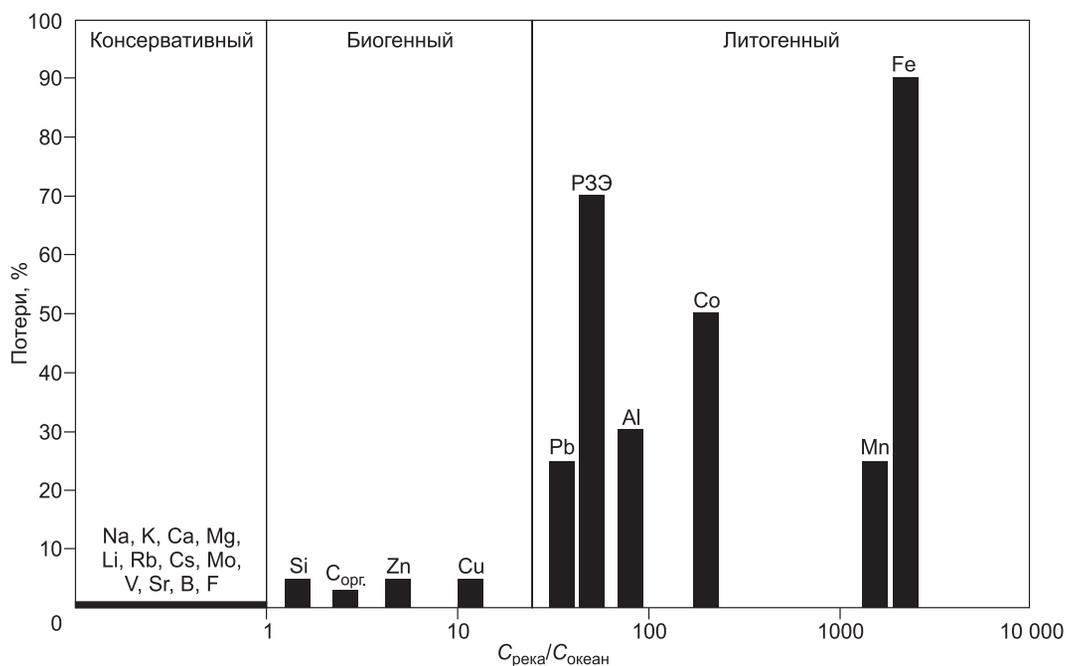


Рис. 9. Взаимосвязь между концентрациями элементов в речной и океанской воде, их потерями в зоне смещения река—море и типами их распределения в толще океанских вод, по [Гордеев, 2012] с изменениями.

Необходимо упомянуть о некоторых исключениях из общего правила. Так, потери урана, относящегося к элементам консервативного типа, должны отсутствовать. Однако в работе [Windom et al., 2000] показано, что в ряде эстуариев рек восточного побережья США (Саванна, Огихи и др.) имеет место удаление $U_{\text{раств.}}$ из воды в результате анаэробных процессов. Авторы, опираясь на данные по р. Саванна, попытались оценить глобальную значимость соленых маршей в качестве осадителей урана. Допуская, что все соленые марши общей площадью $3.8 \cdot 10^5 \text{ км}^2$ действуют как осадители урана с той же эффективностью, что и р. Саванна, они получили величину, примерно равную половине всего стока $U_{\text{раств.}}$. Нам представляется, что эта оценка очень завышена. По данным тех же авторов и многих других [Borole et al., 1977; Martin et al., 1978; и др.], в явном большинстве исследованных рек, включая Анадырь, Меклонг, Заир, Годавари и Маханади, Жиронду и др., поведение урана было консервативным. Наша оценка потерь урана с учетом данных по соленым маршам Х. Уиндома с соавторами [Windom et al., 2000] составляет 10 % (возможно, она завышена).

Из элементов биогенного типа распределения выделяются Cd и Ba, для которых характерна десорбция со взвеси при смешении речных и морских вод, что приводит не к потерям, а, напротив, к увеличению стока, для Cd очень значительно, до 5 и более раз, по оценкам [Martin, Windom, 1991]. Наши подсчеты показали, для того чтобы общий чистый сток кадмия (растворенный + взвешенный) стал больше исходного валового речного стока, необходимо, чтобы потери взвешенного кадмия не превышали 35 %. Это маловероятно, поскольку, как было показано [Гордеев, 2009, 2012], практически все элементы во взвеси имеют потери, сопоставимые с потерями самой взвеси (т.е. 90—95 %). Поэтому и для кадмия, и, вероятно, бария итоговый чистый сток в океан также ниже валового, как и для всех других элементов.

Очень трудно оценить потери растворенных неорганических форм таких биогенных элементов, как азот и фосфор, из-за их сложного поведения в зоне МФ. Однако с большой долей уверенности, судя по данным многочисленных исследований, можно предполагать, что эти элементы займут свое место на диаграмме рядом с биогенными $C_{\text{орг}}$ и Si и другими элементами биогенного типа — Cu, Zn и др.

К числу последних относится и Ni. Однако, основываясь на большинстве имеющихся данных по поведению этого металла в эстуариях, мы оценили его потери близкими к нулю. Вполне возможно, что это заниженная оценка, и Ni, вероятно, должен располагаться рядом с Cu и Zn.

Наибольшие потери имеют место для Fe и PЗЭ, хотя для редкоземельных элементов отношение $C_{\text{река}}/C_{\text{океан}}$ (для разных металлов от 14 до 71) намного ниже, чем для Fe (2350).

Итак, за единичными исключениями, которые, как принято считать, лишь подтверждают главную закономерность, ясно видно, что между такими фундаментальными параметрами пресноводной и морской и в целом единой гидросферы, как средние концентрации всех химических элементов в речной и океанской воде, типы распределения элементов в толще океанских вод и потери элементов в переходных зонах река—море, существуют тесные геохимические взаимосвязи. Их невозможно считать случайными, поскольку все эти данные были получены совершенно независимо друг от друга и основаны на большом количестве определений высокого качества. Это прямо указывает на то, что вся совокупность химических элементов в их взаимодействии реально представляет собой геохимическую систему элементов в единой гидросфере Земли.

Понятно, что здесь только затронуты основные закономерности этой системы и данная проблема, несомненно, требует более глубокой разработки.

Работа выполнена при поддержке программы 23 фундаментальных исследований Президиума РАН (проект «Трансевропейский меридиональный морской эколого-геохимический разрез»), РФФИ (гранты 11-05-00456, 11-05-00087, 12-05-91055), ОНЗ РАН (проект «Микро- и наночастицы в Мировом океане») и гранта поддержки ведущих научных школ НШ-618.2012.5.

ЛИТЕРАТУРА

Астахова Н.В., Леликов Е.П. Особенности железомарганцевого рудообразования на подводном хребте Витязя (Тихоокеанский склон Курильской островной дуги) // Геология и геофизика, 2013, 54 (5), с. 676—686.

Богданов Ю.А. Гидротермальные рудопроявления рифтов Срединно-Атлантического хребта. М., Научный мир, 1997, 167 с.

Богданов Ю.А., Леин А.Ю. Гидротермальная активность и ее роль в геохимии океана // Физические, геологические и биологические исследования океанов и морей. М., Научный мир, 2010, с. 357—370.

Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия, 1962, № 7, с. 555—571.

Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М., Наука, 1967, 215 с.

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.

Гидротермальные системы и осадочные формации срединно-океанических хребтов Атлантики / Ред. А.П. Лисицын. М., Наука, 1993, 256 с.

Гордеев В.В. Микроэлементы во взвеси и воде центральной и юго-восточной частей Тихого океана: Автореф. дис. ... к.г.н. М., ИО АН СССР, 1974, 25 с.

Гордеев В.В. Новая оценка поверхностного стока растворенных и взвешенных веществ в океан // Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 5, с. 1227—1230.

Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М., Наука, 1983, 152 с.

Гордеев В.В. Реки Российской Арктики: потоки осадочного материала с континента в океан // Новые идеи в океанологии. Т. 2. М., Наука, 2004, с. 113—167.

Гордеев В.В. Система река—море и ее роль в геохимии океана: Автореф. дис. д.г.-м.н. М., ИО РАН, 2009, 36 с.

Гордеев В.В. Геохимия системы река—море. М., ИП Матушкина И.И., 2012, с. 452.

Гордеев В.В., Лисицын А.П. Средний химический состав взвесей рек мира и питание океанов речным осадочным материалом // Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 1, с. 225—228.

Гордеев В.В., Атнашев В.Б. Растворенный марганец в воде северо-восточной части Атлантического океана // Океанология, 1990, т. 30, № 1, с. 78—85.

Гордеев В.В., Митропольский А.Ю., Туркина О.В. Формы металлов во взвеси Ганга-Брахмапутры // Геохимия, 1983, № 10, с. 1461—1467.

Гордеев В.В., Егоров А.С., Лисицын А.П., Летохов В.С., Пахомов Д.Ю., Гулевич В.М. Растворенное золото в поверхностных водах Северо-Восточной Атлантики // Геохимия, 1997, № 11, с. 1139—1148.

Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия, 2003, № 7, с. 785—792.

Гурвич Е.Г. Металлоносные осадки Мирового океана. М., Научный мир, 1998, 340 с.

Емельянов Е.М. Формирование химического состава взвеси бассейна Атлантического океана (по данным изучения Fe, Al, Ti и Mn) // Геохимия, 1977, № 4, с. 565—577.

- Колесник О.Н., Колесник А.Н.** Особенности химического и минерального состава железо-марганцевых конкреций Чукотского моря // Геология и геофизика, 2013, 54 (7), с. 853—866.
- Коновалов Г.С., Иванова А.И., Колесникова Т.Х.** Рассеянные и редкие элементы, растворенные в воде и содержащиеся во взвешенных веществах главнейших рек СССР // Геохимия осадочных пород и руд. М., Наука, 1968, с. 72—87.
- Конторович А.Э.** Формы миграции элементов в реках гумидной зоны (по материалам Западной Сибири и других районов) // Геохимия осадочных пород и руд. М., Наука, 1968, с. 88—102.
- Корж В.Д.** Геохимия элементного состава гидросферы. М., Наука, 1991, 244 с.
- Кравцов В.А., Гордеев В.В., Пашкина В.И.** Растворимые формы тяжелых металлов в водах Карского моря // Океанология, 1994, т. 34, № 5, с. 673—680.
- Лисицын А.П.** Осадкообразование в океанах. М., Наука, 1974, 438 с.
- Лисицын А.П.** Маргинальный фильтр океанов // Океанология, 1994, т. 34, № 5, с. 735—743.
- Лисицын А.П.** Литология литосферных плит // Геология и геофизика, 2001а, т. 42 (4), с. 522—559.
- Лисицын А.П.** Потоки вещества и энергии во внешних и внутренних сферах Земли // Глобальные изменения природной среды-2001 / Под ред. Н.Л. Добрецова, В.И. Коваленко. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001б, с. 163—249.
- Лисицын А.П.** Новые возможности четырехмерной океанологии и мониторинга второго поколения — опыт двухлетних исследований на Белом море // Актуальные проблемы океанологии / Ред. Н.П. Лаверов. М., Наука, 2003, с. 501—534.
- Лисицын А.П.** Потоки осадочного вещества, природные фильтры и осадочные системы «живого океана» // Геология и геофизика, 2004а, т. 45 (1), с. 15—48.
- Лисицын А.П.** Геология Мирового океана в третьем тысячелетии — новые подходы, достижения и перспективы // Новые идеи в океанологии. Т. 2. М., Наука, 2004б, с. 7—66.
- Лисицын А.П.** Новый тип седиментогенеза в Арктике — ледовый морской, новые подходы к исследованию процессов // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (1), с. 18—60.
- Лисицын А.П.** Рассеянное осадочное вещество в геосферах Земли и в системе Белого моря // Система Белого моря. Т. 2. Водная толща и взаимодействующие с ней атмосфера, криосфера, речной сток и биосфера / Под ред. А.П. Лисицына, И.А. Немировской. М., Научный мир, 2012, с. 19—47.
- Лисицын А.П., Гордеев В.В.** О химическом составе взвеси и воды морей и океанов // Литология и полезные ископаемые, 1974, № 3, с. 38—57.
- Лисицын А.П., Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г.** Гидротермальные образования рифтовых зон океана. М., Наука, 1990, 256 с.
- Металлоносные осадки** юго-восточной части Тихого океана / Ред. В.И. Смирнов. М., Наука, 1979, 280 с.
- Металлоносные осадки** Индийского океана / Под ред. А.П. Лисицына, Е.Г. Гурвич. М., Наука, 1987, 168 с.
- Монин А.С., Гордеев В.В.** Амазония. М., Наука, 1988, 214 с.
- Морозов Н.П., Батулин Г.Н., Гордеев В.В., Гурвич Е.Г.** О составе взвесей и осадков устьевых районов Северной Двины, Мезени, Печоры и Оби // Гидрохимические материалы, 1974, т. 60, с. 60—73.
- Перельман А.И.** Ряды миграции химических элементов в коре выветривания // Докл. АН СССР, 1955, т. 103, № 4, с. 669—672.
- Полынов Б.Б.** Типы коры выветривания и их распределение в зависимости от геоморфологических условий среды // Докл. АН СССР, 1933, № 3, с. 137—140.
- Романкевич Е.А.** Геохимия органического вещества в океане. М., Наука, 1977, 256 с.
- Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А.** Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. М., Наука, 1990, 181 с.
- Савенко В.С.** О подвижности химических элементов в зоне гипергенеза // Докл. АН СССР, 1981, т. 263, № 3, с. 714—716.
- Савенко В.С.** Химический состав взвешенных наносов рек мира. М., ГЕОС, 2006, 174 с.
- Страхов Н.М.** Основы теории литогенеза. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1960, 212 с.
- Чудаева В.А., Гордеев В.В., Фомина Л.С.** Фазовое состояние элементов во взвешях некоторых рек бассейна Японского моря // Геохимия, 1982, № 4, с. 585—596.
- Berner E.K., Berner R.A.** The global water cycle: geochemistry and environment. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1987, 397 p.

- Borole V., Krishnaswami S., Somayajulu B.I.K.** Investigations of dissolved U, Si and of particulate trace elements in estuaries // *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 1977, v. 5, № 6, p. 743—754.
- Bostrom K., Joensuu O., Brohm J.** Plankton: its chemical composition and its significance as a source of pelagic sediments // *Chem. Geol.*, 1974, v. 14, № 4, p. 255—271.
- Bowen H.J.M.** Environmental chemistry of elements. London, Academic Press, 1979, 333 p.
- Boyle E.A., Collier R., Dengler A.T., Edmond J.M., Ng A.C., Stallard R.F.** On the chemical mass balance in estuaries // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1974, v. 38, № 11, p. 1719—1728.
- Bruland K.W.** Trace elements in sea-water // *Chemical oceanography*. London, Academic. Press, 1983, p. 157—220.
- Bruland K.W., Franks R.P.** Mn, Ni, Cu, Zn and Cd in the western North Atlantic // *Trace metals in sea water* / Eds. C.S. Wong, K.W. Bruland, J.D. Burton, E.D. Goldberg. London, Plenum Press, 1983, p. 395—414.
- Bruland K.W., Lohan M.C.** Controls of trace metals in sea water // *The oceans and marine geochemistry*. V. 6. Treatise of geochemistry / Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. Amsterdam, Elsevier, 2004, p. 23—47.
- Buffle J., Van Leeuwen H.P.** Environmental particles. IUPAC, Environmental Analytical and Physical Chemistry Series. London, Lewis Publ., 1992, Vol. 1, 554 p.
- Chester R., Stoner J.H.** Trace elements in total particulate material from surface sea water // *Nature*, 1975, v. 255, p. 50—51.
- Chester R., Griffiths A., Stoner J.H.** Minor metal content of surface seawater particulates and organic — rich shelf sediments // *Nature*, 1978, v. 275, p. 308—309.
- Dai M., Martin J.-M.** First data on trace metal level and behavior at two major Arctic river-estuarine systems (Ob and Yenisey) and in the adjacent Kara Sea // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1995, v. 131, p. 127—141.
- Dai M., Martin J.-M., Cauwet G.** The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhone delta (France) // *Mar. Chem.*, 1995, v. 51, p. 159—175.
- Edmond J.V., Measures C.J., Magnum B., Grant B., Sclater F.R., Collier R., Hudson A.** On the formation of metal-rich deposits at ridge crests // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1979, v. 46, p. 19—30.
- Falkner K.K., Edmond J.M.** Determination of dissolved gold in oceanic water by the ICP-MS with concentration on resin AG-1×2 // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1990, v. 98, p. 208—224.
- Frei M., Bielert U., Heinrichs H.** Effect of pH, alkalinity and bedrock chemistry on metal concentrations of springs in an acidified catchment (Ecker dam, Harz Mountains, FRG) // *Chem. Geol.*, 1998, v. 170, p. 221—242.
- Gaillardet J., Viers J., Dupre B.** Trace elements in river water. Ch. 5.09 // *Treatise on geochemistry* / Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. V. 5. Amsterdam, Elsevier, 2004, p. 225—272.
- Goldberg E.D.** Heavy metal analysis in the marine environment—approaches to quality control // *Mar. Chem.*, 1987, v. 28, p. 117—124.
- Gordeev V.V., Vlasova I.E., Rachold V.** Geochemical behavior of major and trace elements in suspended particulate material of the Irtysh river, the main tributary of the Ob river, Siberia // *Appl. Geochem.*, 2004, v. 19, p. 593—610.
- Gordeev V.V., Beeskow B., Rachold V.** Geochemistry of the Ob and Yenisey Estuaries: a comparative study. Reports on Polar and Marine Research (Berichte zur Polar- und Meeresforschung). Germany, AWI-Bremerhaven, 2007, v. 565, 235 p.
- Helmerts E.** Trace metals in suspended particulate matter of Atlantic Ocean surface water (40°N to 20°S) // *Mar. Chem.*, 1996, v. 53, p. 51—67.
- Kennedy V.C., Zellweger F.W., Jones B.F.** Filter pore-size effects on the analysis of Al, Fe, Mn, Ti in water // *Water Resour. Res.*, 1974, v. 10, № 4, p. 785—790.
- Koide M., Hodge V., Goldberg E.D., Bertine K.K.** Gold in seawater: a conservative view // *Appl. Geochem.*, 1988, v. 3, p. 237—241.
- Martin J.-M., Meybeck M.** Elemental mass-balance of material carried by major world rivers // *Mar. Chem.*, 1979, v. 7, p. 173—206.
- Martin J.-M., Whitefield M.** The significance of the river input of chemical elements to the ocean // *Trace metals in seawater* / Eds. C.S. Wong, K.W. Bruland, J.D. Burton, E.D. Goldberg. London, Plenum Press, 1983, v. 4, p. 265—296.
- Martin G.-M., Gordeev V.V.** River input to ocean systems: a reassessment // *Estuarine processes: an application to the Tagus Estuary*. Proc. UNESCO/IOC/CAN. Workshop. Paris, UNESCO, 1986, p. 203—240.
- Martin J.-M., Windom H.** Present and future role of ocean margins in regulating marine biogeochemical cycles of trace elements // *Ocean margin processes in global change* / Eds. R.F.C. Mantoura, J.-M. Martin, R. Wollast. Chichester et al., Wiley and Sons, 1991, p. 45—67.

- Martin J.-M., Hogdahl O., Phillipot J.C.** Rare earth element supply to the ocean // *J. Geophys. Res.*, 1978, v. 81, p. 3119—3124.
- Martin J.-M., Guan D.M., Elbaz-Poulishet F., Thomas A.J., Gordeev V.V.** Preliminary assessment of the distribution of some trace elements (As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn) in a pristine aquatic environment: the Lena river delta (Russia) // *Mar. Chem.*, 1993, v. 43, № 1—4, p. 185—200.
- Measures C.I., Edmond J.M., Jickells T.D.** Aluminum in the northwest Atlantic // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, v. 50, p. 1423—1429.
- Meybeck M.** Pathways of major elements from land to ocean through rivers // *River input to the ocean system* / Eds. J.-M. Martin, J.D. Burton, D. Eisma. Rome, UNESCO-UNEP-SCOR workshop, 1981, p. 18—30.
- Meybeck M.** Carbon, nitrogen, phosphorus transport by world rivers // *Amer. J. Sci.*, 1982, v. 282, p. 402—450.
- Meybeck M.** C, N, P and S in rivers: from sources to global input // *Interactions of C, N, P and S. Biogeochemical cycles and global change* / Eds. R. Wollast, F.T. Mackenzie, L. Chou. Berlin, Springer-Verlag, 1993, p. 163—193.
- Orians K.J., Bruland K.W.** Dissolved Al in the central Pacific // *Nature*, 1986, v. 316, p. 427—429.
- Palmer M.R., Edmond J.M.** Cesium and rubidium in submarine hydrothermal fluids: evidence from Sr:Ca and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1989, v. 95, № 1, p. 8—14.
- Pokrovsky O., Viers J., Shirokova L.S., Shevchenko V.P., Filipov A.S., Dupre B.** Dissolved, suspended and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in the Severnaya Dvina River and its tributaries // *Chem. Geol.*, 2010, v. 273, p. 136—149.
- Sherell R.M., Boyle E.A.** The trace metal composition of suspended particles in the oceanic water column near Bermuda // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1992, v. 111, p. 155—174.
- Sholkovitz E.R.** The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // *Aquat. Geochem.*, 1995, v. 1, p. 1—34.
- Thurman E.M.** Organic geochemistry of natural waters. Nijhoff and Junk Publ., Dordrecht, 1985, 497 p.
- Viers J., Dupre B., Gaillardet J.** Chemical composition of suspended sediments in world rivers: new insight from a new data base // *Sci. Total Environ.*, 2008, v. 407, p. 853—868.
- Windom H.L., Smith R., Niencheski F., Alexander C.** Uranium in rivers and estuaries of globally diverse, smaller watersheds // *Mar. Chem.*, 2000, v. 68, p. 307—321.

*Поступила в редакцию
15 июля 2013 г.*