

ГЕОХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СОВРЕМЕННЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ АМУРСКОГО ЗАЛИВА (*Японское море*)

К.И. Аксентов, В.В. Саттарова

*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
690041, Владивосток, ул. Балтийская, 43, Россия*

Изучено распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в донных отложениях Амурского залива, накопившихся за последние 100 лет. Установлены уровни содержаний РЗЭ. Нормализованные по северо-американскому сланцу содержания РЗЭ показывают наличие отрицательной цериевой аномалии и преобладание легких и средних лантаноидов. На поступление и накопление РЗЭ в донных осадках основное влияние оказывают природные источники. Зависимость от антропогенных факторов минимальна.

Редкоземельные элементы, донные осадки, Амурский залив, Японское море.

GEOCHEMISTRY OF RARE-EARTH ELEMENTS IN THE RECENT BOTTOM SEDIMENTS OF AMUR BAY (*Japan/East Sea*)

K.I. Aksentov and V.V. Sattarova

The distribution of REE in the bottom sediments of Amur Bay accumulated over the last 100 years was studied, and the REE contents were evaluated. The REE contents normalized to North American Shale Composite (NASC) show a negative Ce anomaly and a predominance of LREE and MREE. The inflow and accumulation of REE in the bottom sediments are influenced mainly by natural sources, whereas their dependence on anthropogenic factors is minimal.

Rare-earth elements, bottom sediments, Amur Bay, Japan/East Sea

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается повышенное внимание к редкоземельным элементам (РЗЭ) в геохимических исследованиях. Своеобразие РЗЭ состоит в том, что близость их химических свойств определяет совершенно одинаковое поведение в природных процессах. Более близкое поведение свойственно лишь изотопам одного элемента. Слабое изменение составов РЗЭ в природных процессах позволяет им сохранять составы РЗЭ источников вещества. Распределение редкоземельных элементов в природных объектах отражает определенные условия формирования, благодаря чему их состав является одним из индикаторов генезиса пород и руд [Piper, 1974; Elderfield, 1988; Тейлор, Мак-Леннан, 1988; Астахова, Саттарова, 2012]. Относясь к группе Fe, лантаноиды в рудах могут дать информацию о генезисе оксигидроксидов Fe. При этом многие геологические объекты характеризуются относительно стабильным составом РЗЭ в широком пространственном и временном диапазоне, что позволяет использовать этот состав в качестве геохимического эталона. Наряду с их природным поступлением в окружающую среду увеличивается приток РЗЭ с промышленными выбросами [Olmez, Gordon, 1985; Olmez et al., 1991; Chiarenzelli et al., 2001]. Следовательно, РЗЭ могут также использоваться в качестве индикатора антропогенного загрязнения акватории.

Амурский залив представляет собой северо-западную часть зал. Петра Великого. С запада он ограничен материком, а с востока — гористым п-овом Муравьев-Амурский и островами Русский, Попова, Рейнеке, Рикорда, являющимися своеобразным продолжением этого полуострова в юго-восточном направлении. Первые данные о химическом составе донных отложений Амурского залива относятся к началу 1970-х годов и были получены в рамках изучения геологии Тихого океана [Макаров, Рассоленко, 1979]. В дальнейшем проводились детальные геохимические исследования в 1980—1990 гг., связанные с антропогенным загрязнением акватории [Аникиев и др., 1993; Tkalin et al., 1996], продолжающиеся в настоящее время [Ковековдова, Симоконь, 2004; Шулькин, 2004; Наумов, 2006; Аксентов, Астахов, 2009; Калинчук и др., 2010]. Методами математической статистики были выделены три типа микроэлементного состава донных осадков: геохимический фон, геохимическая аномалия и геохимический ореол рассеяния [Аникиев и др., 2000]. Для Амурского залива, согласно этим исследованиям, толь-

ко его южная часть отнесена к геохимическому фону, а большинство его акваторий — к геохимической аномалии. Также было выявлено, что основными загрязнителями являются элементы халькофильной группы (Zn, Pb, Cd, Cu, Ag, Hg), а распределение литофильных элементов определяется главным образом природными процессами [Аникиев и др., 1993; Ковековдова, Симоконь, 2004; Шулькин, 2004; Наумов, 2006; Аксентов, Астахов, 2009]. На основании проведенных исследований установлено, что главным антропогенным источником для рассматриваемой акватории является г. Владивосток (бытовые и промышленные сбросы и плоскостной смыв с территории). К источнику с преобладанием природных факторов можно отнести сток р. Раздольная. Тем самым геохимическая спецификация современных донных отложений Амурского залива контролируется преимущественно антропогенным загрязнением с наложением природных процессов, протекающих в эстуарии р. Раздольная и морской акватории, основными из которых являются седиментация и литодинамика.

Несмотря на хорошую геохимическую изученность донных отложений Амурского залива, данные по редкоземельным элементам весьма ограничены и относятся лишь к северной части Амурского залива [Аникиев и др., 1996; Состояние..., 2005]. Вследствие этого нами была поставлена цель выявить особенности распределения РЗЭ в донных отложениях Амурского залива с различной геохимической обстановкой, накопленных за период промышленного развития региона.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Донные осадки были отобраны с борта маломерного судна грунтовой трубкой ГОИН-1.5 в период с 2005 по 2012 г. в местах с различной антропогенной нагрузкой (рис. 1). По гранулометрическому составу донные отложения относятся к пелитовым и пелит-алевритовым типам. На поверхности расположен наилок оливково-светло-коричневого цвета, ниже по разрезу — осадок черный либо черный с серым, слоисто-пятнистой текстуры и далее переходит в серый и серо-зеленый. В керне М06-34 из бух. Золотой Рог в интервале 0—33 см обнаружены кусочки древесины и шлака, а также пустоты, образование которых, возможно, связано с выходами газов. Ниже по разрезу осадок серого цвета с обломками ракуши.

Для литохимического анализа отобранные пробы высушивались в сушильном шкафу при температуре 30—50 °С до воздушно-сухого состояния.

Содержание общего органического углерода было определено на анализаторе ТОС-VCPN с приставкой для сжигания твердых проб SSM-5000A (SHIMADZU, Япония). Относительное стандартное отклонение общего углерода составило 1.5 %, неорганического углерода — 2.0 %.

Определения ртути были выполнены на современном ртутном аналитическом комплексе, в состав которого входят атомно-абсорбционный спектрометр РА-915+ и пиролизная приставка ПИРО-915+ для термической деструкции пробы (ООО «Люмэкс», Россия).

Общий химический анализ выполнялся в Центре коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН. Основные элементы определялись методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500Duo (Thermo Electron Corporation, США) с добавлением внутреннего стандарта раствора кадмия (концентрация 10^{-4} %). Микроэлементы — методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 с (Agilent Technologies, США) с использованием в качестве внутреннего стандарта ^{115}In при конечной концентрации его в растворе 10^{-7} %. Правильность определения содержания элементов подтверждена анализом российских и международных стандартных образцов осадочных отложений: ООПЕ 402 (ил кремнистый), ООПЕ 201 (ил вулканотерригенный), PACS-2 (морской осадок), MESS-3 (морской осадок).

Данные химического анализа обрабатывались статистическими методами с помощью корреляционного и факторного (R-модификация) анализов. Факторная модель была рассчитана методом главных компонент с варимакс-нормализованным вращением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В площадном распределении РЗЭ была выявлена закономерность уменьшения их концентрации в поверхностном слое донных осадков с севера (район влияния р. Раздольная) на юг (таблица). В техногенно-нагруженных районах (М06-34, I07-8) содержания РЗЭ приближаются к минимальным в открытой (южной) части Амурского залива (М65). Увеличение содержания РЗЭ к поверхности наблюдается в кернах с наименьшей антропогенной нагрузкой (М65 и А12-6), в остальных — вертикальное распределение РЗЭ практически не меняется, сохраняясь на уровне среднего.

В целях лучшего понимания особенностей распределения РЗЭ в современных донных осадках Амурского залива нами выполнено нормирование содержаний РЗЭ на северо-американский сланец (NASC) [Дубинин, 2006]. В результате установлено, что содержание РЗЭ в осадках сопоставимо со средним содержанием РЗЭ в сланце (172 мг/кг) [Sverjetsky, 1984]. Все спектры имеют относительно

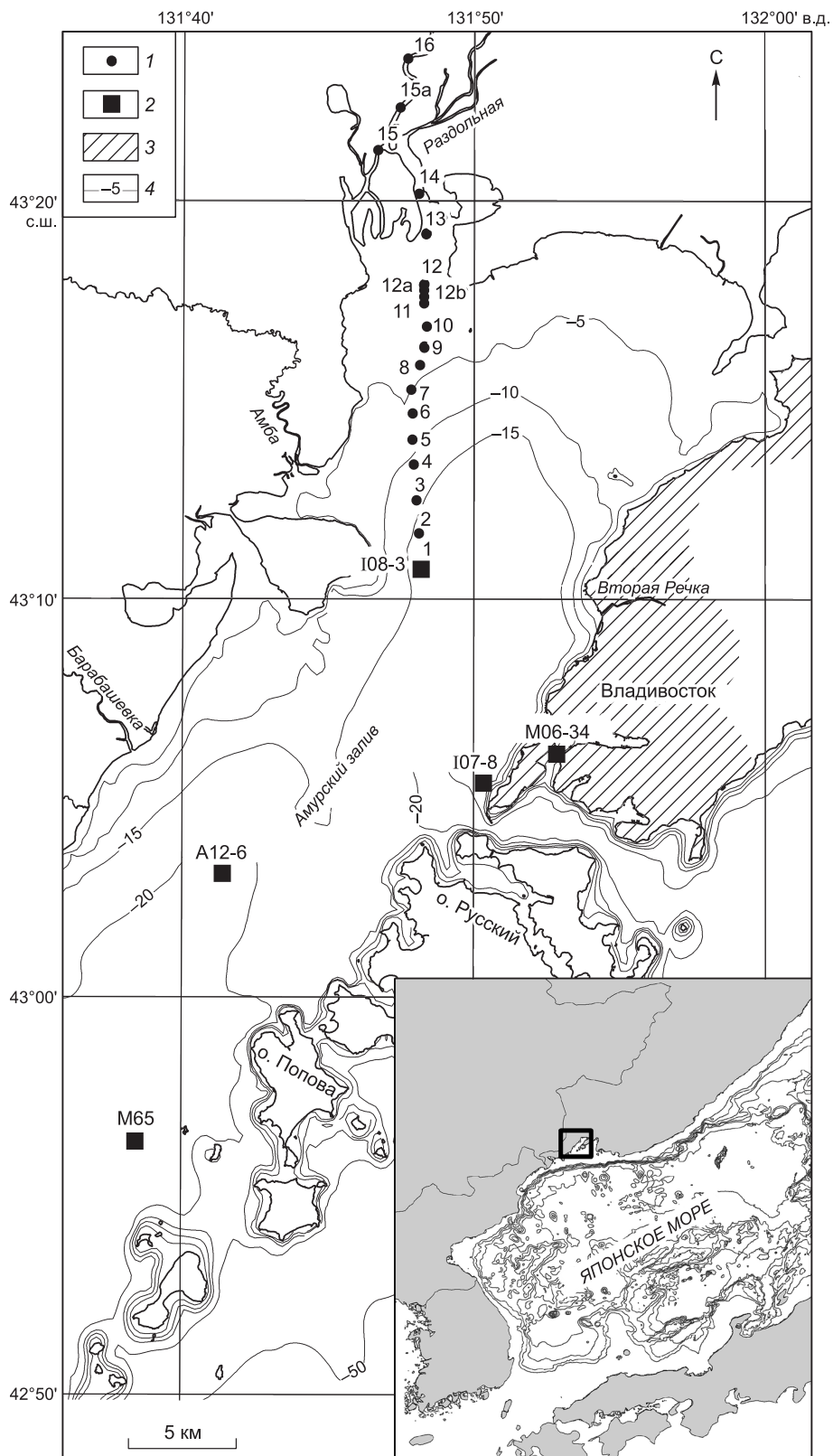


Рис. 1. Карта-схема отбора донных осадков.

1 — пробы поверхностного слоя [Состояние..., 2005]; 2 — керны донных осадков, отобранные авторами; 3 — территория г. Владивосток; 4 — изобаты (м). На врезке — местоположение района исследования.

Интервал опробова- ния, см	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ PЗЭ	Eu _{an} *	Ce _{an} **	LREE/ HREE
28—29	33.12	68.56	8.03	31.06	6.54	1.24	5.66	0.77	4.37	0.82	2.27	0.32	1.88	0.30	164.94	0.89	0.92	1.58
51—52	31.76	65.71	7.52	29.22	5.92	1.18	5.43	0.75	4.28	0.80	2.17	0.30	1.91	0.30	157.25	0.91	0.93	1.52
59—60	30.98	64.78	7.31	28.44	5.96	1.20	5.48	0.77	4.29	0.83	2.37	0.34	1.87	0.29	154.91	0.92	0.94	1.42
78—79	29.15	60.82	6.92	26.46	5.55	1.10	5.06	0.69	3.96	0.77	2.06	0.28	1.88	0.27	144.96	0.91	0.93	1.49
Среднее	31.70	65.55	7.64	29.18	6.09	1.18	5.44	0.75	4.25	0.80	2.24	0.31	1.92	0.29	157.35	0.90	0.92	1.52
Стд. откл.	1.34	2.41	0.50	1.48	0.34	0.04	0.20	0.03	0.14	0.02	0.10	0.02	0.06	0.01	6.39	0.02	0.02	0.06
M65																		
0—5	29.08	58.58	6.81	26.48	5.68	1.11	4.53	0.68	3.68	0.70	1.90	0.25	1.65	0.25	141.41	0.96	0.91	1.62
10—15	27.76	55.99	6.51	25.18	5.23	1.07	4.67	0.66	3.62	0.70	1.82	0.27	1.64	0.26	135.37	0.95	0.91	1.53
20—25	26.87	55.57	6.29	24.69	5.01	0.99	4.52	0.62	3.48	0.67	1.82	0.26	1.67	0.24	132.69	0.91	0.93	1.52
25—30	28.90	58.26	6.68	25.53	5.17	1.07	4.62	0.65	3.59	0.70	1.93	0.29	1.78	0.27	139.44	0.96	0.91	1.47
35—40	32.15	64.82	7.36	28.37	5.71	0.88	5.08	0.69	3.90	0.73	2.00	0.27	1.71	0.26	154.13	0.88	0.92	1.69
45—50	23.77	48.97	5.74	21.83	4.75	1.05	3.95	0.58	3.34	0.64	1.80	0.24	1.62	0.25	118.34	0.89	0.91	1.40
Среднее	28.09	57.04	6.57	25.35	5.26	1.03	4.56	0.64	3.60	0.69	1.88	0.26	1.68	0.25	136.90	0.93	0.91	1.54
Стд. откл.	2.77	5.15	0.54	2.16	0.38	0.09	0.37	0.04	0.19	0.03	0.08	0.02	0.06	0.01	11.73	0.04	0.01	0.10

* Европиевая аномалия.

** Цериевая аномалия.

слабовыраженные отрицательные аномалии церия и европия ($Ce_{an} = 0.91—0.96$, $Eu_{an} = 0.90—0.93$). Отношение средней суммы легких лантаноидов к сумме тяжелых (LREE/HREE) варьирует от 1.22 в керне I08-3 до 1.54 в керне M65 (см. таблицу). Таким образом, характер распределения РЗЭ относительно однотипен для всех образцов и характеризуется незначительным обогащением в области легких и средних лантаноидов, с максимальными значениями самария и гадолиния (рис. 2, а). Вероятно, это связано с сорбцией РЗЭ на образующихся в результате смешения с морскими водами коллоидах солей органических кислот и оксигидроксидов железа. Это отражает более высокую подвижность легких РЗЭ, что согласуется с литературными данными [Goldstein, Jacobsen, 1988; Sholkovitz, 1995].

Из таблицы видно, что в керне донных осадков I08-3, отобранных в северо-западной части Амурского залива, отмечается максимальное содержание РЗЭ. Профиль нормализованных РЗЭ демонстрирует однотипный характер распределения РЗЭ в осадках и во взвеси р. Раздольная (см. рис. 2, б). Ранее было показано [Поляков, 2009], что пелитовая фракция донных отложений северной части Амурского залива в значительной степени представлена продуктами эрозии почв долины р. Раздольная. Таким образом, можно предположить, что в данном керне на осадконакопление основное влияние оказывает сток р. Раздольная. Кроме того, согласно [Вах, Михайлик, 2014], наиболее высокие концентрации растворенных

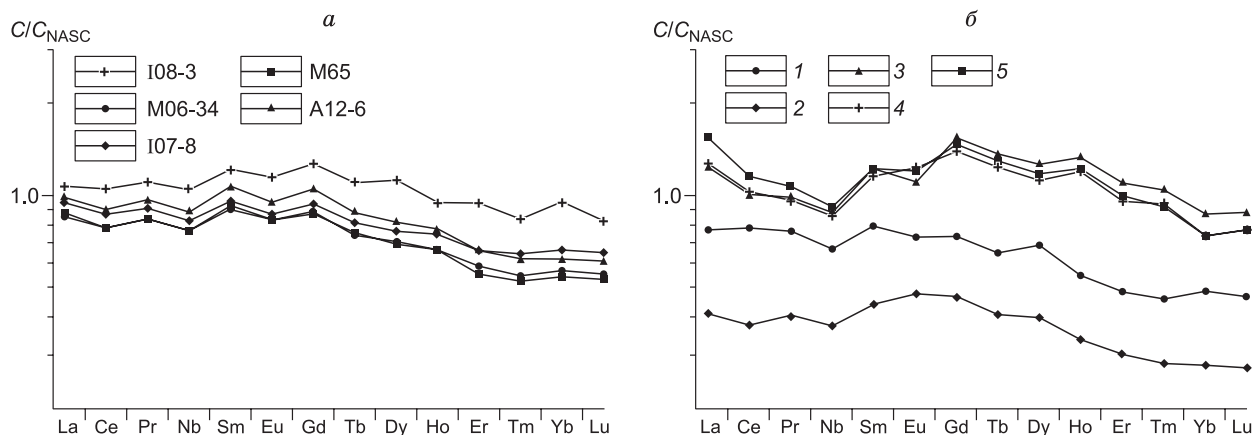
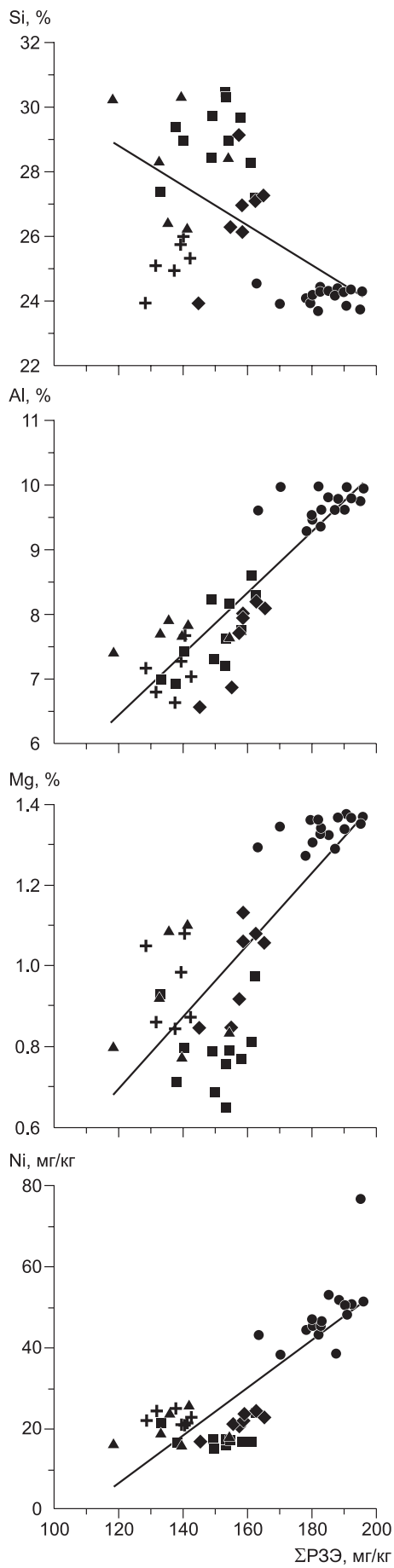
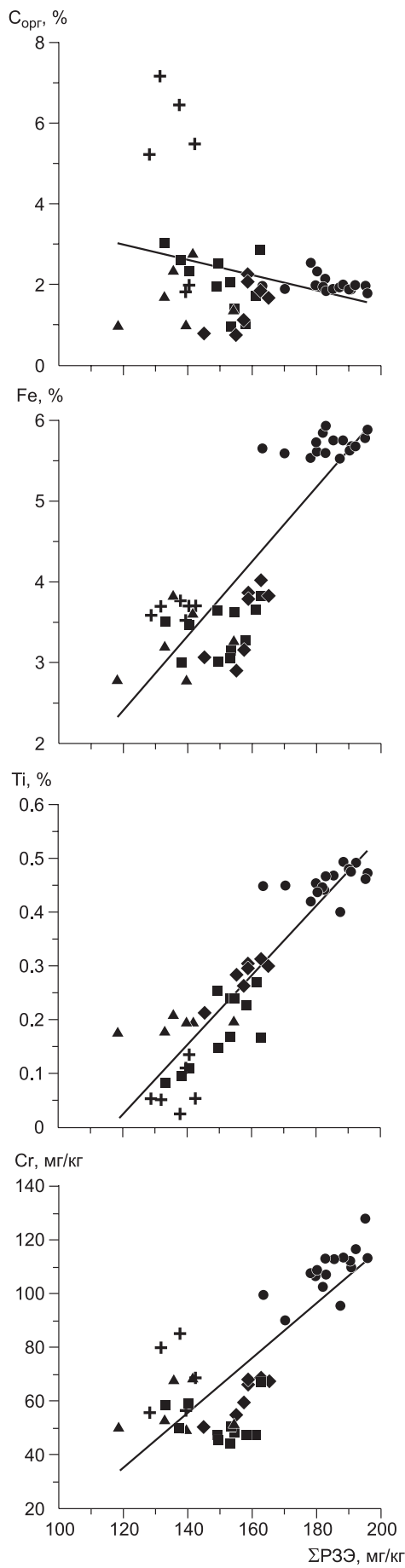


Рис. 2. Профили нормализованных на NASC концентраций РЗЭ:

а — в донных осадках Амурского залива; б — по литературным данным в донных осадках эстуарий и во взвеси рек: 1, 2 — взвесь рек [Чудаева, Чудаев, 2011] (1 — р. Раздольная, 2 — р. Вторая Речка); 3—5 — донные осадки эстуария р. Раздольная [Состояние..., 2005] (3 — морская часть, 4 — устьевой бар, 5 — речная часть).



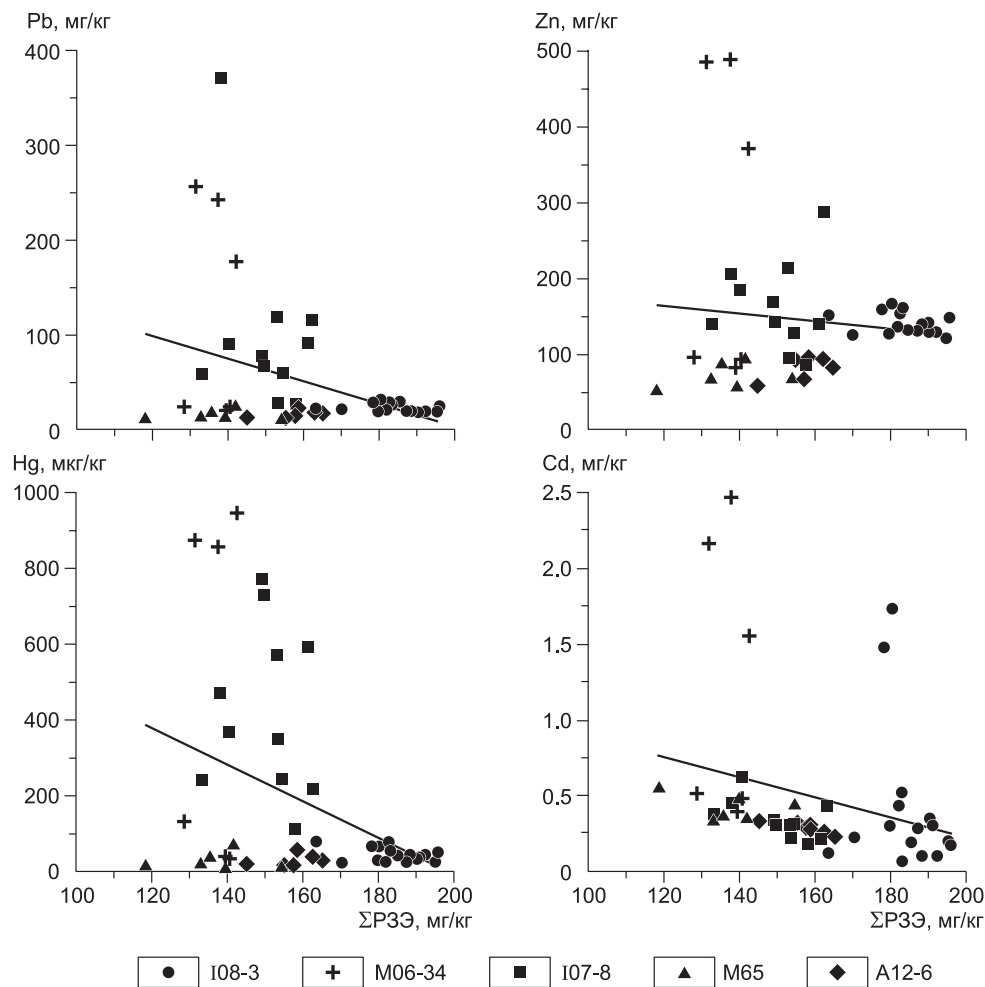


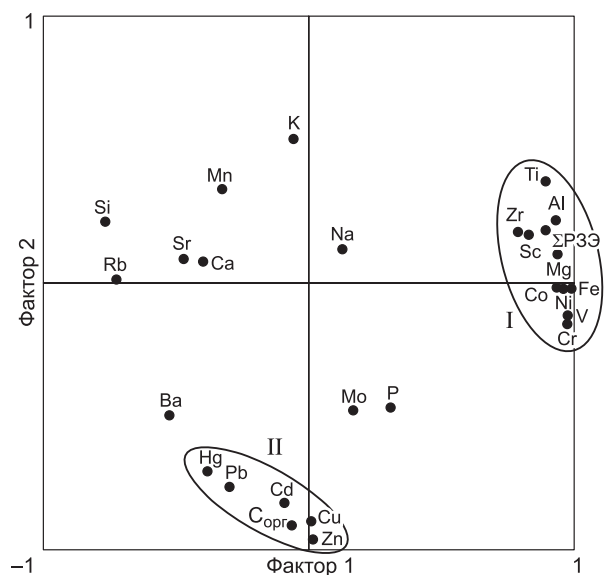
Рис. 3. Соотношение концентраций суммы РЗЭ с другими элементами в донных осадках Амурского залива.

РЗЭ характерны для рек, водосборные бассейны которых расположены в пределах Южно-Приморской гидрогеологической области (р. Раздольная).

Для выявления особенностей геохимического поведения РЗЭ были рассмотрены взаимосвязи их содержаний с содержанием других элементов. При сравнении с основными элементами наблюдаются зависимость с Fe, Al, Ti, Mg, Ni, Cr и практически ее отсутствие с $C_{орг}$, Si, Hg, Cd, Pb, Zn (рис. 3). На основе факторного анализа выделяются две крупные ассоциации элементов (рис. 4). Фактор 1 представлен группой элементов, которые можно отнести к природному происхождению. На него приходится 43 % суммарной дисперсии. Фактор 2 может быть назван халькофильным, так как высокие отрицательные нагрузки соответствуют Hg, Pb, Cd, Cu, Zn. На этот фактор приходится 23 % суммарной дисперсии. В полученной для генеральной выборки фак-

Рис. 4. Факторные нагрузки химического состава донных отложений.

I, II — ассоциации элементов.



торной модели РЗЭ входят в ассоциацию I, которую можно подразделить на две подгруппы: литофильные элементы (Ti, Al, Zr, Sc, Mg и РЗЭ) (положительные нагрузки фактора 2) обусловлены более высокой ролью глинистых составляющих в накоплении РЗЭ и сидерофильные (Fe, Ni, Co, V, Cr) (отрицательные нагрузки фактора 2) — сорбционными процессами, связанными с гидроксидами железа. Как было показано [Чудаева, Чудаев, 2011], вынос РЗЭ в Японское море водотоками с территории Приморского края во взвеси составляет 80 %, при этом отмечается тесная связь с Al, Mg, K, что обусловлено более высокой ролью глинистых составляющих в переносе РЗЭ во взвешенном веществе, а также с гидроксидами Fe и Mn. Объединение халькофильных элементов и органического углерода в ассоциацию II можно объяснить их связью с антропогенным загрязнением. Накопление этих элементов в донных отложениях связано как с увеличением их поступления в акваторию с промышленными и бытовыми сбросами, сорбцией на органическом веществе, так и образованием сезонной гипоксии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в процессе исследований данные позволяют сделать следующие выводы, отражающие распределение РЗЭ в донных отложениях Амурского залива. Содержания РЗЭ в донных осадках Амурского залива близки к сланцу NASC. Более высокое содержание РЗЭ характерно для керна I08-3, расположенного в северо-западной части Амурского залива. Все нормализованные на северо-американский сланец профили имеют отрицательную цериевую аномалию, а также демонстрируют накопление легких и средних лантаноидов.

Отмечается тесная связь РЗЭ с такими элементами, как Al, Fe, Mg, Ti, что обусловлено, вероятно, ролью глинистых минералов в переносе РЗЭ во взвешенном состоянии и гидроксидами железа.

Таким образом, показано, что миграция и накопление РЗЭ в донных осадках Амурского залива контролируется литодинамическими процессами, главным образом минералогическим составом питающих провинций. Средние содержания РЗЭ в толще современных отложений характеризуются инвариантным распределением, что отражает минимальное влияние антропогенных источников за период хозяйственного освоения региона.

Авторы благодарят сотрудников лаборатории морского рудообразования ТОИ ДВО РАН за помощь в экспедициях и сотрудников ДВГИ ДВО РАН за проведенные анализы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 15-05-02667_А).

ЛИТЕРАТУРА

Аксентов К.И., Астахов А.С. Антропогенное загрязнение ртутью донных осадков залива Петра Великого // Вестн. ДВО РАН, 2009, № 4, с. 115—121.

Аникиев В.В., Перепелица С.А., Шумилин Е.Н. Оценка влияния антропогенных и природных источников на пространственное распределение тяжелых металлов в донных отложениях залива Петра Великого (Японское море) // Геохимия, 1993, № 9, с. 1328—1339.

Аникиев В.В., Дударев О.В., Касаткина А.П., Колесов Г.М. Влияние терригенных и биогенных факторов на формирование седиментационных потоков химических элементов в прибрежной зоне Японского моря // Геохимия, 1996, № 1, с. 59—72.

Аникиев В.В., Косенкова С.Т., Савельева Н.И., Волошин Г.Я., Дударев О.В. Статистическое районирование пространственного распределения микроэлементов в донных осадках залива Петра Великого (Японское море) // Геохимия, 2000, № 6, с. 664—674.

Астахова Н.В., Саттарова В.В. Формы выделения и особенности распространения редкоземельных элементов в железомарганцевых корках Японского моря // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (7), с. 851—860.

Вах Е.А., Михайлик Т.А. Поведение редкоземельных элементов в поверхностных водах юга Приморья // Науки о Земле. Современное состояние: материалы II Всероссийской молодежной научно-практической школы-конференции. Геологический полигон «Шира», Республика Хакасия, Россия. 31 июля—7 августа 2014 г., г. Новосибирск. Новосибирск, РИЦ НГУ, 2014, с. 150—151.

Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М., Наука, 2006, 360 с.

Калинчук В.В., Мишуков В.Ф., Елисафенко Т.Н., Аксентов К.И. Комплексные химико-экологические исследования прибрежной зоны северо-восточной части о-ва Русский // Вестн. ДВО РАН, 2010, № 5, с. 96—106.

Ковековдова Л.Т., Симоконов М.В. Тенденции изменения химико-экологической ситуации в прибрежных акваториях Приморья. Токсичные элементы в донных отложениях и гидробионтах // Изв. ТИНРО, 2004, т. 137, с. 310—320.

Марков Ю.Д., Рассоленко Н.В. О распределении некоторых химических элементов и органо-генных компонентов в осадках приморского шельфа (Японское море) // Геологическое строение дна Японского и Филиппинского морей (новые данные) / Отв. ред. Н.П. Васильковский. Владивосток, ДВНЦ АН СССР, 1979, с. 135—145.

Наумов Ю.А. Антропогенез и экологическое состояние геосистемы прибрежно-шельфовой зоны залива Петра Великого Японского моря. Владивосток, Дальнаука, 2006, 300 с.

Поляков Д.М. Геохимия накопления металлов донными осадками маргинального фильтра р. Раздольная — Амурский залив. 1. Пелитовая фракция // Геохимия, 2009, № 1, с. 63—71.

Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. М., Мир, 1988, 348 с.

Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием речного стока / Отв. ред. Л.М. Грамм-Осипов. Владивосток, Дальнаука, 2005, 261 с.

Чудаева В.А., Чудаев О.В. Особенности накопления и фракционирования редкоземельных элементов в поверхностных водах Дальнего Востока в условиях природных и антропогенных аномалий // Геохимия, 2011, № 5, с. 523—549.

Шулькин В.М. Металлы в экосистемах морских мелководий. Владивосток, Дальнаука, 2004, 279 с.

Chiarenzelli J., Aspler L., Dunn C., Cousens B., Ozarko D., Powis K. Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada // Appl. Geochem., 2001, v. 16, p. 245—270.

Elderfield H. The oceanic chemistry of the rare earth elements // Philos. Trans. R. Soc. London, 1988, ser. A, v. 325, p. 105—126.

Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Rare earth elements in river waters // Earth Planet. Sci. Lett., 1988, v. 89, p. 35—47.

Olmez I., Gordon G.E. Rare earths: atmospheric signatures for oil-fired power plants and refineries // Science, 1985, v. 229, p. 966—968.

Olmez I., Sholkovitz E.R., Hermann D.H., Eganhouse R.P. Rare earth elements in sediments of Southern California: a new anthropogenic indicator // Environ. Sci., Technol., 1991, v. 25, № 2, p. 310—316.

Piper D.Z. Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary // Chem. Geol., 1974, v. 14, p. 285—315.

Sholkovitz E.R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // Aquat. Geochem., 1995, v. 1, p. 1—34.

Sverjensky D.A. Europium redox equilibria in aqueous solution // Earth Planet. Sci. Lett., 1984, v. 67, p. 70—78.

Tkalin A.V., Presley B.J., Boothe P.N. Spatial and temporal variations of trace metals in bottom sediments of Peter The Great Bay, The Sea of Japan // Environ. Pollut., 1996, v. 92, № 1, p. 73—78.

*Рекомендована к печати 28 августа 2015 г.
Г.Н. Аношиным*

*Поступила в редакцию
29 апреля 2015 г.*