

УДК 556.545:551.35

## ВЛИЯНИЕ МЕЖГОДОВЫХ ВАРИАЦИЙ РЕЧНОГО СТОКА НА ГЕОХИМИЮ ЭСТУАРНОГО СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА

© 2022 г. В. М. Шулькин<sup>1, \*</sup>, В. А. Григорьев<sup>2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Тихоокеанский институт географии ДВО РАН,  
Владивосток, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле,  
Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: shulkin@tigdvo.ru

\*\*e-mail: v.a.grigorev@spbu.ru

Поступила в редакцию 10.06.2021 г.

После доработки 25.11.2021 г.

Принята к публикации 16.12.2021 г.

На примере эстуария средней по размеру реки бореальной зоны (р. Раздольная, Приморье, РФ) показано, что даже 5–6 кратное увеличение среднегодовых величин твердого речного стока сопровождается лишь 10–20% увеличением содержания пелитовых фракций в поверхностном 1–2 см слое осадков внешней части эстуария, расположенной в приемном бассейне – Амурском заливе Японского моря. Химический состав осадков внутреннего эстуария, расположенного в пределах речного русла, контролируется в основном вариациями гранулометрического состава. Во внешнем эстуарии дополнительным фактором, повышающим содержание Hg, Cd, Pb, Cu, Zn в верхнем 30–35 см слое отложений является загрязнение от г. Владивостока. Концентрации Mo и органического углерода ( $C_{орг}$ ) также повышены в осадках внешнего эстуария, но за счет гидрогенной аккумуляции с последующим накоплением при восстановительном диагенезе для Mo, и повышенной продукции планктона для  $C_{орг}$ . Оценить вертикальное распределение характеристик в верхнем слое эстуарных отложений в результате изменения интенсивности загрязнения, а также за счет деструкции органического вещества при восстановительном диагенезе, возможно только с учетом скорости осадконакопления.

**Ключевые слова:** донные осадки, эстуарии, тяжелые металлы,  $^{210}\text{Pb}$ -метод, восстановительный диагенез, гранулометрический состав, р. Раздольная, Японское море

DOI: 10.31857/S0030157422050185

### ВВЕДЕНИЕ

В большинстве природно-климатических зон речной сток характеризуется высокой сезонной вариабельностью, что затрудняет оценку его влияния на долговременные изменения в прилегающих морских акваториях по характеристикам водной толщи. Использование донных отложений, отражающих в своем составе итог всего комплекса процессов в эстуариях и прибрежно-морских экосистемах, имеет очевидные преимущества при изучении межгодовых и более долговременных изменений среды [8], хотя сезонные изменения в химическом составе прибрежных и эстуарных донных осадков также могут быть весьма значительны [28, 32]. Реконструкции по донным отложениям основываются на характеристике вертикального распределения показателей по колонкам с параллельным определением возраста отложений. Один из наиболее распространенных методов датирования – по изменению концентрации

различных радиоизотопов в зависимости от интересующего временного масштаба. В частности, для процессов в интервале от 10 до 100–150 лет используют  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{137}\text{Cs}$  [13, 18]. При этом ключевым моментом является получение ненарушенных перемешиванием колонок современных донных осадков [7]. Однако в системе фациальных обстановок эстуариев и прибрежных акваторий участки постоянной аккумуляции отложений скорее исключение, чем правило. Вертикальное распределение геохимических показателей в переложенных и/или эродированных отложениях может быть использовано для характеристики долговременных процессов с осторожностью [21, 25]. Очевидна желательность разделения и учета роли пространственной, сезонной и межгодовой изменчивости при анализе химического и гранулометрического состава эстуарных донных отложений с целью использования этих данных для оценки изменения среды. Например, изучение

эстуария р. Янцзы, твердый сток которой за последние 70 лет уменьшился втрое за счет зарегулирования стока, позволило оценить возможности и ограничения использования  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{137}\text{Cs}$  для датирования донных отложений прилегающих акваторий [34]. В частности, было показано, что толщина слоя подвижного ила, накапливаемого за 3–6 лет, достигает 11 см [38], и в пределах этого ила выделяется верхний слой толщиной 2–4 см, меняющийся сезонно [37]. Формирование слоя подвижного ила характерно и для макроприливных эстуариев других крупных рек (Миссисипи, Амазонка) [19, 20, 23]. В то же время недостаточно изучено влияние межгодовых вариаций речного стока на отложения микроприливных эстуариев малых и средних рек бореальной и арктической зон, где последние годы преобладает тренд увеличения речного стока, и необходим учет влияния этой данной тенденции на седиментогенез в эстуариях и прилегающих морских акваториях [22].

Целью данной статьи является характеристика влияния межгодовой изменчивости речного стока на геохимию седиментогенеза на примере микроприливного эстуария типичной средней по размеру р. Раздольная (Приморский край, РФ) по геохимическим и литологическим показателям донных отложений, включая концентрацию  $^{210}\text{Pb}$  в колонках длиной 30–35 см. В частности, предполагается ответить на следующие вопросы:

1) в какой степени современная межгодовая изменчивость речного стока влияет на гранулометрический и химический состав поверхностного 1–2 см слоя донных отложений различных участков эстуария;

2) каковы возможности и ограничения использования  $^{210}\text{Pb}$  для определения скорости осадконакопления донных отложений различных участков микроприливного эстуария р. Раздольная, а также для изучения динамики диагенетических и биогеохимических процессов при седиментогенезе;

3) какова роль вариаций речного стока, антропогенной нагрузки, гранулометрического состава, а также диагенетических процессов в изменении геохимических показателей в верхнем 35 см слое донных отложений эстуария, накопившихся за последние 70–100 лет.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

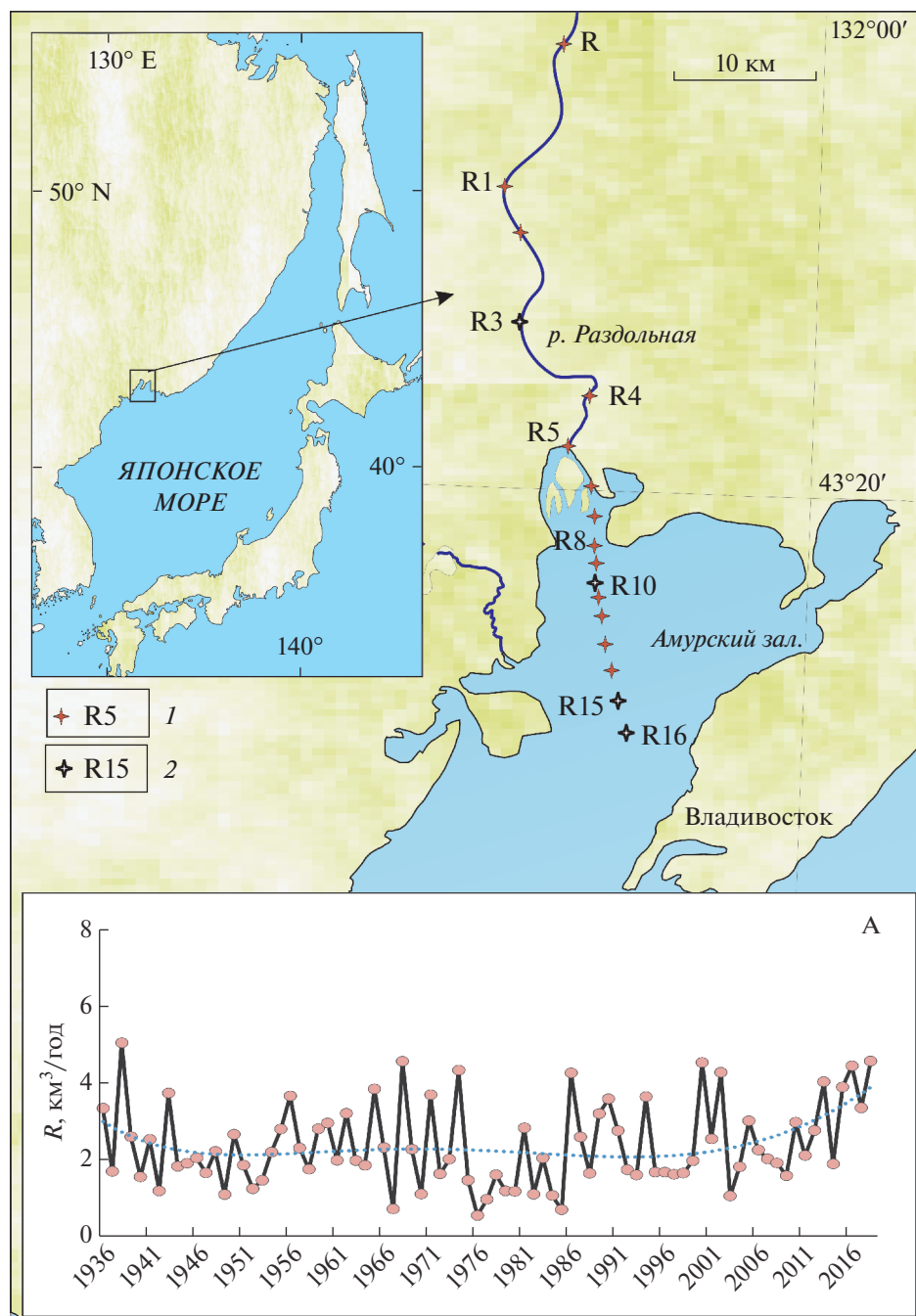
Эстуарий реки Раздольная расположен в кутовой части Амурского залива, который является северо-западной частью залива Петра Великого Японского моря. В эстуарии можно выделить два участка: внутренний, локализованный в нижних 25 км русла р. Раздольная и внешний, расположенный в северной части Амурского залива. Эти

участки разделены песчаным баром, к которому с речной стороны примыкает лиман глубиной 1–3 м (рис. 1).

Седиментогенез и биогеохимические процессы в Амурском заливе изучены достаточно подробно. Определен химический состав донных отложений [4], в том числе современный уровень их загрязнения [10], охарактеризована скорость осадконакопления в центральной и северной частях залива с использованием  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{137}\text{Cs}$  [5]. Изучена пространственная изменчивость концентраций широкого круга химических элементов в субколлоидных фракциях донных отложений эстуария р. Раздольная и Амурского залива [11], которые как считают авторы, являются более чувствительными индикаторами биогеохимических процессов, чем осадки в целом. В то же время показано [16], что химический состав донных отложений эстуария р. Раздольная на 67% контролируется вариациями гранулометрического состава. В процессе изучения гидрохимических процессов в Амурском заливе охарактеризована сезонная гипоксия, формирующаяся во внешнем и внутреннем эстуарии р. Раздольная во второй половине лета и в начале осени [29, 35], а также деструкция органического вещества в донных отложениях северной части Амурского залива [14].

Водный сток р. Раздольная варьируется от 0.56 до 5.90 км<sup>3</sup>/год (среднее многолетнее 2.27 км<sup>3</sup>/год) (<https://gmvo.skniivh.ru>). При этом последние 15–18 лет наблюдался значимый тренд увеличения стока, реализующийся на фоне чередованием маловодных и многоводных периодов длительностью 3–5 лет, тогда как в предыдущий период средний уровень стока был достаточно постоянен, несмотря на выраженное чередование маловодных и многоводных лет (рис. 1А). Данные по содержанию взвеси в р. Раздольная [15] в сочетании с данными по водному стоку позволяют оценить увеличение твердого стока в 2014–2019 гг. от 60 до 400 тыс. тонн/год [16]. При этом 90% речного стока реализуется с апреля по октябрь в соответствии с муссонным характером климата региона.

Колонки донных отложений на станции R3 (глубина 6 м), расположенной во внутреннем эстуарии в 15 км выше устья реки, и на станции R10 (глубина 5 м), расположенной в 1 км мористее устьевого бара были отобраны в июле 2015 г. после маловодного 2014 г., но до паводка, наблюдавшегося в конце августа 2015 г. Колонки во внешнем эстуарии на станциях R15 (глубина 18 м) и R16 (глубина 20 м), расположенных в Амурском заливе в 9 и 12 км от устья, были отобраны в июне 2019, т.е. после 4-летнего периода повышенного стока (рис. 1А). Таким образом, колонки отбирали в один и тот же период перед сезонной гипоксией, наблюдаемой в Амурском заливе в июле-



**Рис. 1.** Схема района работ: 1 – места отбора поверхностных проб донных отложений в 2015, 2017 и 2019 гг., 2 – места отбора колонок в 2015 и 2019 гг. На врезке А – межгодовая изменчивость среднегодовых величин стока  $R$  ( $\text{км}^3/\text{год}$ ) р. Раздольная в 1936–2019 гг.

августе [35]. Колонки отбирали гравитационной трубкой “Kadjak” с контролем ненарушенности границы дно–вода. В колонках были определены вариации гранулометрического и химического состава с дискретностью 1–2.5 см (в колонке R16 с дискретностью 5 см). Кроме того, на отдельных горизонтах (табл. 1) была определена концентрация  $^{210}\text{Pb}$  для оценки скорости осадконакопле-

ния. Глубина дна на станциях R3, R10, R15 и R16 в 2015–2019 гг. не менялась. Помимо этого, в 2015 и 2017 гг. с помощью дночерпателя Ван-Вина были отобраны пробы поверхностного 1–2 см слоя донных отложений по всему разрезу от ст. R1, расположенной в 20 км выше устья реки (ст. R8) до ст. R16, а в 2019 г. – на мористой части разреза от ст. R10 до ст. R16 (рис. 1). Целью повторных от-

**Таблица 1.** Неравновесные (“избыточные”) концентрации  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  (Бк/кг) в отдельных слоях колонок из внешней (R15, R16), устьевой (R10) и внутренней (R3) частей эстуария р. Раздольная

R16 слой, см	R16 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$	R15 слой, см	R15 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$	R10 слой, см	R10 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$	R3 слой, см	R3 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$
0–1	197.7 ± 8.4	0–2	148.1 ± 6.0	0–1	28.6 ± 3	0–1.5	38.6 ± 3.8
1–5	183.8 ± 6.7	3–5	163.3 ± 6.5	1–2	19.8 ± 2.9	3–4	44.3 ± 3.2
5–10	152.5 ± 6.4	7.5–10	152.9 ± 6.2	2–4	15.0 ± 2.3	5–6	52.7 ± 2.7
10–15	97.5 ± 4.4	12.5–15	108.0 ± 4.8	6–8	15.4 ± 2.1	8–10	41.2 ± 3.1
15–20	62.1 ± 3.1	17.5–20	79.2 ± 4.1	12–14	0 (концентрации в этих слоях приняты за равновесные)	12–13	19.9 ± 1.6
20–25	35.3 ± 2.3	22.5–25	58.2 ± 3.8	16–18		15–16	6.9 ± 2.4
25–30	16.3 ± 1.5	27.5–30	35.2 ± 2.2	20–22		18–20	9.6 ± 1.5
30–35	9.0 ± 1.3	30–35	26.7 ± 1.5	24–26			

боров была оценка возможного влияния межгодовых вариаций речного стока на состав поверхностного слоя донных отложений.

Гранулометрический состав осадков определяли методом лазерной дифракции на приборе Fritsch Analyzette 22 Nano с предварительным отделением песчаных фракций (>0.1 мм) мокрым ситованием. Влажность отложений определяли после высушивания до постоянного веса при 105°C. Содержание  $C_{\text{орг}}$  определяли методом каталитического окисления на анализаторе Shimadzu TOCvnp. Концентрации металлов (Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Ni) в донных отложениях определяли атомно-абсорбционным методом на приборе Shimadzu 6800 F/G после полного кислотного разложения проб смесью кислот HF-HClO<sub>4</sub>. Кроме того, разложенные пробы поверхностного слоя, а также пробы колонок R15 и R16 были проанализированы методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) на масс-спектрометре Agilent 7500se (ЦКП ДВГИ ДВО РАН) на более широкий круг элементов, включая Mo. Расхождение данных атомно-абсорбционного и масс-спектрометрического анализов по содержанию Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Ni не превышало 15%. Концентрацию Hg определяли на приборе РА-915+ из отдельной навески материала, высушенного при комнатной температуре. Правильность определения концентрации металлов контролировали анализом стандартных образцов BCSS-1 и MESS-4. Расхождение с паспортными данными не превышало 8–12%.

Общую концентрацию  $^{210}\text{Pb}$  в слоях колонок (табл. 1) определяли по удельной альфа-активности дочернего и равновесного с ним изотопа  $^{210}\text{Po}$  согласно стандартной методике [1] в лаборатории Геоморфологических и палеогеографических исследований полярных регионов и Мирового океана СПбГУ. Расчет средних скоростей осадконакопления проводился по вертикальному рас-

пределению содержания неравновесного избыточного изотопа  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  в отдельных слоях колонок донных отложений по модели постоянной начальной концентрации  $^{210}\text{Pb}$  [30]. При этом в качестве равновесной концентрации  $^{210}\text{Pb}_{\text{supp}}$ , поддержанной радиоактивным равновесием в ряду  $^{238}\text{U}$ , для всех колонок было принято средневзвешенное значение концентраций  $^{210}\text{Pb}$ , определенных для 4 нижних слоев колонки R10 –  $23.4 \pm 0.7$  Бк/кг., т.к. только в этой колонке спад активности  $^{210}\text{Pb}$  на протяжении достаточно длинного отрезка (12–26 см по глубине) убедительно свидетельствует о практически полном распаде  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  и выходе в область равновесных концентраций  $^{210}\text{Pb}_{\text{supp}}$ . Это допущение подтверждается тем, что концентрация  $^{226}\text{Ra}$  (в равновесии с которым находится  $^{210}\text{Pb}_{\text{supp}}$ ), в донных отложениях северной части Амурского залива составляет  $23 \pm 2$  Бк/кг [5], что практически равно принятому нами значению  $^{210}\text{Pb}_{\text{supp}}$ . Постоянство или увеличение концентрации  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  при переходе от верхнего слоя к нижерасположенным горизонтам интерпретировали как признак перемешивания осадочного материала в результате биотурбации, взмучивания и/или интенсивного латерального перемещения и переотложения [7]. Скорость осадконакопления (S) определяли в соответствии с принятой моделью из соотношения, определяемого законом радиоактивного распада:

$$A(x) = A(0)\exp(-\lambda h/S),$$

где  $A(x)$  – концентрация “избыточного”  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  в слое (x), Бк/кг;  $A(0)$  – концентрация “избыточного”  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  в вышележащем слое;  $\lambda$  – постоянная распада  $^{210}\text{Pb}$  –  $0.03122$  год<sup>-1</sup>;  $h$  – разница по глубине залегания между серединами слоев (x) и (0), см (или мм); S – скорость осадконакопления см/год (или мм/год).

Все аналитические работы кроме определения  $^{210}\text{Pb}$  и ИСП МС анализа проводили в ЦКП ЦЛЭДГИС ТИГ ДВО РАН.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Факторы контролирующие межгодовые вариации состава поверхностного слоя отложений эстуария р. Раздольная

Поверхностный 1–2 см слой донных отложений эстуария р. Раздольная представлен обводненными илами черно-бурого цвета. Исключения составляют песчаные осадки в районе устьевого бара. Донные отложения внутренней части эстуария, расположенные в речном русле до устьевого бара (ст. R1–R8), содержат заметную долю (30–60%) алевритовых и песчаных фракций, тогда как в донных отложениях внешней части эстуария, расположенных в северной части Амурского залива, доминируют пелитовые фракции. Гранулометрический состав поверхностного слоя отложений внешнего эстуария закономерно менялся в течение последних 5 лет: на всех станциях содержание пелитовых фракций возрастало с 2015 по 2019 гг. на 12–20%, и в 2019 г. было максимальным (рис. 2а). Глубины при этом не менялись. В донных отложениях внутренней части эстуария р. Раздольная содержание пелитовых фракций в 2017 г. уменьшалось по сравнению с 2015 г. в 1.1–1.4 раза с соответствующим увеличением доли алевритовых и песчаных частиц на 6 станциях из 8 (рис. 2а). Максимальное огрубление отложений наблюдалось на станциях с заметным увеличением глубины.

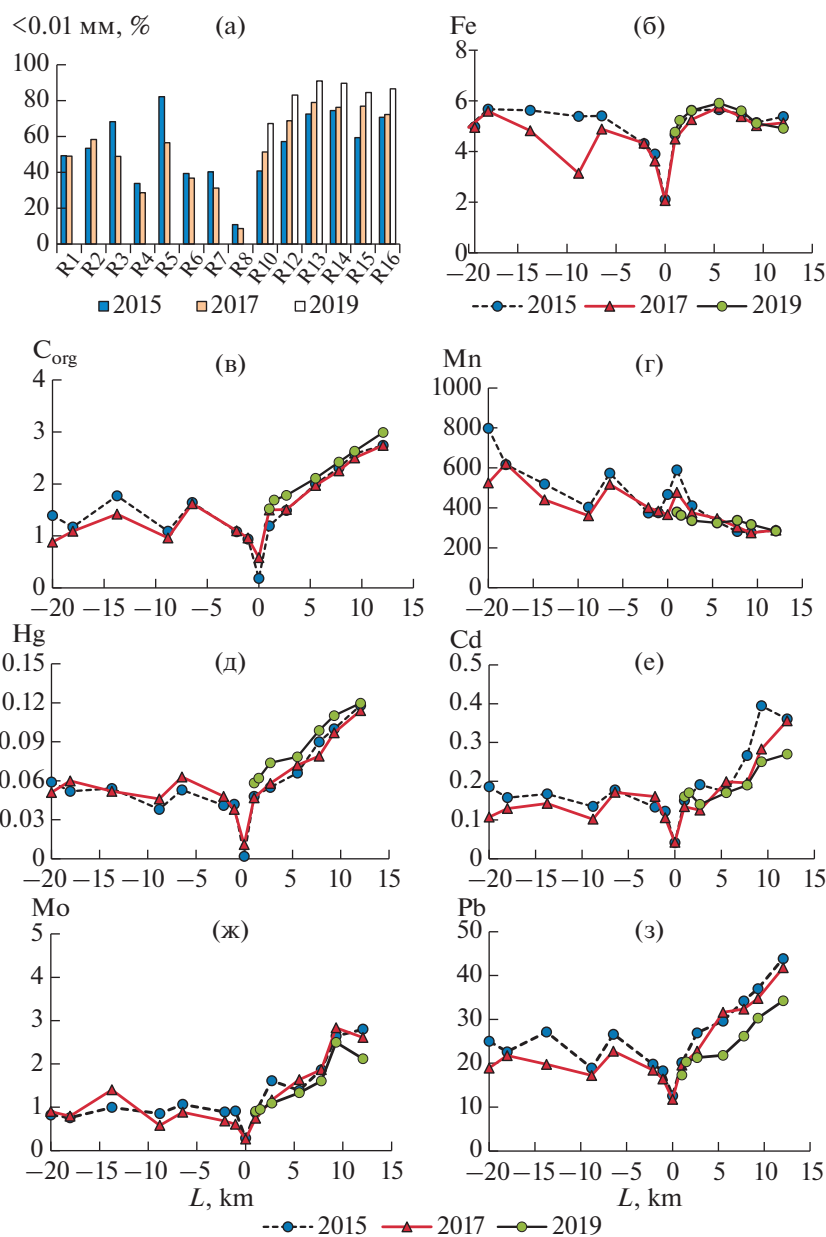
По характеру пространственной изменчивости концентрации в поверхностном слое донных отложений выделяются три группы химических элементов (рис. 2б–2з). Первая группа представлена Fe (рис. 2б), а также широким кругом элементов Al, Ni, Cr, V, PЗЭ [16], для которых характерен близкий уровень концентрации в осадках речной (внутренней) и морской (внешней) частей эстуария. Во вторую группу входят Hg, Cd, Pb (рис. 2д, 2е, 2з), Zn, Cu (на рис. 2 не показаны), а также  $\text{C}_{\text{орг}}$  и Mo (рис. 2в, 2ж), концентрации которых в донных отложениях речной части эстуария варьируют в соответствии с гранулометрическим составом [16], а во внешней морской – увеличиваются по мере удаления от реки. Третья группа представлена Mn (рис. 2г) для которого наблюдается очевидный тренд снижения от речной части эстуария к мористой. При этом, Mn – единственный из рассматриваемых элементов, не обнаруживающий минимума в песчаных осадках устьевого бара, тогда как концентрация всех остальных элементов в песках устьевого бара минимальна (рис. 2).

Более грубый гранулометрический состав поверхностного слоя донных отложений, наблюдае-

мый на станциях внутренней части эстуария в 2019 г. по сравнению с 2015 г. (рис. 2а) объясняется увеличением водного стока и активизацией эрозионных процессов [3] при муссонных паводках, наблюдавшихся в р. Раздольная в 2015–2018 гг. (рис. 1). Логично предположить, что устойчивое увеличение с 2015 по 2019 гг. доли пелитового материала в поверхностном слое отложений внешней части эстуария, расположенных в Амурском заливе (рис. 2а), является следствием роста твердого стока в этот период. Вынос осадочного материала р. Раздольная за период 2015–2018 гг. может быть оценен в 1.4 млн. тонн [16]. Принимая объемный вес верхнего слоя отложений  $1.5 \text{ г/см}^3$ , а площадь северной части Амурского залива  $75 \text{ км}^2$ , получаем, что при равномерном распределении по данной акватории такой твердый сток смог бы обеспечить накопление слоя ила 12 мм за 4 года, или 3 мм/год. Скорость осадконакопления на станциях R15 и R16 по распределению  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  составляет сопоставимые 3.0–4.4 мм/год, что подтверждает возможность влияния межгодовых вариаций стока на состав поверхностного слоя осадков. Наблюдаемое увеличение концентрации Hg, Cd, Pb, Zn, Cu, Mo и  $\text{C}_{\text{орг}}$  в поверхностном слое донных отложений внешней части эстуария с удалением от устья реки (рис. 2) объясняется комплексом факторов, прежде всего загрязнением со стороны г. Владивосток [4]. Поскольку концентрация Zn, Pb, Hg в верхних 10–20 см донных отложений центральной части Амурского залива составляет 160, 40 и 0.085 мкг/г, соответственно [2, 5], очевидно, что осадочный материал с существенно меньшим содержанием металлов, выносимый р. Раздольная, (рис. 2), будет являться разбавляющей субстанцией. Вероятно, поэтому в алевропелитах северной части Амурского залива, отобранных после 4-летнего периода повышенного стока, концентрация Pb, Cd, Hg не возрастает согласно увеличению доли пелитовых фракций (рис. 2а), а Cd и Pb в 2019 г. даже снижается (рис. 2д, 2е, 2з).

Отдельно необходимо рассмотреть Mo, концентрация которого также демонстрирует относительно низкий уровень в осадках речной части эстуария и постепенное 3х кратное увеличение с удалением от устья в морской части (рис. 2ж). Источников загрязнения Mo в изучаемом районе не зафиксировано. Вероятно, повышенный уровень концентрации Mo в морских илах обусловлен особенностями его поведения при восстановительном диагенезе. Показано [22], что при сульфат-редукции Mo может накапливаться в восстановленных осадках до 130 мкг/г в отсутствие какого-либо специфического загрязнения [33].

Содержание  $\text{C}_{\text{орг}}$  в поверхностном слое донных отложений также демонстрирует 2х-кратное увеличение от реки к морю (рис. 2в). Возможно,

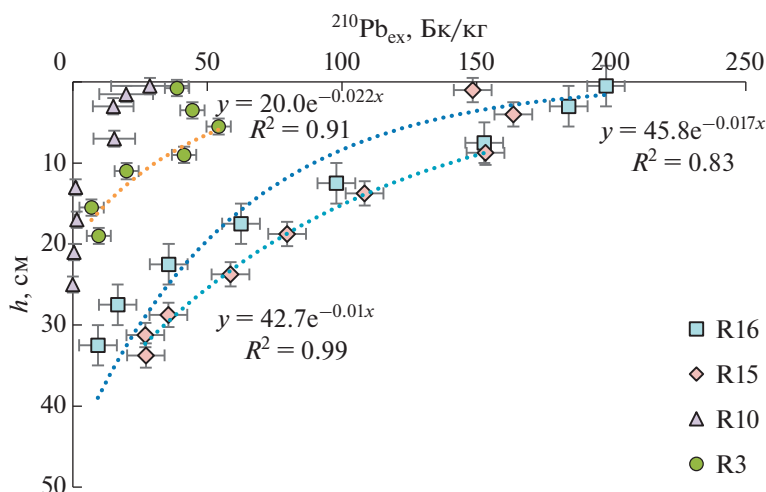


**Рис. 2.** Изменение доли пелитовых фракций (а) и концентрации химических элементов (б–з) в поверхностном слое донных отложений на разрезе вдоль эстуария р. Раздольная от R1 (20 км выше устья) до R16 (12 км к югу от устья); 0 км соответствует устьевому бару (ст. R8). Концентрации  $C_{\text{орг}}$  и Fe в %, остальных элементов – в мкг/г.

это отражает повышенную продуктивность прибрежных вод залива Петра Великого, в илистых отложениях которого концентрация  $C_{\text{орг}}$  2–3% наблюдается и в отсутствие загрязнения [14]. Не исключено, что определенную роль может играть и антропогенная нагрузка при которой также отмечается повышенное содержание  $C_{\text{орг}}$  в осадочном материале [5].

Марганец – это единственный элемент, демонстрирующий явное снижение концентрации в отложениях от речной части эстуария к морской

(рис. 2г) и практически не зависящий от вариаций гранулометрического состава [16]. Во многих эстуарных и морских экосистемах была показана ведущая роль окислительно-восстановительных процессов в контроле распределения Mn между раствором, взвесью и донными отложениями [6, 12, 19, 33]. Особенностью Mn является легкость его восстановления до растворимых соединений  $\text{Mn}^{+2}$  при восстановительном диагенезе в отложениях с последующей миграцией в поровую и далее в наддонную воду. Если в воде сохраняется



**Рис. 3.** Изменение концентрации  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  в колонках донных отложений из различных частей эстуария р. Раздольная. Тренды описывают параметры экспоненциального снижения  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  за счет радиоактивного распада. Разброс данных по оси концентрации соответствует ошибке определения  $^{210}\text{Pb}$ , а по вертикали – интервалам опробования колонок.

нормальный кислородный режим, происходит их окисление до твердых фаз гидроксидов  $\text{Mn}^{+3}$  и  $\text{Mn}^{+4}$  во взвеси. При этом концентрация  $\text{Mn}$  в биогенно-терригенной прибрежной взвеси может достигать 2–3.5% [33]. Осаждение этой взвеси, обогащенной  $\text{Mn}$ , ведет к формированию окисленного поверхностного слоя донных отложений, также содержащего достаточно высокие концентрации  $\text{Mn}$ : например, до 0.11–0.67% в эстуарии р. Оби [5], и до 0.4–3.0% в донных отложениях эстуариев рек, впадающих в Ботнический залив [22]. Кроме осаждения взвеси, обогащение марганцем поверхностного слоя отложений вызывается окислением растворенного  $\text{Mn}^{+2}$  поступающего снизу из восстановленных донных осадков [31]. То, что в поверхностном слое донных отложений эстуария р. Раздольная концентрация  $\text{Mn}$  не превышает 500–800 мкг/г (0.05–0.08%) во внутренней речной части и 300–400 мкг/г во внешней морской (рис. 2г) свидетельствует об определяющей роли восстановительной стадии редокс-цикла  $\text{Mn}$  в контроле его содержания в донных отложениях и доминировании восстановительных условий даже в поверхностном слое осадков. Устойчивая тенденция снижения концентрации  $\text{Mn}$  в поверхностном слое отложений от реки в море соответствует интенсификации восстановительного диагенеза от пресноводных к морским донным осадкам [12].

#### Изменение концентрации $^{210}\text{Pb}$ в колонках донных отложений эстуария р. Раздольная и оценка скорости осадконакопления

Данные по содержанию изотопа  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  в отдельных слоях колонок R3, R10, R15 и R16, кото-

рые были рассчитаны для каждого слоя как разница измеренной концентрации  $^{210}\text{Pb}$  соответствующего слоя и средневзвешенного значения концентраций  $^{210}\text{Pb}$  полученного для 4 слоев в пределах горизонта 12–26 см колонки R10 (по соображениям, описанным выше), представлены в табл. 1, а вертикальное распределение  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ , с трендами, аппроксимируемыми экспонентами – на рис. 3.

Распределение  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  в колонке R16, отобранной в северной части Амурского залива в точке с глубиной 20 м, наиболее близко к уменьшению по экспоненте ( $R = -0.995$ ) в соответствии с периодом полураспада (рис. 3). Применение модели постоянной начальной концентрации [30] позволяет оценить время накопления 35 см слоя осадков в  $99.0 \pm 4.8$  лет при средней скорости осадконакопления  $3.2 \pm 0.2$  мм/год. Очевидна значительная погрешность расчета, связанная с большим интервалом опробования данной колонки (5 см) для датирования. То есть, поверхностный 0–5 см слой содержит материал возрастом от 0 до  $16 \pm 1$  лет, накопившийся за период с  $2004 \pm 1$  по 2019 г.

Распределение  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  в колонке R15, отобранной в точке с глубиной 19 м в 2.7 км от R16 на север, т.е. ближе к устью реки, характеризуется высокой изменчивостью в верхнем 10 см слое. Ниже содержание  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  уменьшается по экспоненте в соответствии с постоянной распада. Это уменьшение наблюдается от слоя донных отложений 7.5–10 см до слоя 30–35 см (табл. 1), что позволяет оценить скорость осадконакопления в этом интервале в  $4.2 \pm 0.2$  мм/год за  $55.9 \pm 2.2$  года. Принимая, что скорость осадконакопления верх-

них 10 см колонки R15, была такая же, как в нижележащих слоях, можно оценить “средний” возраст материала этого верхнего вероятно перемешанного слоя в  $24 \pm 1$  года ( $1995 \pm 1 - 2019$  годы). Необходимо отметить, что в основании колонки R15 концентрация  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  была значительно выше, чем для R16 (табл. 1), что указывает на меньший возраст одинаковых по глубине слоев, и подтверждается большей расчетной скоростью осадконакопления.

В наиболее мелководной колонке R10 распределение содержания  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  в верхних 8 см может быть аппроксимировано экспонентой ( $r = -0.98$ ), соответствующей периоду полураспада  $^{210}\text{Pb}$  ( $T_{1/2} = 22.2$  лет). По модели [30] скорость осадконакопления этого слоя составляет  $2.2 \pm 0.5$  мм/год, а время накопления  $20.2 \pm 4.8$  лет, что сопоставимо со временем формирования верхнего перемешанного слоя колонки R15 –  $24 \pm 1$  года. Необходимо отметить очень приблизительный характер этой оценки вследствие малого количества точек. В отложениях внутренней эстуарии (ст. R3) концентрация  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  в верхнем 6 см слое даже возрастала с глубиной, хотя уровень содержания оставался в 3–5 раз ниже, чем в верхнем слое колонок R15 и R16 (табл. 1), отобранных во внешней эстуарии, где доминирует устойчивая аккумуляция осадочного материала. В то же время в интервале от 5–6 см до 15–16 см наблюдалось постепенное уменьшение концентрации  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  по экспоненте ( $r = -0.9898$ ), что позволяет предположить здесь достаточно устойчивую седиментацию и аккумуляцию осадочного материала. Применяя модель постоянной начальной концентрации [30] и закон радиоактивного распада, получаем скорость осадконакопления в этой части колонки  $2.0 \pm 0.1$  мм/год, а продолжительность накопления слоя 5–20 см –  $57.3 \pm 2.5$  лет. Если предположить, что верхняя часть колонки накапливалась с той же скоростью, время накопления перемешенного верхнего 5 см слоя можно оценить в  $25 \pm 1$  лет.

Необходимо подчеркнуть, что в условиях речного русла с очевидным латеральным транспортом и эрозией, определить возраст отложений можно только с рядом допущений. В частности, низкая активность  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  уже в поверхностном слое колонки R3 (табл. 1) может быть связана с тем, что атмосферный  $^{210}\text{Pb}$  еще не полностью зафиксировался на осадочном материале [27]. Тогда поверхностный слой может рассматриваться как современный (соответствующий моменту отбора – 2015 г.), слой 5–6 см имеющий возраст  $1985 \pm 1 - 1990 \pm 1$  год, и далее вниз в соответствии со скоростью осадконакопления  $2.0 \pm 0.1$  мм/год. Альтернативной точкой зрения является предположение, что низкая активность  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  в поверхностном слое колонки R3 связана

с эрозией более молодого верхнего слоя отложений, и проанализированный поверхностный слой имеет на самом деле значительно больший абсолютный возраст. Соответственно, и нижележащие отложения будут более старыми.

### Изменение гранулометрического и химического состава отложений в колонках

В колонке донных отложений внутренней речной части эстуарии р. Раздольная (ст. R3) поверхностный 2 см слой бурого обводненного ила подстилается серо-черным пластичным илом, а ниже 10 см – серым плотным илом. На взморье (ст. R10) поверхностный черно-бурый слой перекрывает черный ил с окисленными следами илоедов. Во внешней эстуарии, расположенном в море (ст. R15 и R16), присутствие зообентоса (полихеты) фиксируется только в поверхностном 2 см слое, а нижележащие отложения представлены визуально однородными черными илами. Все подповерхностные илы имели слабый запах сероводорода.

Изменение доли пелитовых ( $<0.01$  мм) частиц и концентрации ряда химических элементов в колонках донных отложений эстуарии р. Раздольная представлено на рис. 4. Гранулометрический состав верхнего 20–35 см слоя отложений внешней части эстуарии (ст. R15 и R16) практически не менялся в отличие от взморья (ст. R10) и внутреннего эстуарии (ст. R3), где наблюдались слои с повышенным содержанием пелитовых фракций (рис. 4а). Концентрации ряда металлов (Fe, Mn, Cd, Pb) в этих слоях были также повышены. Однако основные тенденции изменения химического состава, наблюдаемые в колонках эстуарных отложений (рис. 4в–4з), не связаны с вариациями гранулометрического состава. В частности, для  $S_{\text{орг}}$  доминировала устойчивая тенденция снижения в колонках от 1.77–2.99 до 0.97–1.99% (рис. 4в). Исключение составляет колонка R10, где уже в поверхностном слое концентрация  $S_{\text{орг}}$  не превышала 1.19% и оставалась на этом уровне по всей колонке. Тенденцию снижения вниз по колонкам демонстрирует и Mn (рис. 4г).

Для группы металлов (Cd, Hg, Pb, Cu, Zn) вертикальное распределение принципиально различается для внешней и внутренней частей эстуарии. Во внешней эстуарии наблюдается увеличение концентрации в подповерхностных слоях, тогда как во внутренних участках содержание остается на одном относительно низком уровне или контролируется вариациями гранулометрического состава (рис. 4д, 4е, 4з). Явный максимум концентрации в слое 10–20 см колонок внешнего эстуарии наблюдается и для Mo (рис. 4ж).



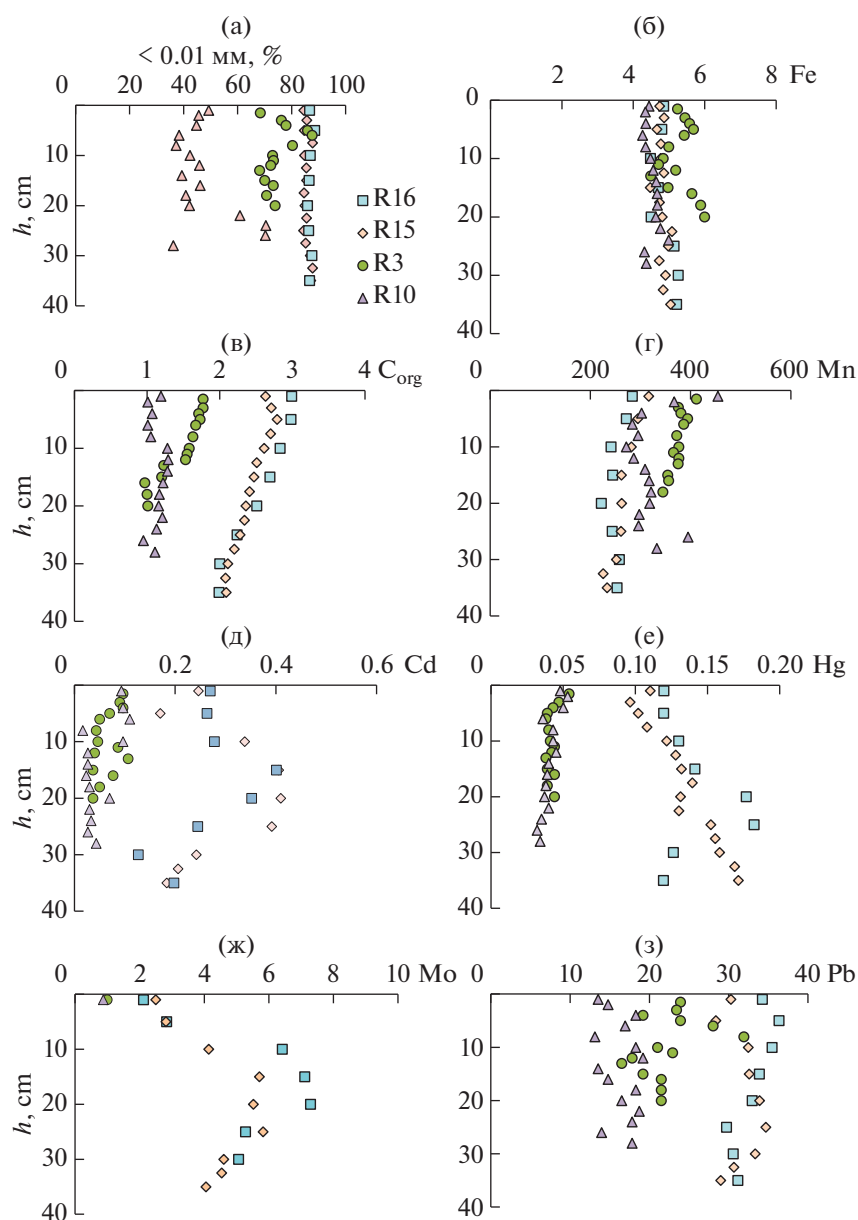
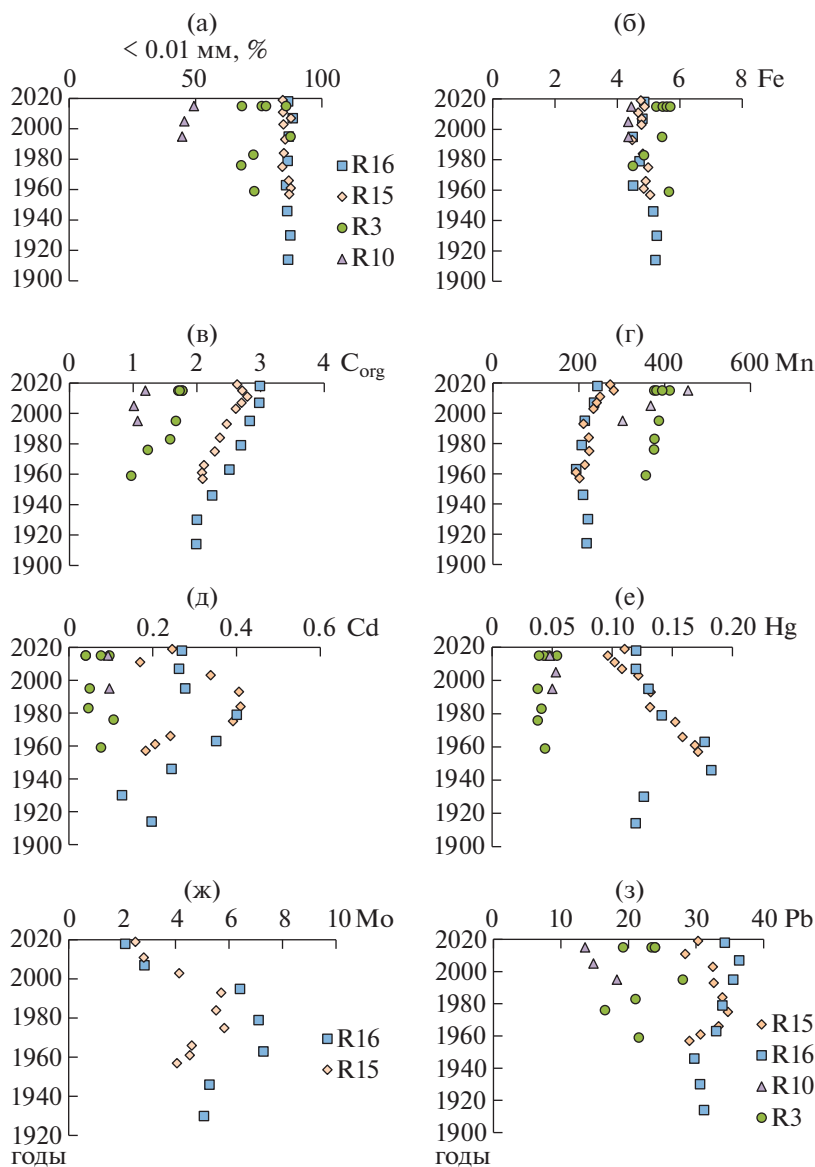


Рис. 4. Изменение доли пелита (%) и концентрации химических элементов ( $C_{\text{орг}}$ , Fe в %, остальные элементы в мкг/г) в колонках донных отложений различных частей эстуария р. Раздольная.

#### Динамика седиментогенеза в эстуарии р. Раздольная по изменению показателей в колонках донных отложений

Увеличение водности с 2014 по 2019 гг. сопровождалось заилением поверхностного слоя донных отложений внешней части эстуария р. Раздольная (рис. 2а). Однако содержание пелитовых фракций в нижележащих слоях колонок R15 и R16, расположенных во внешнем эстуарии, меняется мало (рис. 3б). То есть, достаточные существенные межгодовые колебания речного стока, наблюдавшиеся за последние 60–70 лет (рис. 1А), не отражаются в изменении гранулометрического состава отложений при использовании интервала

опробования 1–5 см. Учитывая скорость осадконакопления в северной части Амурского залива 0.2–0.5 см/год [5], очевидно, что данный интервал осреднения слишком велик для регистрации 2–5 летних межгодовых вариаций поступления осадочного материала. Кроме того, наличие верхнего слоя толщиной 7.5–10 см в колонке R15 и 5–6 см в колонке R3 с нарушенной последовательностью изменения концентрации  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  (табл. 1, рис. 3), свидетельствует о перемешивании осадочного материала, накопленного за 24–25 лет, что также ограничивает возможность регистрации многолетних межгодовых вариаций речного стока по составу колонок донных отложений. Та-

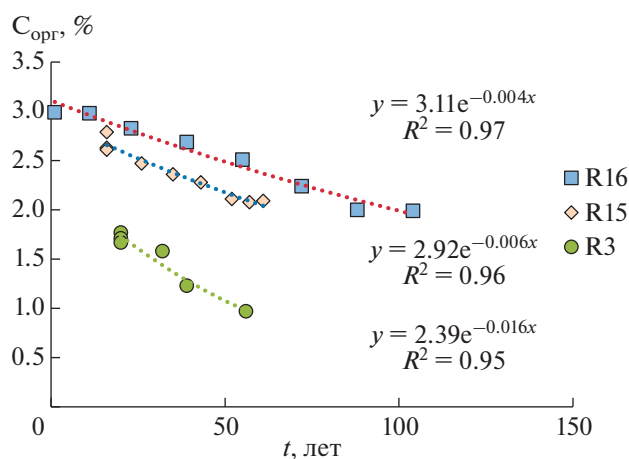


**Рис. 5.** Изменение доли пелита (%) и концентрации химических элементов ( $C_{\text{орг}}$ , Fe в %, остальные элементы в мкг/г) в синхронных слоях колонок донных отложений различных частей эстуария р. Раздольная

ким образом, несмотря на возможности использования поверхностного слоя донных отложений для характеристики текущих межгодовых вариаций речного стока (рис. 2), установить влияние более долговременных межгодовых изменений стока на состав колонок эстуарных отложений удастся только при определенных условиях: наличии данных о скорости осадконакопления, высокой дискретности отбора проб, и отсутствии заметного физического перемешивания. Полученные в нашей работе оценки скорости осадконакопления по распределению  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  в колонках ст. R16 —  $3.2 \pm 0.2$  мм/год, и ст. R15 —  $4.2 \pm 0.2$  мм/год, близки к оценке 4.1 мм/год, полученной в данном районе в 2008–2012 гг., которая была подтверждена характером распределения

$^{137}\text{Cs}$  [5]. Это указывает на достаточную надежность наших данных по скорости осадконакопления, и позволяет оценить изменение химического состава слоев колонок с учетом их возраста (рис. 5).

Для концентраций Fe, Mn,  $C_{\text{орг}}$  распределение по глубине колонок и по синхронным слоям практически не различается (рис. 4а–4г и 5а–5г). Для Fe наблюдается отсутствие значимого тренда изменения по глубине, а вариации контролируются долей пелитового материала (рис. 4б, 5б). Восстановительный диагенез на валовой концентрации Fe не сказывается вследствие доминирования для этого металла геохимически инертных литогенных форм. Однако для Mn, значительная



**Рис. 6.** Динамика снижения концентрации  $C_{\text{орг}}$  в верхнем слое отложений эстуария р. Раздольная в зависимости от возраста.

часть которого находится и в речной взвеси, и в окисленных донных отложениях в составе геохимически подвижных оксигидратных форм [6], восстановительный диагенез сопровождается снижением валовой концентрации Mn в твердых фазах (рис. 4г, 5г).

Наиболее явно уменьшение Mn вниз по колонке проявлено в отложениях внутреннего эстуария (ст. R3) и в мелководной части внешнего эстуария (ст. R10), где концентрация в окисленном поверхностном слое относительно велика (рис. 4г, 5г). При этом масштаб уменьшения Mn в колонке R10 превышает таковой в колонке R3 в соответствии с большим потенциалом восстановительной сульфатредукции в морских водах (R10) по сравнению с пресными (R3). Восстановительный диагенез в колонках внешнего эстуария (ст. R15 и R16) не менее интенсивен, чем в колонке R10, однако степень снижения концентрации Mn вниз по колонкам R15 и R16 существенно меньше, вследствие меньшей исходной концентрации в поверхностном слое (рис. 4г, 5г).

Для  $C_{\text{орг}}$  также наблюдается устойчивое снижение концентрации вниз по колонкам (рис. 4в, 5в). Лишь в наиболее интенсивно перемешанной колонке R10 с долей пелитового материала менее 50%, содержание  $C_{\text{орг}}$  остается на постоянно низком уровне 0.95–1.15% по всем 30 см колонки. Общий повышенный уровень  $C_{\text{орг}}$  в осадках внешнего эстуария (рис. 2в) соответствует большей продуктивности акватории северной части Амурского залива по сравнению с водами р. Раздольная и внутренней части эстуария [29]. Увеличение концентрации  $C_{\text{орг}}$  вверх по колонкам (рис. 5в) могло быть вызвано увеличением трофности водоема за последние 50–70 лет и появлением сезонной гипоксии [35]. Однако в эстуариях, где многолетний тренд эвтрофикации водной толщи

и усиления сезонной гипоксии явно выражены и надежно задокументированы, увеличение концентрации  $C_{\text{орг}}$  в соответствующих слоях донных отложениях проявлено более существенно [32, 39]. Поэтому наиболее вероятной причиной уменьшения  $C_{\text{орг}}$  вниз по колонкам в Амурском заливе является деструкция органических веществ (ОВ). Деструкция происходит в результате комплекса различных процессов аэробного и анаэробного окисления ОВ, протекающих с разной скоростью [24]. Тем не менее, возможно представить динамику уменьшения концентрации  $C_{\text{орг}}$  в донных осадках вследствие деструкции в виде эмпирического соотношения [39]:

$$C_t = C_0 e^{-kt},$$

где  $C_t$ ,  $C_0$  – концентрация  $C_{\text{орг}}$  в слое возраста  $t$  лет и в поверхностном слое, соответственно;  $k$  – коэффициент, отражающий скорость деструкции ОВ [26].

Эмпирические зависимости снижения концентрации  $C_{\text{орг}}$  в колонках эстуария р. Раздольная с увеличением  $^{210}\text{Pb}$ -возраста отложений, статистически значимо аппроксимируются подобными соотношениями (рис. 6). При этом кажущиеся константы скорости деструкции ОВ составляют 0.016–0.004 год<sup>-1</sup>, что не противоречит данным по прибрежным отложениям других регионов [21].

Сравнение распределения химических показателей по слоям колонок относительно их глубины (рис. 4) и возраста (рис. 5) дает возможность оценить динамику ряда геохимических процессов при седиментогенезе в Амурском заливе за последние 100 лет. В частности, для некоторых металлов, загрязнявших донные отложения в результате хозяйственной деятельности в г. Владивосток (Hg, Pb), различие распределений по глубине колонок R15 и R16 достаточно трудно интерпретировать (рис. 4е, 4з), учитывая их близкое расположение (рис. 1). Однако, распределение по синхронным слоям колонок более закономерно (рис. 5е, 5з) и соответствует смешению осадочного материала с низким уровнем загрязнения, поступающего со стоком р. Раздольная, и более загрязненных донных отложений северной части Амурского залива. При этом степень загрязнения Hg была минимальна до 1930х, а Pb – до 1950х годов. Загрязнение достигало максимума в середине и конце прошлого века, соответственно, и снижалось последние 50 лет для Hg и 10 лет для Pb, что не противоречит имеющимся данным по динамике антропогенной нагрузки в окрестностях г. Владивосток [5, 9].

Однако, есть ряд химических элементов, распределение которых по глубине колонок более закономерно, чем по синхронным слоям. Это, прежде всего, Mo и Cd, для которых характерен повышенный уровень в отложениях морской ча-

сти эстуария по сравнению с речной, а также выраженный максимум концентрации на глубине 15–20 см от поверхности (рис. 4д, 4ж). Разброс данных по Mo и Cd в синхронных слоях колонок R15 и R16 заметно больше (рис. 5д, 5ж). Вероятно, это указывает на определяющую роль достаточно быстрых диагенетических процессов в контроле концентрации Mo и Cd в восстановленных отложениях северной части Амурского залива. Кроме того, для Mo наблюдается большая концентрация в колонке R16, которая расположена в пределах ядра области сезонной гипоксии в северной части Амурского залива [35]. Механизмы накопления Mo в морских донных отложениях при восстановительном диагенезе с участием сульфатредукции изучены достаточно детально [17, 33, 36], в том числе для эстуарного седиментогенеза [22]. Показано, что Mo поступает на поверхность дна прибрежных акваторий преимущественно в сорбированном виде на взвеси, обогащенной гидроксидами Mn за счет окисления его растворенных форм, поступающих с речным стоком и/или из донных отложений. В поверхностном слое донных отложений, при развитии восстановительных диагенетических процессов Mn переходит в растворенные формы и возвращается в наддонную воду, а Mo в случае присутствия в поровых водах восстановленных форм серы, образует тиомолибдаты, фиксирующиеся преимущественно в сульфидных формах [17]. Наличие сезонной гипоксии в придонных водах, отмечаемое и в Амурском заливе [35], также является фактором, способствующим вышеописанному механизму аккумуляции Mo в донных отложениях [33]. То, что повышение концентрации Mo приурочено к определенному горизонту донных отложений, а затем снижается (рис. 5ж) отражает, возможно, проявление различных этапов восстановительного диагенеза [17, 28].

Распределение по колонкам Cd во многом подобно Mo: больший уровень в морских отложениях по сравнению с речными, максимум концентрации в слое 10–25 см и относительное снижение в поверхностном и подстилающем слоях (рис. 4д). Однако интерпретация не столь однозначна, поскольку Cd является типичным металлом, загрязняющим донные осадки Амурского залива в результате антропогенной нагрузки со стороны г. Владивосток [16]. В тоже время Cd в морских водах имеет высокое сродство к органическому веществу, активно поглощается фитопланктоном и накапливается в восстановленных отложениях [28, 36].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Регулярное опробование донных отложений эстуария р. Раздольная на одних и тех же станциях в июле 2015, 2017 и 2019 гг. показало, что межгодовое увеличение твердого стока в 5–6 раз

сопровождается увеличением содержания пелитовых фракций в поверхностном 1–2 см слое донных отложений внешней мористой части эстуария лишь на 10–20%. Таким образом, в областях устойчивой аккумуляции наблюдается очевидный нивелирующий эффект эстуарного седиментогенеза по отношению к межгодовым вариациям речного стока. Во внутренних частях эстуария, расположенных в пределах речного русла, высокий водный сток летом 2015–2019 гг. сопровождается вымыванием пелитовых фракций и огрублением оставшихся донных отложений.

Химический состав поверхностного слоя донных отложений внутренней части эстуария р. Раздольная контролируется вариациями гранулометрического состава. В отложениях внешнего эстуария концентрация металлов и  $C_{орг}$  выше, чем следует исходя из гранулометрического состава, что для большинства изученных металлов обусловлено примесью антропогенного материала, поступающего от г. Владивостока. По этой же причине после периода повышенного речного стока концентрации ряда металлов (Pb, Zn, Cu) в поверхностном слое отложений внешнего эстуария не возрастают, несмотря на усиленное заиление.

Концентрация  $C_{орг}$ , Mo и отчасти Cd в отложениях внешней части эстуария, расположенного в прибрежно-морской акватории, также выше, чем во внутреннем эстуарии, но за счет большей продуктивности ( $C_{орг}$ ), повышенной фоновой концентрации в морских водах и особенностей биогеохимии (Mo, Cd). Особое поведение характерно для Mn, концентрация которого не зависит от гранулометрического состава, а демонстрирует устойчивое снижение от пресноводных отложений к морским независимо от величины стока, в соответствии с доминирующей тенденцией мобилизации Mn в раствор при деструкции органического вещества в водной толще и восстановительном диагенезе в осадках.

Анализ распределения  $^{210}Pb_{ex}$  в колонках донных отложений, отобранных во внутренней и внешней частях эстуария, показал, что помимо поверхностного 1–2 см слоя, выделяется верхний 5–10 см слой, часто подверженный физическому или биологическому перемешиванию, и имеющий оценочный возраст 24–25 лет. Это ограничивает оценку влияние короткопериодных (2–4 года) межгодовых вариаций речного стока на состав отложений ниже поверхностного слоя при используемой дискретности отбора проб по колонкам в 1 см.

Вертикальное распределение  $C_{орг}$  в верхнем 30–35 см слое эстуарных отложений, накопившихся за последние 70–100 лет, снижается вниз по колонкам в соответствии с динамикой деструкции органического вещества при анаэробном диагенезе. Диагенез определяет и уменьше-

ние концентрации Mn вниз по колонкам, хотя преобладание восстановительных условий ведет к тому, что даже в поверхностных слоях концентрация Mn значительно меньше, чем в исходном материале речного стока. Кроме того, во внешнем эстуарии восстановительный диагенез контролирует распределение в верхнем слое отложений Mo и, отчасти Cd, для которых характерна область повышенных концентраций в слое 10–25 см, обусловленная, вероятно связыванием этих металлов в сульфидных формах. Обогащение подповерхностных слоев отложений внешнего эстуария проявлено также для Hg, Pb, Cu, Zn, однако повышение концентрации этих металлов приурочено к слоям одного возраста, положение которых в колонках зависит от скорости осадконакопления и истории загрязнения. В частности, для Hg загрязнение было максимальным в середине XX века, после чего снижалось и в настоящее время достигло уровня начала XX века. В то же время максимум загрязнения Pb, Cu, Zn приходился на 1980е годы и снизился только в последние 10–15 лет.

Корректная интерпретация вертикального изменения геохимических характеристик по колонкам современных эстуарных отложений возможна только с учетом информации по скорости осадконакопления рассчитанной, например, по распределению  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ , что позволяет выделить области литодинамического и/или биотурбационного перемешивания, зоны влияния восстановительного диагенеза, и случаи смешения с загрязненным осадочным материалом, поступающим помимо речного стока.

**Источники финансирования.** Работы проводились в рамках Государственного задания ТИГ ДВО РАН по теме № 0272-2019-0027 “Естественные и антропогенные факторы в эволюции, динамике и устойчивости разноранговых геосистем и их компонентов в переходной зоне: суша–океан”, при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-05-00166.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амелогова Н.И. Радиохимия полония. М.: Атомиздат, 1976. 144 с.
2. Аксентов К.И., Астахов А.С. Антропогенное загрязнение ртутью донных осадков залива Петра Великого // Вестник ДВО РАН. 2009. Т. 4. С. 115–121.
3. Алексеевский Н.И. Формирование и движение речных наносов. М.: Изд-во МГУ, 1998. 202 с.
4. 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. 1329–1339.
5. Астахов А.С., Калугин И.А., Аксентов К.И. и др. Геохимические индикаторы палеотайфунов в шельфовых отложениях // Геохимия, 2015. № 4. С. 387–392.
6. Демина Л.Л., Гордеев В.В., Галкин С.В. и др. Биогеохимия некоторых тяжелых металлов и металлоидов на разрезе эстуарий реки Обь–Карское море // Океанология. 2010. Т. 50. № 5. С. 771–784.
7. Купцов В.М. Абсолютная геохронология донных осадков океанов и морей. М.: Наука, 1986. 271 с.
8. Лисицын А.П. Закономерности осадкообразования в областях быстрого и сверхбыстрого осадконакопления (лавинной седиментации) в связи с образованием нефти и газа в Мировом океане // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 4. С. 373–400.
9. Мишуков В.Ф., Калинин В.В., Плотников В.В. и др. Влияние дампинга загрязненных грунтов на экологическое состояние прибрежных вод г. Владивосток // Изв. ТИНРО. 2009. Т. 159. С. 244–256.
10. Мощенко А.В., Белан Т.А., Борисов Б.М. и др. Современное загрязнение донных отложений и экологическое состояние макрозообентоса в прибрежной зоне Владивостока (залив Петра Великого Японского моря) // Изв. ТИНРО. 2019. Т. 196. С. 155–181.
11. Поляков Д.М., Аксентов К.И. Динамика накопления тяжелых металлов субколлоидной фракцией донных осадков – результат биохимических процессов в маргинальном фильтре р. Раздольная (Амурский залив, Японское море) // Метеорология и гидрология. 2013. № 11. С. 79–86.
12. Розанов А.Г. Редокс-система донных отложений западной части Карского моря // Геохимия. 2015. № 11. С. 1015–1031.
13. Русаков В.Ю., Борисов А.П., Соловьева Г.Ю. Скорости седиментации (по данным изотопного анализа  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{137}\text{Cs}$ ) в разных фациально-генетических типах донных осадков Карского моря // Геохимия. 2019. Т. 64. № 11. С. 1158–1174.
14. Тищенко П.Я., Барабанищikov Ю.А., Волокова Т.И. и др. Диагенез органического вещества верхнего слоя донных отложений залива Петра Великого в местах проявления гипоксии // Геохимия. 2018. № 2. С. 185–196.
15. Шулькин В.М., Богданова Н.Н., Перепелятников Л.В. Пространственно-временная изменчивость химического состава речных вод юга Дальнего Востока РФ // Водные ресурсы. 2009. Т. 36. № 4. С. 428–439.
16. Шулькин В.М. Влияние межгодовой изменчивости речного стока на донные отложения эстуария р. Раздольная (Приморский край) // Вестник ДВО РАН. 2020. № 5. С. 81–94.
17. Adelson J.M., Helz G.R., Miller C.V. Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake Bay sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. V. 65. P. 237–252.
18. Aliev R.A., Bobrov V.A., Kalmykov S.N. et al. Natural and artificial radionuclides as a tool for sedimentation studies in the Arctic region // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2007. V. 274. P. 315–321.
19. Aller R.C. The sedimentary Mn cycle in Long Island Sound: its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation,  $\text{O}_2$ , and  $\text{C}_{\text{org}}$  flux on diagenetic reaction balances // Journal of Marine Research. 1994. V. 52. P. 259–295.
20. Aller R.C., Heilbrun C., Panzeca C. Coupling between sedimentary dynamics, early diagenetic processes, and biogeochemical cycling in the Amazon-Guianas mobile mud belt: Coastal French Guiana // Marine Geol. 2004. V. 208. P. 331–360.

21. *Arias-Ortiz A., Masqué P., Garcia-Orellana J. et al.* Reviews and syntheses:  $^{210}\text{Pb}$ -derived sediment and carbon accumulation rates in vegetated coastal ecosystems – setting the record straight // *Biogeosciences*. 2018. V. 15. P. 6791–6818.
22. *Bauer S., Conrad S., Ingri J.* Geochemistry of tungsten and molybdenum during freshwater transport and estuarine mixing // *Appl. Geochem*. 2018. V. 93. P. 36–48.
23. *Corbett D.R., McKee B., Duncan D.* An evaluation of mobile mud dynamics in the Mississippi River deltaic region // *Marine Geol.* 2004. V. 209. P. 91–112.
24. *Friedrich J., Dinkel C., Friedl G. et al.* Benthic nutrient cycling and diagenetic pathways in the northwestern Black Sea // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2002. V. 54. P. 369–385.
25. *Lima A.L., Bergquist B.A., Boyle E.A. et al.* High-resolution historical records from Pettaquamscutt River basin sediments: 2. Pb isotopes reveal a potential new stratigraphic marker // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. V. 69. P. 1813–1824.
26. *Middelburg J.J.* 1989. A simple model for organic matter decomposition in marine sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1989. V. 53. P. 1577–1581.
27. *Nittrouer C.A., Sternberg R.W., Carpenter R. et al.* The use of Pb-210 geochronology as a sedimentological tool: application to the Washington continental shelf // *Marine Geol.* 1979. V. 31. P. 297–316.
28. *Olson L., Quinn K.A., Siebecker M.G. et al.* Trace metal diagenesis in sulfidic sediments: Insights from Chesapeake Bay // *Chem. Geol.* 2017. V. 452. P. 47–59.
29. *Shulkin V., Tishchenko P., Semkin P. et al.* Influence of river discharge and phytoplankton on the distribution of nutrients and trace metals in Razdolnaya River estuary, Russia // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2018. V. 211. P. 166–176.
30. *Shukla B.S., Joshi S.R.* An evaluation of the CIC model of  $^{210}\text{Pb}$  dating of sediments // *Environ. Geol. Water Sci.* 1989. V. 14. P. 73–76.
31. *Slomp C. P., Malschaert J. F. P., Lohse L. et al.* Iron and manganese cycling in different sedimentary environments on the North Sea continental margin // *Cont. Shelf Res.* 1997. V. 17. P. 1083–1117.
32. *Sulu-Gambari F., Seitaj D., Behrends T. et al.* Impact of cable bacteria on sedimentary iron and manganese dynamics in a seasonally-hypoxic basin // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2016. V. 192. P. 49–69.
33. *Sulu-Gambari F., Roepert A., Jilbert T. et al.* Molybdenum dynamics in sediments of a seasonally-hypoxic coastal marine basin // *Chem. Geol.* 2017. V. 466. P. 627–640.
34. *Sun X., Fan D., Liao H. et al.* Variation in sedimentary  $^{210}\text{Pb}$  over the last 60 years in the Yangtze River Estuary: New insight to the sedimentary processes // *Marine Geol.* 2020. V. 427. P. 105–340.
35. *Tishchenko P.Ya., Lobanov V.B., Zvalinsky V.I. et al.* Seasonal hypoxia of Amursky bay in the Japan sea: formation and destruction // *Terr. Atmos. Ocean Sci.* 2013. V. 24. P. 1033–1050.
36. *Tribovillard N., Algeo T.J., Lyons T. et al.* Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update // *Chem. Geol.* 2006. V. 232. P. 12–32.
37. *Xu B., Bianchi T.S., Allison M. A. et al.* Using multi-radiotracer techniques to better understand sedimentary dynamics of reworked muds in the Changjiang River estuary and inner shelf of East China Sea // *Marine Geol.* 2015. V. 370. P. 76–86.
38. *Wang J., Du J., Baskaran M. et al.* Mobile mud dynamics in the East China Sea elucidated using  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^7\text{Be}$ , and  $^{234}\text{Th}$  as tracers // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. 2016. V. 121. P. 224–239.
39. *Zimmerman A.R., Canuel E.A.* Sediment geochemical records of eutrophication in the mesohaline Chesapeake Bay // *Limnol. Oceanogr.* 2002. V. 47. P. 1084–1093.

## Effect of Inter-Annual Variations of River Runoff on the Geochemistry of Estuarine Sediments

V. M. Shulkin<sup>a, #</sup>, V. A. Grigorev<sup>b, ##</sup>

<sup>a</sup>*Pacific Geographical Institute FEBRAS, Vladivostok, Russia*

<sup>b</sup>*Sankt-Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Sankt-Petersburg, Russia*

<sup>#</sup>*e-mail: shulkin@tigdvo.ru*

<sup>##</sup>*e-mail: v.a.grigorev@spbu.ru*

On the example of estuary of the middle size boreal river Razdolnaya (Primorsky Krai, Russia) it is shown that even 5–6 times increase in the annual river runoff leads to the only 10–20% increase in the content of fine fractions in the surface 1–2 cm layer of bottom sediments, located within the outer part of the estuary – the Amur Bay, Sea of Japan. The chemical composition of the sediments of the inner estuary, located within the river bed, is controlled mainly by variations of the grain size. In the outer estuary, pollution from Vladivostok city is an additional factor that upturns the content of Hg, Cd, Pb, Cu, Zn in the upper 30–35 cm layer of sediment. The concentration of Mo and  $C_{\text{org}}$  is also elevated in the sediments of outer estuary, but due to accumulation at the reductive diagenesis for Mo, and increased plankton production for  $C_{\text{org}}$ . It is possible to assess the vertical distribution in characteristics in the upper layer of estuarine sediments only taking into account the rate of sedimentation, which allows to highlight periods of anthropogenic pollution, as well as the effect of the dynamics of destruction of organic matter.

**Keywords:** bottom sediments, estuaries, grain size, trace metals,  $^{210}\text{Pb}$ -dating, reductive diagenesis, Razdolnaya R., Sea of Japan