

**ОСНОВНОЙ СОЛЕВОЙ СОСТАВ И КАРБОНАТНОЕ РАВНОВЕСИЕ В ПОРОВОЙ
ВОДЕ ОСАДКОВ ЭСТУАРИЯ РЕКИ РАЗДОЛЬНОЙ
(АМУРСКИЙ ЗАЛИВ, ЯПОНСКОЕ МОРЕ)**

Г.Ю. Павлова, П.Я. Тищенко, Н.Д. Ходоренко, М.Г. Швецова, С.Г. Сагалаев

*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, ул. Балтийская 43, г. Владивосток,
690041; e-mail: pavlova@poi.dvo.ru*

Поступила в редакцию 17 июня 2011 г.

В феврале 2010 г. были проведены комплексные исследования речной воды и поровых растворов донных отложений в нижнем течении р. Раздольной. Из характеристики основного солевого состава вод следует, что в зимний сезон придонные и поровые воды р. Раздольной в нижнем ее течении имеют морскую природу. Эстуарий реки в географическом отношении простирается вверх по течению более чем на 20 км. Установлено, что исследуемые осадки представляют собой восстановленные илы, содержащие сульфидные минералы (пирит, гидротроилит, моносουλфид железа), что является прямым доказательством сульфатредукции в исследуемых осадках. Диагенез органического вещества является главной причиной существенного уменьшения количества сульфатов и увеличения щелочности поровой воды осадков. В поровой воде осадков, взятых из глубоких ям реки, была обнаружена “избыточная” щелочность, что невозможно объяснить сульфатредукцией и метаногенезом. Были выдвинуты предположения, что химическое выветривание силикатных минералов и бактериальная минерализация солей органических кислот может формировать “избыточную” щелочность поровой воды исследуемых осадков.

Ключевые слова: основной солевой состав, карбонатное равновесие, органическое вещество, поровая вода восстановленных осадков, маргинальный фильтр, эстуарий, р. Раздольная, Амурский залив, Японское море.

ВВЕДЕНИЕ

Прибрежные и эстуарные экосистемы являются наиболее продуктивными при создании органического вещества. Интенсивность биогеохимических процессов в них существенно выше интенсивности аналогичных процессов в прилегающих акваториях. Важная роль при этом отводится реке, поставляющей биогенные элементы (азот, фосфор, кремний) в экосистему, а также микробиологической переработке органического вещества, в ходе которой создаются особые физико-химические условия как на границе раздела вода/осадок, так и внутри осадка. Именно интенсивность этих процессов создает неустойчивость экосистемы не только эстуария, но и приемных бассейнов реки – лагун, заливов, морей. Проявление неустойчивости экосистемы эстуария мы видим в том, что геохимический барьер “река-море” перестает работать как маргинальный фильтр и потоки биогенных элементов, органического вещества и мине-

ральной взвеси устремляются в приемный бассейн. В этом случае возникает неустойчивость экосистемы приемных бассейнов, которая проявляется, прежде всего, через формирование гипоксии и аноксии придонных вод. Экспоненциальный рост акваторий, подверженных гипоксии, рассматривается как новый глобальный вызов человечеству [23].

Сезонная гипоксия придонных вод Амурского залива была обнаружена недавно [14, 21]. В этих работах было показано, что в формировании гипоксии существенную роль играет р. Раздольная, впадающая в северную часть Амурского залива. Отсюда возникает интерес к процессам продукции/деструкции органического вещества в эстуарии, седиментации органического вещества и к его дальнейшему диагенезу в осадке. Интенсивность и направленность именно этих процессов обуславливает функционирование эстуария в качестве маргинального фильтра для растворенных биогенных элементов и для орга-

нического вещества. Экологическая направленность этих проблем рассматривалась в работах [10, 12]. В то же время, в результате седиментации органического вещества в осадок и его последующего диагенеза изменяется основной химический состав поровых вод осадка, что может приводить к образованию различных минералов [15, 16, 28]. Поэтому продукция/деструкция органического вещества имеет не только экологическое, но и геохимическое значение. Именно этот аспект будет рассмотрен в данной работе.

Река Раздольная (Суйфун) берет свои истоки на территории Китая и входит в пределы России вблизи села Полтавка [6]. Площадь водосбора реки на территории России составляет 7300 км², протяженность реки на этом участке равна 192 км. При среднемноголетнем расходе реки, равном 72 м³/с, объем водного стока будет 2.6 км³, а твердого стока – 462 тыс. т за год [9]. Донные отложения эстуария р. Раздольной активно изучались в Тихоокеанском океанологическом институте ДВО РАН в 1982–1989 гг. Основное внимание при этом уделялось изучению химического состава твердой фазы осадков [2, 3, 9]. Исследования макрокомпонентного состава поровой воды осадков не проводились.

В данной работе приведены результаты комплексных гидрохимических и геохимических исследований речной воды и поровой воды донных отложений речной части эстуария р. Раздольной, выполненных зимой 2010 г.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В феврале 2010 г. были проведены комплексные исследования речной воды и поровых растворов донных отложений в нижнем течении р. Раздольной. Исследуемый участок реки расположен в пределах заболоченной Раздольнинской депрессии от села Раздольного до открытой части Амурского залива (рис. 1).

Пробы речной воды и донных осадков были отобраны на 10 станциях вдоль основного потока реки на участке протяженностью около 30 км (рис. 1, табл. 1). На станции 1 не удалось отобрать осадок, а на станции 8 – речную воду. Исследуемый участок реки был покрыт льдом толщиной около 65 см на мелководьях и около 90 см на участках глубже 4 метров. При бурении льда использовался шнековый бур диаметром 17 см. Пробы воды отбирали с использованием однолитрового пластикового батометра, пробы грунта – геологической трубкой.

После поднятия трубок в осадках измеряли рН, а на центрифуге при 15000 об/мин были отжаты поровые растворы. В речной воде и в поровых растворах измеряли следующие параметры: рН, общую щелочность (ТА), концентрацию ионов основного солевого состава (Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), главных биогенных элементов (Si, PO₄³⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻), гуминовых веществ (ГВ) и органического углерода (C_{орг}). Содержание ионов калия и натрия было определено для поверхностных горизонтов речной воды на каждой станции и в поровой воде колонки К2.

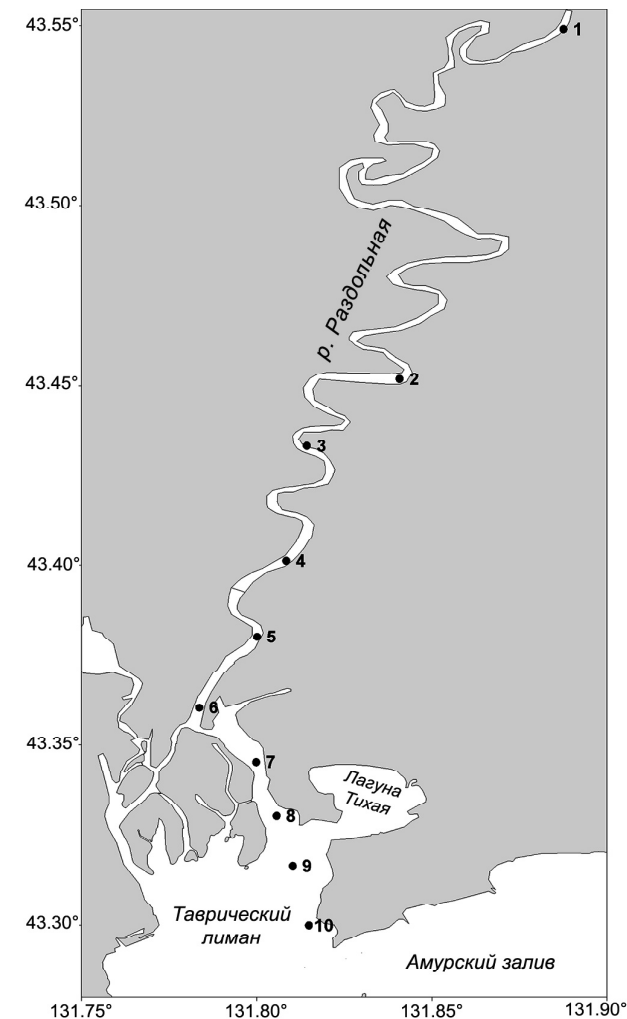


Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб.

рН в речной воде и в осадках измеряли потенциометрическим методом [17, 18]. Анализ биогенных элементов был выполнен спектрофотометрическим методом с помощью стандартной процедуры [26]. Общая щелочность анализировалась прямым титрованием по методу Бруевича [4]. Содержание ионов основного солевого состава определено методом ионно-обменной хроматографии на хроматографе LC-20A производства Shimadzu. Органический углерод измерен на анализаторе TOC-VCPN производства Shimadzu. Содержание гумусовых веществ измерено спектрофотометрическим методом на спектрофотометре UV-1650 PC при длине волны 254 нм

Таблица 1. Координаты станций отбора воды и осадков в р. Раздольной.

№ станции, пробы воды	№ керна, пробы осадка	Дата, GMT	Координаты	Глубина реки, м	Длина керна, см
1		02/15/10	43°32.94 с.ш.; 131°53.26 в.д.	2.0	
2	K2	02/19/10	43°27.11 с.ш.; 131°50.44 в.д.	4.5	77
3	K3	02/19/10	43°25.99 с.ш.; 131°48.86 в.д.	6.5	30
4	K4	02/18/10	43°24.06 с.ш.; 131°48.50 в.д.	5.0	47
5	K5	02/18/10	43°22.81 с.ш.; 131°48.00 в.д.	5.5	38
6	K6	02/17/10	43°21.62 с.ш.; 131°44.02 в.д.	6.0	30
7	K7	02/17/10	43°20.72 с.ш.; 131°47.99 в.д.	1.2	22
	K8	02/16/10	43°19.81 с.ш.; 131°48.34 в.д.	0.5	133
9	K9	02/16/10	43°18.98 с.ш.; 131°48.62 в.д.	2.5	37
10	K10	02/15/10	43°18.00 с.ш.; 131°48.89 в.д.	2.7	24
10	K10А	02/15/10	43°18.00 с.ш.; 131°48.89 в.д.	2.7	30

[20]. Элементы карбонатной системы ($pH_{in situ}$, DIC – растворенный неорганический углерод, pCO_2 – парциальное давление двуокиси углерода, L_c – степень насыщенности воды по отношению к кальциту, HCO_3^- – концентрация ионов гидрокарбоната) были рассчитаны с учетом вклада гумусового вещества и биогенных элементов в общую щелочность, используя измеренные величины pH и щелочности [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основной солевой состав речной и поровой воды

Анализируемые в данной работе основные макрокомпоненты солевого состава (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) составляют около 99.66 % от общего веса растворенных в морской воде веществ [22] и могут быть, следовательно, использованы для достаточно полной характеристики исследуемых вод. Весовые ион-хлорные отношения основных ионов (концентрации ионов имеют размерность г/кг) в поровых растворах донных отложений р. Раздольной приведены в табл. 2. Здесь же для сравнения приведены весовые ион-хлорные отношения для воды р. Раздольной и стандартной морской воды [22].

Основной солевой состав речной воды

Сопоставляя приведенные в табл. 2 величины, можно видеть, что распределение гидрохимических параметров в речной воде для всех станций, кроме станции № 1, обусловлено смешением пресных и соленых вод. Это отражается в существовании стратификации по солевому составу в водной колонке станций №2 – №10 (табл. 2). Общая минерализация поверхностной воды на этих станциях меньше, а величины ион-хлорных отношений в десятки и сотни раз выше, чем в придонной воде (табл. 2). Степень стратификации по солевому составу снижается в водной колонке реки от станции

к станции по направлению к морю (рис. 1, табл. 1, 2). Подобное распределение указывает на смешение двух различных типов вод: речной и морской. Водная колонка станции №1 от поверхности до дна однородна по содержанию всех измеренных компонентов (табл. 2), т.е. в рассматриваемый период соленая морская вода во время приливов не доходила до наиболее удаленной от устья реки станции. Параметры солевого состава речной воды на станции № 1 характеризуют, таким образом, собственную воду р. Раздольной в зимний период 2010 г. Полученные результаты позволяют выделить основные характеристики этой воды. Во-первых, речная вода имеет низкую минерализацию (190 мг/л). Величины SO_4^{2-}/Cl^- , HCO_3^-/Cl^- , Ca^{2+}/Cl^- , Mg^{2+}/Cl^- , Na^+/Cl^- и K^+/Cl^- равны 0.875 ± 0.018 ; 5.845 ± 0.154 ; 1.468 ± 0.053 ; 0.578 ± 0.011 ; 1.103 и 0.127, соответственно. Во-вторых, ее можно классифицировать как кальциево-гидрокарбонатную. Из таблицы 2 видно, что концентрация Cl^- -ионов в речной воде на станции №1 почти в 1000 раз ниже, чем в морской. Вместе с тем, величины Ca^{2+}/Cl^- и HCO_3^-/Cl^- отношений в реке по сравнению с морской водой повышены в 70 и 1100 раз, соответственно. Подобные черты были отмечены ранее для р. Раздольной в летний период наблюдений [19]; они определяются физико-географическими условиями и характерны для рек, формирующихся, как и р. Раздольная, при избыточном увлажнении в условиях гумидного климата [1].

Основной солевой состав поровой воды

При работе с поровыми растворами возникла проблема оценки их общего солевого состава (общей минерализации). Действительно, прямые измерения солености в поровой воде кондуктометрическим методом невозможны. Применение для этой цели титриметрического метода, используя соотношение Соленость = $K \cdot Cl$, затруднено, т. к. значение коэффици-

Таблица 2. (Продолжение).

1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>Поров. вода</i>								
К7-5 см	5.977	5.312	0.790	4896	0.0751	0.0537	0.0250	0.0722
К7-13 см	6.738	5.203	0.909	4105	0.0635	0.0466	0.0259	0.0741
Станция 8								
<i>Поров. вода</i>								
К8-5 см	9.912	3.313	0.299	1602	0.132	0.0199	0.0218	0.0712
К8-15 см	9.123	3.103	0.374	1402	0.133	0.0202	0.0229	0.0727
К8-24 см	9.206	3.596	0.448	1512	0.125	0.0232	0.0227	0.0719
К8-36 см	9.852	3.738	0.374	1672	0.126	0.0225	0.0225	0.0726
К8-50 см	11.290	3.649	0.313	1456	0.129	0.0191	0.0221	0.0734
К8-66 см	12.226	3.877	0.283	1712	0,126	0.0187	0.0220	0.0731
К8-82 см	12.990	3.878	0.354	3271	0,129	0.0179	0.0217	0.0735
К8-98 см	13.239	4.085	0.242	3480	0,127	0.0185	0.0217	0.0726
К8-113 см	13.316	4.270	0.267	4600	0,131	0.0193	0.0215	0.0714
К8-127 см	13.398	4.125	0.251	860	0,119	0.0176	0.0215	0.0722
Станция 9								
<i>Речн. вода</i>								
пов.	0.417	1.853	0.048	6903	0.148	0.264	0.0790	0.0920
дно	9.339	2.039	0.048	4257	0.116	0.0130	0.0231	0.0765
<i>Поров. вода</i>								
К9-5 см	12.309	2.012	0.156	1590	0.153	0.0098	0.0212	0.0701
К9-15 см	12.876	2.240	0.162	1401	0.140	0.0103	0.0222	0.0741
К9-25 см		2.340	0.163	861				
К9-33 см	13.037	2.243	0.150	905	0.131	0.0101	0.0226	0.0742
Станция 10								
<i>Речн. вода</i>								
пов.	3.995	1.898	0.059	5877	0.171	0.0283	0.0263	0.0783
дно	7.979	1.934	0.048	3612	0.105	0.0145	0.0241	0.0747
<i>Поров. вода</i>								
К10-4 см	16.427	2.000	0.250	621	0.132	0.0070	0.0217	0.0728
К10-12 см	16.332	2.217	0.155	665	0.131	0.0078	0.0217	0.0728
К10-21 см	16.332	2.470	0.097	882	0.135	0.0088	0.0214	0.0709
К10А-4 см	15.585	2.141	0.104	1299	0.138	0.0081	0.0215	0.0703
К10А-12 см	16.176	2.324	0.090	801	0.134	0.0083	0.0213	0.0714
К10А-21 см	16.513	2.192	0.118	914	0.132	0.0076	0.0216	0.0733
К10А-28 см	15.694	2.028	0.103	661	0.130	0.0075	0.0212	0.0736

ента К для поровых растворов строго не определено, в отличие от морской воды, где К постоянен и равен 1.81743 (принята во внимание только концентрация хлорид-иона, [24]). Общий солевой состав поровых растворов осадков р. Раздольной мы оценили через величину общей минерализации (ОМ), которая является суммой ионов основного солевого состава: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Как видно из рисунка 2, ОМ/Сl отношения уменьшаются по мере увеличения минерализации поровой воды. Так, в керне К2 отношение ОМ/Сl в верхнем слое осадка при минимальной минерализации, равной 0.48 г/кг, достигает максимального значения, равного 2.760, (рис. 2, табл. 2). Для остальных колонок осадков минерализация поровой

воды по мере приближения к устью увеличивается до 30 г/кг, а величина ОМ/Сl отношения остается практически постоянной, равной 1.8359 ± 0.0038 . Это лишь на 1.0 % выше принятого среднего солёно-хлорного отношения для морской воды [24], что говорит о морской природе всех отобранных в реке осадков, кроме керна К2.

На рисунке 3 показано распределение хлорных отношений ионов кальция, магния, сульфата и гидрокарбоната в поровых растворах всех отобранных осадков. Выделим наиболее характерные черты этого распределения.

Во-первых, характер распределения и величины хлорных отношений всех рассмотренных макрокомпонентов в колонке К2 резко отличаются от таковых

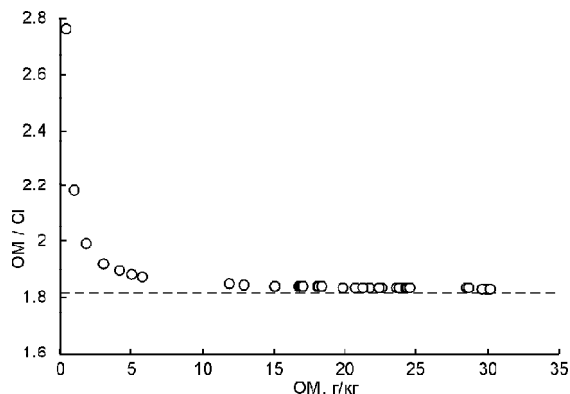


Рис. 2. Зависимость отношения общей минерализации к содержанию Cl^- иона (OM/Cl) от величины OM в поровой воде осадков р. Раздольной.

Пунктирной линией показано солесно-хлорное отношение для морской воды, равное 1.81743.

других осадков. Поровая вода в этой колонке имеет очень низкую минерализацию, а значения хлорных отношений всех макрокомпонентов в верхнем 23-см слое значительно выше, чем в нижней части колонки и в других отобранных в реке осадках (табл. 2, рис. 3). Очевидно, что верхний слой колонки К2 формировался под большим влиянием собственно речной воды, в которой, как было сказано выше, обнаружены очень высокие величины хлорных отношений макрокомпонентов.

Во-вторых, обнаружено значительное изменение солевого состава поровой воды колонок К3 и К6 по сравнению с придонной речной водой на этих станциях. Это изменение выражается в очень низких величинах $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}$ отношений и чрезвычайно высоких значениях HCO_3^-/Cl отношений в этих осадках (табл. 2, рис. 3в, г). Отношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}$ в верхних слоях колонок К3 и К6, равные ~ 0.009 , практически указывают на отсутствие сульфат-ионов в осадках. Действительно, концентрация SO_4^{2-} -ионов в колонках К3 и К6 составляет менее 1 ммоль/кг, что почти в 20 раз ниже, чем в вышележащей придонной речной воде, которая мало отличается от поровой по содержанию Cl^- -ионов (табл. 2). Отношения HCO_3^-/Cl в поровой воде колонок К3 и К6 в 10-20 раз, выше, чем в придонной речной воде (табл. 2, рис. 3г). Подобный характер изменения $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}$ и HCO_3^-/Cl отношений поровых растворов обнаружен также в колонках К5 и К7, но величины этих изменений в несколько раз ниже, чем в осадках К3 и К6 (табл. 2).

В-третьих, для большинства колонок обнаружено однородное распределение хлорных отношений макрокомпонентов в поровой воде по глубине осадка. При этом среднее значение **кальций-хлорного**

отношения для всех кернов, кроме К2 (рис. 3а), равно 0.0224 ± 0.0013 , а в осадках станций К10 и К10А, которые были отобраны в Тавричанском лимане, – 0.0215 ± 0.0002 . Эти значения хорошо согласуются с величинами Ca^{2+}/Cl в придонных водах р. Раздольной и с принятым средним значением для морской воды, равным 0.0213 [24]. Содержание ионов **калия и натрия** в поровой воде было определено только для колонки К2. Результаты показали высокие величины Na^+/Cl и K^+/Cl отношений в верхнем 23-см слое, превышающие средние значения для морской воды в 1.3 раза и в 2.8 раза, соответственно. Ниже этой глубины средняя величина Na^+/Cl отношения равна 0.611 ± 0.009 , а K^+/Cl отношения – 0.0275 ± 0.0011 . Это на 9 % и на 25 % выше средних значений для морской воды, равных 0.557 и 0.0206, соответственно. Среднее значение **магний-хлорного отношения** для всех кернов, кроме К2 (рис. 3б), равно 0.0736 ± 0.0026 , а в осадках станций К10 и К10А несколько ниже – 0.0722 ± 0.0013 . Эти значения хорошо совпадают с величинами Mg^{2+}/Cl в придонной воде р. Раздольной, но приблизительно на 10 % выше среднего значения для морской воды, равного 0.0663. Возможно, увеличение относительного содержания Mg^{2+} в поровых растворах связано с развитием криогенного процесса и со струйным гравитационным опусканием рассолов вымораживания, которые, как известно, обогащены MgCl_2 (23.64 вес. %) [5, 7, 8, 13]. Уменьшение относительного содержания Mg^{2+} в поровых растворах (соответственно на 5 % и 18 % по сравнению с морской водой и придонной речной водой) обнаружено лишь в нижней части колонки К2. Среднее значение **сульфат-хлорного отношения** в поровой воде колонок К4, К8, К9, К10 и К10А (рис. 3в) равно 0.132 ± 0.008 . Это значение хорошо согласуется с величинами $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}$, характерными для придонной воды р. Раздольной, но несколько ниже принятого среднего значения для морской воды, равного 0.140 [24]. Рисунок 3г показывает значительное обогащение всех отобранных осадков гидрокарбонатными ионами. **Отношения HCO_3^-/Cl** в поровой воде было в несколько раз, а в колонках К3 и К6 – в 10–20 раз выше, чем в придонной воде. Даже минимальные величины HCO_3^-/Cl в поровой воде колонок К10 и К10А, среднее значение которых равно 0.0079 ± 0.0004 , на 40 % выше среднего значения для морской воды, равного 0.0056.

Таким образом, исследование основного солевого состава поровой воды речных осадков показало, что для большинства колонок состав поровой воды практически соответствует составу морской воды.

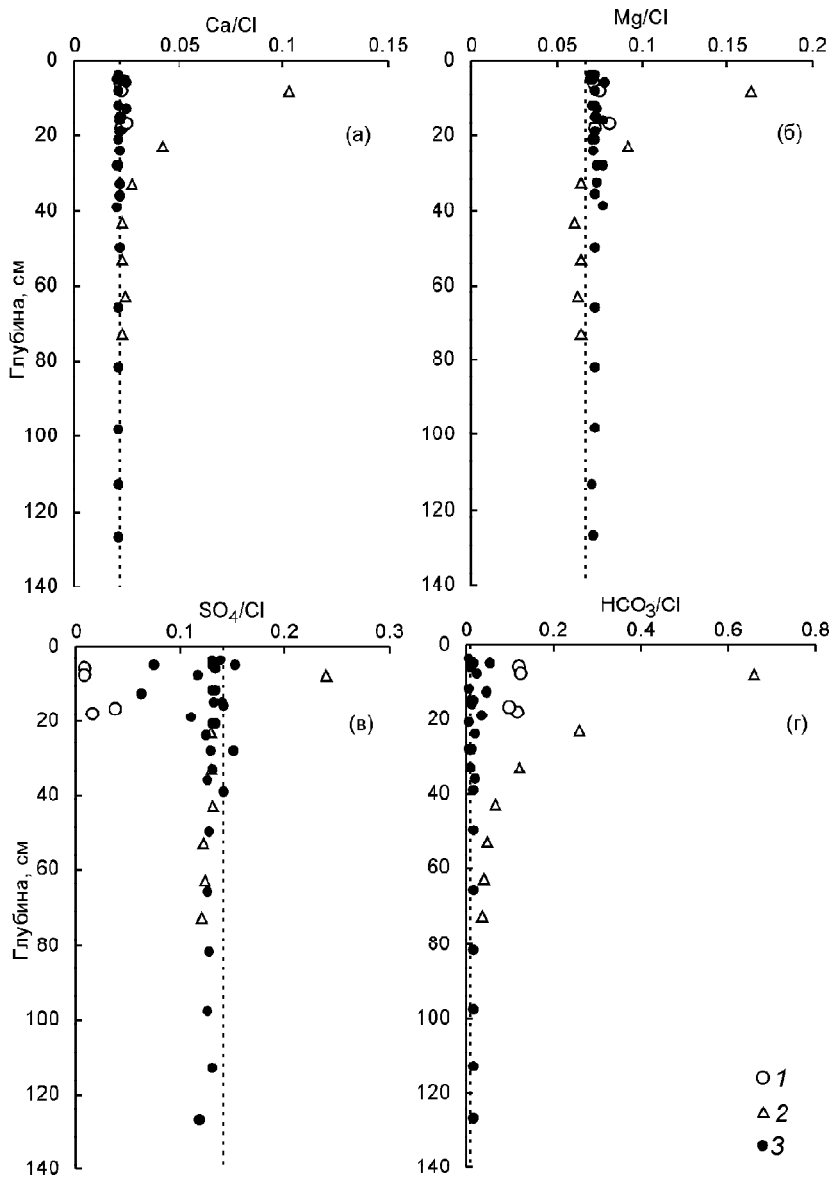


Рис. 3. Распределение хлорных отношений ионов кальция (а), магния (б), сульфата (в) и гидрокарбоната (г) в поровых растворах осадков.

○ 1
 △ 2
 ● 3
 1 – колонки К3 и К6, 2 – колонка К2, 3 – остальные колонки. Пунктирной линией показано содержание в морской воде.

Это подтверждается тем фактом, что хлорные отношения макрокомпонентов поровой воды постоянны и близки по величине к таковым морской воды.

Карбонатное равновесие и процессы раннего диагенеза органического вещества в осадках

Интерес представляет выявленное аномальное распределение SO₄²⁻- и HCO₃⁻-ионов в поровой воде колонок К3 и К6. Распределение органического углерода и биогенных элементов в поровой воде этих колонок (рис. 4) также демонстрирует необычное поведение по сравнению с другими осадками. На рис. 4 показано распределение концентрации органического углерода (C_{орг}), гуминовых веществ (ГВ), аммонийного азота (NH₄⁺) и кремния (Si) в поровой воде отобранных колонок. Как видно из рисунка, в поровой воде колонок К3 и К6 наблюдаются очень высо-

кие концентрации C_{орг} (35–40 мгС/л), ГВ (11–18 мгС/л) и аммонийного азота (2200 мкмоль/л). Содержание кремния и фосфатов в этих колонках достигает 580 мкмоль/л и 24 мкмоль/л, соответственно. Щелочность при этом возрастает до 24 ммоль/кг, а pCO₂ – до 64000 мкатм (табл. 2, рис. 5а, в). Все эти данные указывают на то, что существует поток органического вещества из речной воды в осадок. В осадке органическое вещество подвергается микробиологической деструкции. В других осадках концентрации биогенных элементов и органического углерода также превышают содержание соответствующих компонентов в придонной речной воде (рис. 4). По всей видимости, в силу орографии дна реки и в силу динамических особенностей, интенсивность этих процессов на станциях К3 и К6 выше, чем на других станциях.

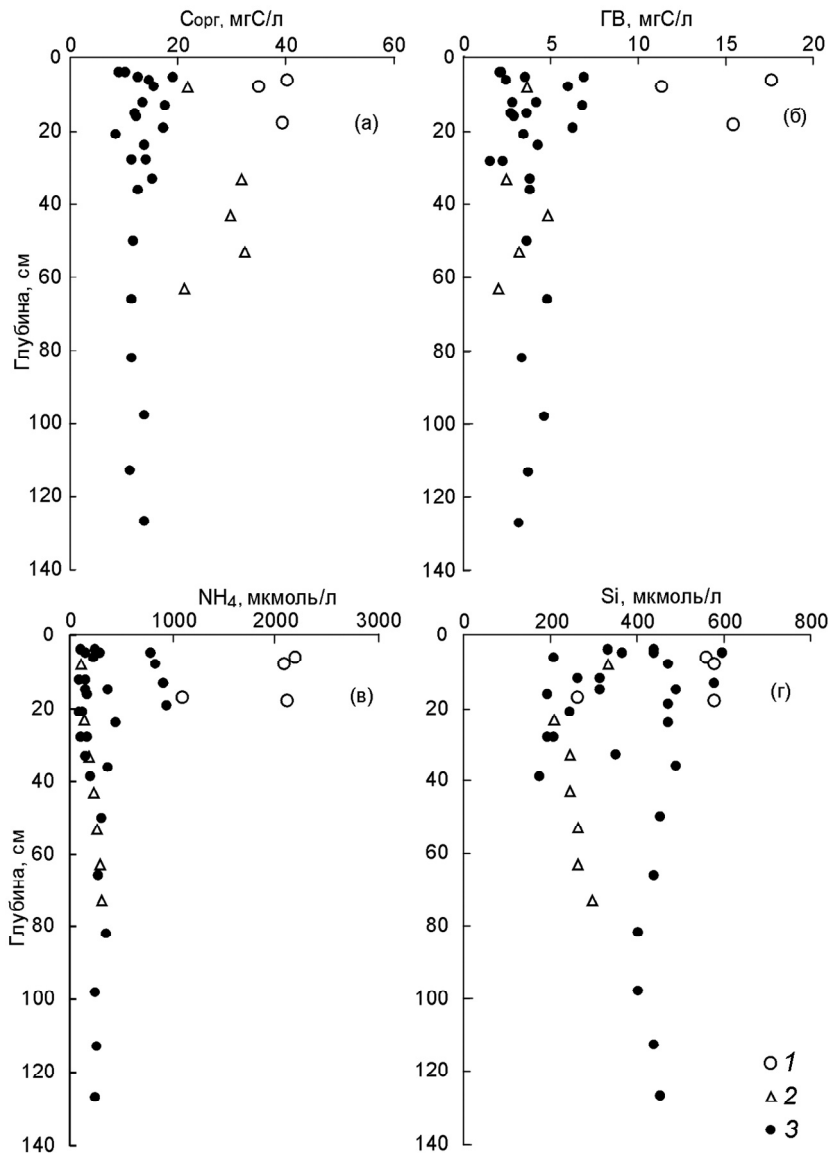


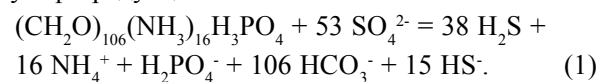
Рис. 4. Распределение концентрации органического углерода (а), гуминовых веществ (б), аммония (в) и кремния (г) в поровой воде осадков.

1 – колонки К3 и К6, 2 – колонка К2, 3 – остальные колонки.

Все отобранные осадки представляли собой восстановленные илы темного серо-зеленого цвета. Осадки имели различную текстуру и влажность. Наиболее плотные, с примесью песка, осадки колонок К2 и К4 имеют минимальную влажность, величина которой не превышает 39 %. В колонках К7, К8, К9 и К10/К10А встречаются линзы и прослойки гидротроилита черного цвета, влажность осадка составляет 40–50 %. Колонки К3, К6 и К5 очень влажные, поровая вода занимает более 60 % их объема, а цвет этих осадков – почти черный. Кроме того, колонки К3 и К6 имеют псевдобрекчиевидную текстуру, характерную для газонасыщенных осадков. Осадки К3 и К6 были отобраны в наиболее глубоких местах реки. Глубина в местах отбора этих двух колонок в 2–3 раза превышала среднюю глубину на исследованном участке реки и составляла 6.0–6.5 м.

(табл. 1). Таким образом, осадки К3 и К6 были взяты из заглубленных на 2–3 м относительно дна ложбинок, которые представляли собой ловушки для взвешенного органического вещества. В этих ловушках создавались благоприятные условия для микробиологической деструкции органического вещества. Мы считаем, что процесс деструкции органического вещества является главной причиной изменения химического состава поровой воды в колонках К3 и К6.

Существует несколько путей микробиологической деструкции органического вещества в зависимости от внешних условий [15, 16]. В обогащенных сульфатами морских осадках происходит, как правило, сульфатредукция:



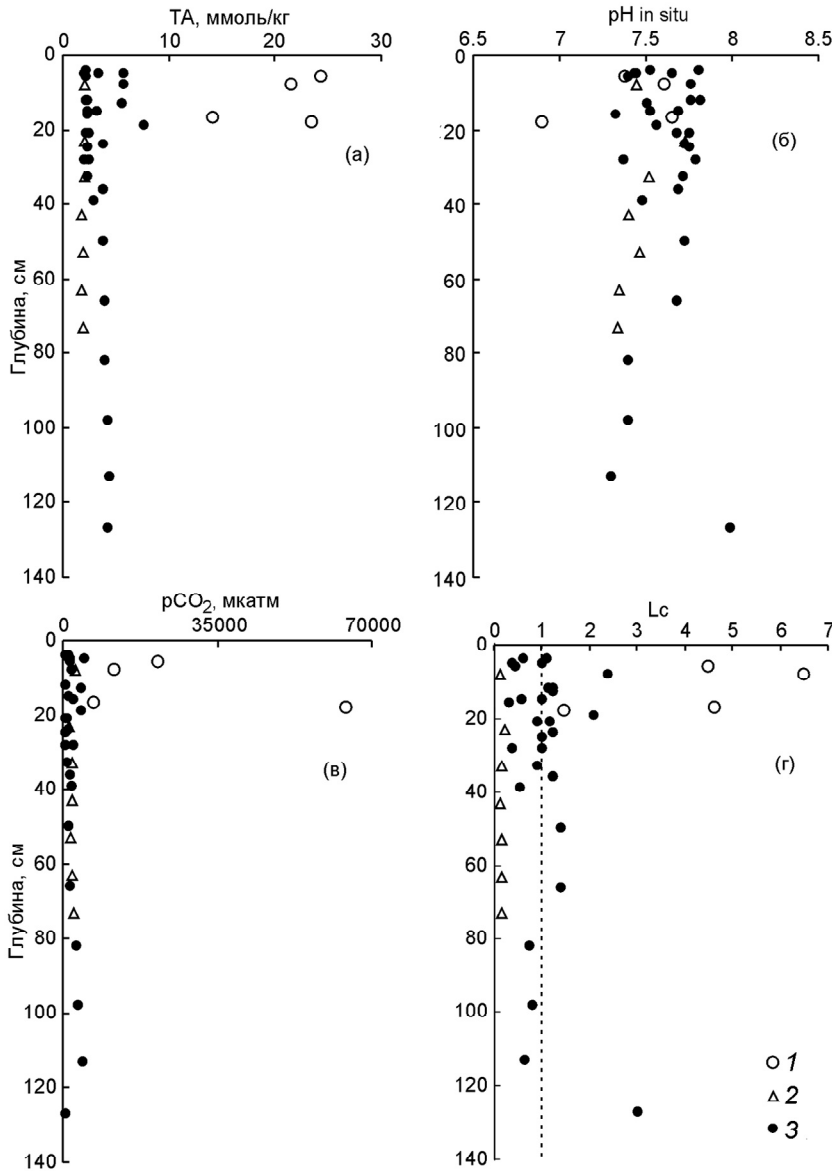
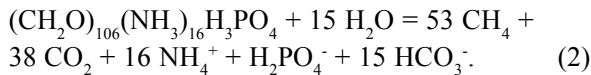


Рис. 5. Распределение щелочности (а), рН in situ (б), парциального давления CO₂ (в) и степени насыщения по отношению к кальциту (г) в поровой воде осадков.
 ○ 1 – колонки К3 и К6, 2 – колонка К2, 3 – остальные колонки. Пунктирной линией на рисунке (г) показана величина Lc в состоянии насыщения.

В тех случаях, когда поровая вода не содержит сульфатов, микробильное разложение органического вещества идет по пути метаногенеза:



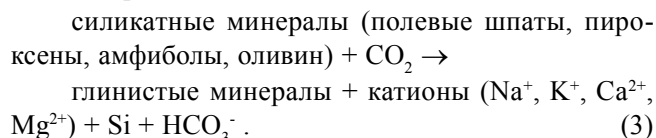
При записи этих уравнений в качестве “формулы” органического вещества была принята модель Редфилда [27]. Из приведенных уравнений видно, что деструкция органического вещества приводит к образованию гидрокарбонат-ионов и, следовательно, к увеличению щелочности. Степень этого влияния зависит от внешних условий. Сульфатредукция (реакция (1)) приводит к значительному увеличению щелочности, поскольку в результате этой реакции анионы сильной кислоты (SO₄²⁻) превращаются в сероводород, гидросульфид и происходит образование

гидрокарбонат-ионов. При этом каждая окисленная “молекула” органического вещества увеличивает щелочной резерв раствора на 121 моль. Доказательством протекания сульфатредукции в осадках р. Раздольной являются обнаруженные в осадках сульфидные минералы железа: пирит, гидротроилит, моносульфид железа. Продуктами метаногенеза (реакция (2)) являются газы (CH₄ и CO₂), а также гидрокарбонат-ион. Однако в этом случае каждая разложившаяся “молекула” органического вещества производит лишь 15 молей щелочности, т.е. почти на порядок меньше в сравнении с процессом сульфатредукции.

На рис. 6 показана корреляция TA–NH₄⁺ в поровой воде всех отобранных в реке осадков. Из уравнения линейной регрессии между TA и NH₄⁺ для всех колонок осадков, кроме колонок К2, К3 и К6, следу-

ет, что значение $dTA/dNH_4^+ = 5.139(\pm 0.464)$. Эта величина близка к стехиометрическому отношению Редфилда при изменении DIC и NH_4^+ в процессе сульфатредукции (реакция (1)), где $dDIC/dNH_4^+ = 6.6$. Из рисунка 6 видно, что доминирующим процессом, в результате которого возрастает щелочность в поровой воде всех осадков, кроме керна К2, является сульфатредукция. Наблюдаемое увеличение щелочности в поровой воде колонок К3 и К6 (до 21.31 ммоль/кг и 23.85 ммоль/кг, соответственно) значительно превосходит величины, рассчитанные из стехиометрических отношений Редфилда для процесса сульфатредукции (рис. 6). Очевидно, что в осадках колонок К3 и К6 процесс сульфатредукции прошел практически полностью, т.к. концентрация SO_4^{2-} -ионов в поровой воде этих колонок составляет менее 1 ммоль/кг. Однако рост щелочности после этого не прекратился, а продолжился в результате начавшегося процесса метаногенеза (реакция (2)). Действительно, щелочность, рассчитанная из стехиометрии Редфилда в результате реакций (1) и (2), хорошо согласуется с измеренными значениями для поровой воды верхней части колонки К3 (рис. 6). В нижней части этой колонки, а также в колонке К6 обнаружен "избыток" щелочности по сравнению с рассчитанной для реакций (1) и (2) (рис. 6).

Помимо сульфатредукции и метаногенеза, возможны две причины возникновения дополнительного щелочного резерва в поровой воде колонок К3 и К6. Согласно одной из них, увеличение щелочности является результатом химического выветривания силикатных и алюмосиликатных минералов. Силикатные и алюмосиликатные минералы (полевые шпаты, пироксены, слюды, амфиболы, глинистые минералы) доминируют в осадках эстуария реки Раздольной [9]. Продуктом химического выветривания изверженных силикатных минералов (полевые шпаты, пироксены, амфиболы, оливин) является гидрокарбонат-ион и глинистые минералы [28]. Схематично процесс химического выветривания можно представить следующим образом:



Химическое выветривание изверженных минералов интенсифицируется с ростом концентрации двуокиси углерода в растворе [28]. Именно для станций К3, К6 характерны чрезвычайно высокие парциальные давления углекислого газа (рис. 5в), что, безусловно, будет способствовать химическому выветриванию силикатных минералов.

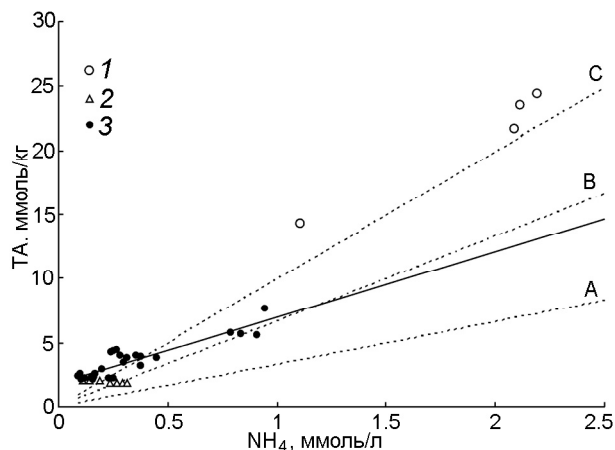
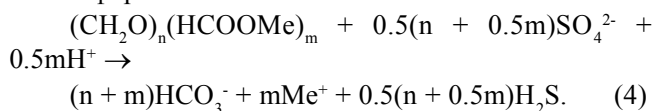


Рис. 6. Взаимосвязь концентраций NH_4 и ТА в поровых растворах осадков р. Раздольной.

1 – колонки К3 и К6, 2 – колонка К2, 3 – остальные колонки. Сплошной линией показана линейная регрессия ($TA = 5.139(\pm 0.464) \cdot NH_4 + 1.822(\pm 0.182)$) для всего набора данных, кроме колонок К3, К6 и К2. Пунктирными линиями А, В, С показана взаимосвязь NH_4 и ТА при метаногенном разложении органического вещества (ур. 2), сульфатредукции (ур. 1) и как результат полного перехода метаболитического CO_2 в гидрокарбонат-ион, соответственно.

Наблюдаемое в поровой воде колонок К3 и К6 "избыточное" увеличение щелочности сопровождается ростом концентрации растворенного кремния (рис. 4г) и магния (рис. 3б). В распределении концентрации ионов Ca^{2+} при этом не обнаружено видимого изменения по сравнению с другими осадками (рис. 3а). Это возможно, если поступление Ca^{2+} в поровую воду при выветривании силикатов маскируется одновременно проходящим процессом осаждения аутигенных карбонатных минералов. На первый взгляд, в поровой воде колонок К3 и К6 созданы все условия для хемогенного образования карбоната кальция. Этому способствует высокая щелочность и высокая степень насыщения по отношению к кальциту (рис. 5а, г). Несмотря на это, карбонатная минерализация в колонках К3 и К6 не происходит; карбонатные конкреции не были обнаружены ни в одном из исследованных осадков. Главным препятствием на пути образования аутигенного карбоната кальция является высокая концентрация углекислоты [16]. Возможно, увеличение концентрации магния на фоне постоянного содержания кальция в поровых растворах колонок К3 и К6 связано с тем, что процессу химического выветривания в этих осадках подвергался обогащенный магнием минерал оливин, изменение структуры которого в среде с нейтральным рН и привело к обогащению поровой воды ионами Mg^{2+} [25].

Вторая возможная причина – бактериальное разложение солей органических кислот (фульваты, гуматы, соли жирных и уоновых кислот). Для анаэробных условий схематически это можно представить в форме:



Здесь Me^+ – катион, соответствующий карбоксильной группе органической кислоты. При сульфат-редукции органического вещества, не содержащего карбоксильные группы, один моль сульфат-иона генерирует два моля щелочности. В соответствии со стехиометрией реакции (4), окисление карбоксильной группы сульфат-ионом генерирует шесть молей щелочности. Высокие концентрации гумусового вещества, характерные для станций К3, К6 (рис. 4б), являются аргументом в пользу этого механизма генерирования дополнительной щелочности.

В настоящий момент у нас нет убедительных доказательств относительно предпочтения одной из двух версий, объясняющих “избыточную” щелочность. В любом случае ее возникновение связано с диагенезом органического вещества, содержащегося в заметных количествах в осадке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты комплексных гидрохимических и геохимических исследований речной воды и поровой воды донных отложений позволили установить следующие характерные особенности речной части эстуария р. Раздольной.

– В зимний сезон придонные и поровые воды р. Раздольной в нижнем ее течении имеют морскую природу. Этот вывод следует из результатов химического анализа и изучения ион-хлорных отношений макрокомпонентов поровой воды. Это означает, что эстуарий реки в географическом отношении простирается далеко вверх (более 20 км) по течению реки и маргинальный фильтр, т.е. область перехода от собственно речных вод к морским, отодвигается от устья реки. Такая ситуация способствует очищению залива, т.к. многие вещества, и в первую очередь аллохтонное органическое вещество, осаждаются в реке, поскольку органическое вещество коагулирует и осаждается в области соленостей 1–15 ‰ [11].

– Исследуемые осадки представляют собой восстановленные илы темного серо-зеленого цвета с линзами и прослойками гидротроилита, а также черные илы, содержащие сульфидные минералы железа: пирит, гидротроилит, моносουλфид железа. Присутствие сульфидных минералов является пря-

мым доказательством сульфатредукции в исследуемых осадках.

– Диагенез органического вещества является главной причиной существенного изменения макрокомпонентного состава поровых вод исследуемых осадков. Наиболее интенсивно этот процесс проявляется для колонок К3 и К6, отобранных в глубоких местах реки. Поровая вода в этих осадках содержит самые высокие концентрации биогенных элементов, парциальное давление двуокиси углерода превышает 20000 мкатм. Именно в этих осадках была обнаружена “избыточная” щелочность, содержание которой невозможно объяснить сульфатредукцией и метаногенезом. Было выдвинуто предположение о двух процессах: химическое выветривание силикатных минералов и бактериальная минерализация солей органических кислот, в результате которых образуется избыточная щелочность поровой воды осадков.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Колтунову А.М. и Тищенко П.П. (ТОИ ДВО РАН) за отбор проб воды и грунта, который выполнялся часто в тяжелых метеорологических условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ДВО № 09-3-А-07-326 и грантов РФФИ 08-05-00696-а, 11-05-00241-а, 11-05-98543-р_восток_a

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометиздат, 1970. С. 221–279.
2. Аникиев В.В., Барчук И.Ф., Булкин В.С. и др. Фракционирование литофильных элементов в донных осадках эстуария р. Раздольная-Амурский залив // Геохимия. 1988. № 11. С. 1655–1661.
3. Аникиев В.В., Перепелица С.А., Шумилин Е.Н. Оценка влияния антропогенных и природных источников на пространственное распределение тяжелых металлов в донных отложениях залива Петра Великого // Геохимия. 1993. № 9. С. 1328–1340.
4. Бруевич С.В. Определение щелочности в малых объемах морской воды прямым титрованием // Инструкция по производству химических исследований морской воды. Л.: Главсевморпуть, 1944. 83 с.
5. Валяшко М.Г. Закономерности формирования месторождений солей. М.: Изд-во МГУ, 1962. 398 с.
6. Гомоюнов К.А. Гидрологический очерк Амурского залива и реки Суйфун // Производительные силы Дальнего Востока (Тр. 1-й конф.). Владивосток, 1927. С. 73–91.
7. Гурский Ю.Н., Валяшко М.Г. Закономерности формирования химического состава иловых вод Черного моря // Химико-океанологические исследования. М.: Наука, 1977. С. 67–84.
8. Гурский Ю.Н. Особенности химического состава иловых вод Белого моря // Океанология. 2005. Т. 45, № 2. С. 224–239.

9. Дударев О.В., Боцул А.И., Савельева Н.И. и др. Масштабы изменчивости литолого-биогеохимических процессов в эстуарии реки Раздольная (Японское море): потоки терригенного материала и формирование донных осадков // *Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием речного стока*. Владивосток: Дальнаука, 2005. С. 4–40.
10. Звалинский В.И., Марьяш А.А., Стоник И.В. и др. Продукционные и гидрохимические характеристики льда, подледной воды и донных осадков эстуария реки Раздольной (Амурский залив, Японское море) в период ледостава // *Биология моря*. 2010. Т. 36, № 3. С. 186–195.
11. Лапин И.А., Аникиев В.В., Винников Ю.А. и др. Биогеохимические аспекты поведения растворенного органического вещества в эстуарии р. Раздольная-Амурский залив Японского моря // *Океанология*. 1990. Т. 30, № 2. С. 234–240.
12. Марьяш А.А., Ходоренко Н.Д., Звалинский В.И. и др. Хлорофилл, гуминовые вещества и органический углерод в эстуарии реки Раздольной в период ледостава // *Вестн. ДВО РАН*. 2010. № 6. С. 44–51.
13. Поливанова А.И. Струйное гравитационное движение – один из важнейших факторов формирования состава подземных вод // *Геохимия природных вод*. Л.: Гидрометеоздат, 1985. С. 295–305.
14. Тищенко П.П., Тищенко П.Я., Звалинский В.И. и др. Карбонатная система Амурского залива (Японское море) в условиях гипоксии // *Океанология*. 2011. Т. 51, № 2. С. 246–257.
15. Тищенко П.Я., Павлова Г.Ю., Зюсс Е. и др. Щелочной резерв поровых вод Охотского моря в местах выделения метана // *Геохимия*. 2001. № 6. С. 658–664.
16. Тищенко П.Я., Деркачев А.Н., Павлова Г.Ю. Образование карбонатных конкреций в местах выделения метана // *Тихоокеан. геология*. 2001. Т. 20, № 3. С. 58–67.
17. Тищенко П.Я., Вонг Ч.Ш., Павлова Г.Ю. и др. Измерение рН морской воды с помощью ячейки безжидкостного соединения // *Океанология*. 2001. Т. 41, № 4. С. 849–859.
18. Тищенко П.Я., Чичкин Р.В., Ильина Е.М. и др. Измерение рН в эстуариях с помощью ячейки безжидкостного соединения // *Океанология*. 2002. Т. 42, № 1. С. 32–41.
19. Тищенко П.Я., Вонг Ч.Ш., Волкова Т.И. и др. Карбонатная система эстуария реки Раздольной (Амурский залив Японского моря) // *Биология моря*. 2005. Т. 31. С. 51–60.
20. Тищенко П.Я., Вальманн К., Василевская Н.А. и др. Вклад органического вещества в щелочной резерв природных вод // *Океанология*. 2006. Т. 46, № 2. С. 211–219.
21. Тищенко П.Я., Лобанов В.Б., Звалинский В.И. и др. Сезонная гипоксия Амурского залива (Японское море) // *Изв. ТИНРО*. 2011. Т. 165. С. 108–129.
22. Clegg S.L., Whitfield M. Activity coefficients in natural waters // *Activity Coefficients in Electrolyte Solution* / Ed. K.S. Pitzer. 2nd ed. Roca raton Ann Arbor Boston. London: CRS Press, 1991. P. 279–434.
23. Diaz R.J., Rosenberg R. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems // *Science*. 2008. V. 321. P. 926–929.
24. Dickson A.G., Sabine C.L., Christian J.R. (Eds.). Guide to best practices for ocean CO₂ measurements // *PICES Spec. Publ. 3*, 2007. 191 pp.
25. Golubev S.V., Bauer A., Pokrovsky O.S. Effect of pH and organic ligands on the kinetics of smectite dissolution at 25°C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2006. V. 70. P. 4436–4451.
26. Grasshoff K., Ehrhardt M., Kremling K. Methods of seawater analysis // *Verlag Chemie*. 1983.
27. Redfield A.C., Ketchum B.H., Richards F.A. The influence of organisms on the composition of seawater // *The Seas*. 1963. V. 2. P. 26–77.
28. Wallmann K., Aloisi G., Haeckel M. et al. Silicate weathering in anoxic marine sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. V. 72. P. 3067–3090.

Рекомендована к печати О.В. Чудаевым

G. Yu. Pavlova, P. Ya. Tishchenko, N. D. Khodorenko, M. G. Shvetsova, S. G. Sagalaev

The major ion composition and carbonate equilibrium in the sediment pore water of the Razdolnaya River estuary (Amur Bay, the Sea of Japan)

In February of 2010 complex investigations of river water and sediment pore water were conducted in the downstream of the Razdolnaya River. The major ion composition suggests that in winter season bottom waters and sediment pore waters in the downstream of the river are of the sea origin. Geographically, the estuary of the Razdolnaya River stretches upstream for a distance of more than 20 km. It has been established that the studied sediments are deoxidated silt sediments highly enriched in iron sulfide minerals (pyrite, hydrotroilite, monosulfide) evidence ing the sulfate reduction process in the studied sediments. Early diagenesis of organic matter accounts for sulfate ion reduction and alkalinity increase in the sediment pore water. Pore water of the sediments from deep bottom pits was highly alkaline that cannot be explained by sulfate reduction and methane genesis. It was supposed that chemical silicate weathering and bacterial mineralization of the organic acid salts may cause abundance of alkalinity in the studied sediment pore water.

Key words: major ion composition, carbonate equilibrium, organic matter, pore water of anoxic sediments, marginal filter, estuary, Razdolnaya River, Amur Bay, the Sea of Japan..