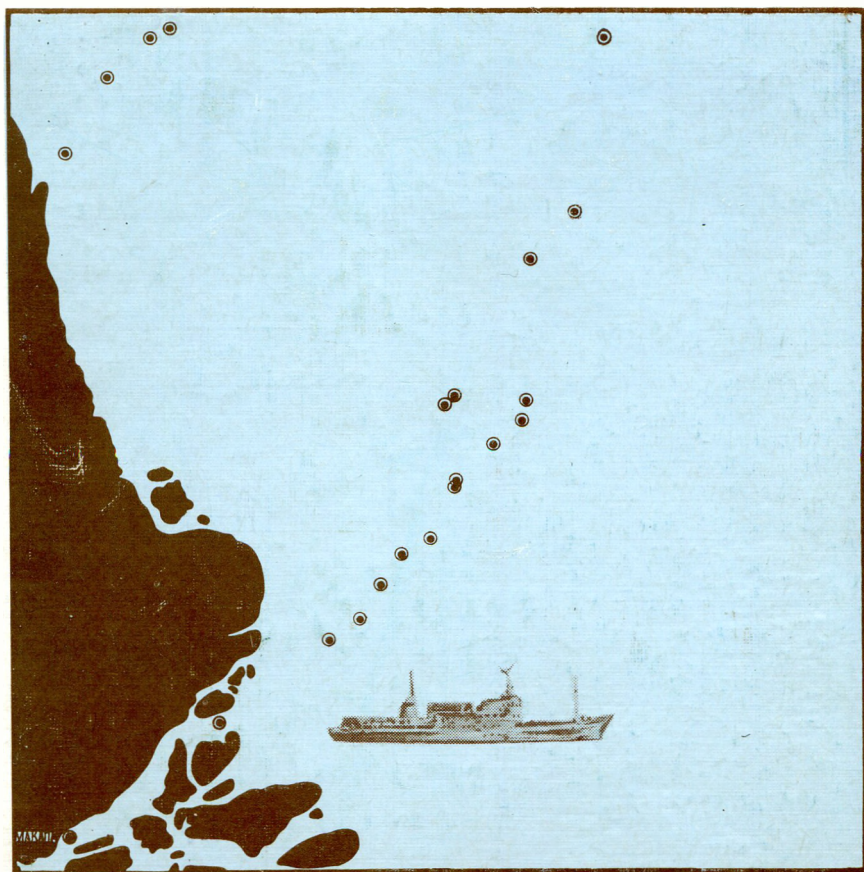


В.Е.Артемов

ГЕОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА в системе река·море



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ИНСТИТУТ ОКЕАНОЛОГИИ им. П.П. ШИРШОВА

В.Е.Артемов

**ГЕОХИМИЯ
ОРГАНИЧЕСКОГО
ВЕЩЕСТВА
в системе река·море**



МОСКВА "НАУКА" 1993

Геохимия органического вещества в системе река– море / В.Е. Артемьев. М.: Наука, 1993. 204 с. – ISBN 5-02-001823-6.

В монографии обобщены результаты изучения органического вещества в различных объектах (почвы, вода, взвесь, донные осадки) в устьях рек и областях смешения речных и морских вод, установлены закономерности транспортировки и преобразования органического вещества в системе река–море.

Монография предназначена для океанологов, геологов-нефтяников, геохимиков, работников устьевых станций и гидрометеообсерваторий.

Табл. 53. Ил. 80. Библиогр.: 290 назв.

Geochemistry of organic matter in river–sea system // V.E. Artemyev. M.: Nauka, 1993. 204 p.

Results of organic matter studying in different objects (soils, water, particulate matter, bottom sediments) of river mouths and areas of river and sea waters mixing are summarized in the monography. Regularities of transport and transformation of organic matter, its interconnection with trace elements and bioproduction in river-sea system are shown. Carried out explorations may be used for ecological works in sea aquatories adjoining to river mouths and estuaries.

Ответственные редакторы

чл.-корр. РАН *А.П. Лисицын*,

д-р геол.-минерал. наук, профессор *Е.А. Романкевич*

Рецензенты

д-р геол.-минерал. наук, профессор *А.А. Чистяков*,

д-р геогр. наук *Ф.А. Щербаков*

А 1804020100-240 267-93, II полугодие
042(02)-93

© В.Е. Артемьев, 1993

© Российская академия наук, 1993

ISBN 5-02-001823-6

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- ОВ – органическое вещество
РОВ – растворенное органическое вещество
ВОВ – взвешенное органическое вещество
 $C_{\text{орг}}$ – органический углерод
 $C^{\text{р}}$ – растворенный органический углерод
 $C^{\text{в}}$ – взвешенный органический углерод
 $N_{\text{орг}}$ – органический азот
 $N^{\text{р}}_{\text{орг}}$ – растворенный органический азот
 $N^{\text{в}}_{\text{орг}}$ – взвешенный органический азот
РУ – растворенные углеводы
ВУ – взвешенные углеводы
АК – аминокислоты
ГК – гуминовые кислоты
ФК – фульвовые кислоты
ГВ – гуминовые вещества
УВ – углеводороды
 $C^{\text{р}}_{\text{у}}$ – углерод растворенных углеводов
 $C^{\text{в}}_{\text{у}}$ – углерод взвешенных углеводов
 $A_{\text{хл}}$ – хлороформенный битумоид "А"
 $A_{\text{сп-б}}$ – спиртобензольный битумоид "А"
ООВ – остаточное ОВ (после экстракции битумоидов и ГВ)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одна из основополагающих концепций биогеохимии океана – концепция о наличии в океане чрезвычайно активных пограничных зон и границ раздела, где имеют место интенсивные биогеохимические взаимодействия. Участки этих зон, на которых происходит резкое уменьшение интенсивности миграции элементов и, следовательно, их концентраций, получили наименование геохимических барьеров (Перельман, 1972). Для целей биогеохимии наибольшее значение имеют границы раздела река–море, океан–атмосфера, вода–грунт (Лисицын, 1982). Самая сложная среди них – граница раздела река–море, где особенно активны и сложны биогеохимические процессы (Монин, Романкевич, 1979, 1984).

На необходимость изучения ОВ в реках, устьевых областях и прилегающих акваториях моря неоднократно указывал В.И. Вернадский (1934, 1960), отмечая как важность учета твердого и жидкого стока рек, впадающих в море, так и "количество и характер тех элементов, которые при этом в море выносятся", подчеркивая, что "огромное значение имеет сток реками в море органических веществ".

В последние 30 лет значительно возрос интерес к изучению ОВ в природных водах, в том числе в речных и морских водах. За этот период накоплен большой материал о содержании и составе ОВ в различных типах речных вод бывш. СССР, опубликованный в работах Б.А. Скопинцева, А.Д. Семенова, М.Н. Тарасова, М.П. Смирнова, А.В. Мальцевой, а также в наиболее крупных реках зарубежных стран ("Transport of Carbon and Minerals...", 1982, 1983, 1985, 1986, 1988). Однако в большинстве публикаций, посвященных исследованию ОВ в природных водах бывш. СССР, приводятся данные о содержании $C_{орг}$ в нефилтрованной воде, где он находится как в растворенной форме, так и в составе частиц взвеси (Мальцева, 1980, 1984; Максимова, Метревели, 1984; Мальцева и др., 1984, 1987). Крайне мало сведений о пространственном распределении ОВ в устьях рек (Скопинцев, Крылова, 1955; Скопинцев, Цурикова, 1957). Практически отсутствуют данные о содержании $C_{орг}$ в донных речных осадках устьевых областей, граничащих с морем.

ОВ играет основную роль во всех биогеохимических процессах в Мировом океане. Общепризнанно теоретическое и практическое значение исследования ОВ для выявления закономерностей формирования в океане месторождений полезных ископаемых, и прежде всего, нефти (Вассоевич и др., 1970, 1972, 1976; Геодекян и др., 1980, 1985; Троцюк, 1979). Океанскому ОВ, его геохимической роли посвящены обстоятельные исследования Е.А. Романкевича (1977; Romankevich, 1984), Ю.А. Богданова (Богданов и

др., 1970), О.К. Бордовского (1974), Д.Е. Гершановича (Гершанович и др., 1974), А.И. Данюшевой (1984), И.И. Волкова (1984). Что же касается геохимии ОВ в областях влияния речного стока на морскую среду, в системе* река–море, то обобщающих работ на эту тему в литературе нет.

С нашей точки зрения, именно исследование системы река–область смешения речных и морских вод–море (или океан) позволит раскрыть основные черты механизма транспортировки и преобразования ОВ на его пути из рек в моря и океаны. На то, что река и море в области их контакта образуют систему, указывал А.М. Алмазов (1962): "...Несмотря на отличия, существующие как между разными типами водоемов, входящих в устьевую область, так и между различными представителями одного и того же типа водоемов, они образуют единую систему "река–лимано–море", характерной особенностью которой является постоянный переход от речного режима к морскому".

Отдельно вопросы поведения ОВ в областях смешения речных и морских вод (или эстуариях, см. гл. 2) изучают многие исследователи, как у нас в стране, так и за рубежом. Среди наиболее крупных обобщений, в которых рассмотрены проблемы биогеохимии ОВ в эстуариях: сборники *Estuarine Environment*, 1972; *Environmental Chemistry*, 1977; *Estuarine Research*, 1975; *Estuarine Chemistry*, 1976; *Estuarine Processes*, 1976; *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*, 1980; *Environmental Biogeochemistry*, 1983; *Transport of Carbon and Minerals ...* (1982–1990).

Целью настоящей работы явилось исследование закономерностей преобразования и транспортировки ОВ в системе река–море. Нами был собран и проанализирован материал из устьев рек и областей смешения речных и морских вод, расположенных в различных климатических зонах Земли, и сформулированы следующие основные задачи: изучить особенности количественного распределения, соотношение форм и состав ОВ в устьях рек разных климатических зон; установить механизм транспортировки и трансформации растворенного и взвешенного ОВ и ОВ донных осадков в областях смешения речных и морских вод; исследовать характер взаимосвязи ОВ с неорганическим материалом (микроэлементы) и биопродукцией, сезонные особенности транспортировки растворенного и взвешенного ОВ в системе река–море.

Автором впервые выявлены особенности поведения и механизм трансформации и транспортировки форм ОВ (растворенная, взвешенная, ОВ донных осадков) из реки в море на различных стадиях перемешивания речной и морской воды, установлены закономерности преобразования состава ОВ взвеси и донных осадков в системе река–море.

Практическое значение этих исследований состоит в том, что установленные закономерности поведения (флуктуаций, транспортировки, трансформации) ОВ в воде, взвеси, донных осадках на этапах его переноса из реки в море или океан могут быть использованы для определения путей миграции и дальности распространения химических

*Система – множество закономерно связанных друг с другом элементов (предметов, явлений и т.д.), представляющее собой определенное целостное образование, единство... (Словарь иностр. слов, 1986).

загрязнений, мест аномальных концентраций ОВ на дне морей и океанов в акваториях, прилегающих к устьям рек. Биогеохимические исследования в системе река–море расширяют наши представления о процессах нефтеобразования в устьях рек в геологическом прошлом, способствуя более достоверным оценкам перспектив нефтегазоносности прибрежных акваторий.

Результаты выполненных исследований были представлены автором на Всесоюзных семинарах "Органическое вещество современных и ископаемых осадков" (1970, 1976, 1979, 1982), Всесоюзных школах по морской геологии (1978, 1980, 1982, 1984, 1986, 1990), VIII Международном конгрессе по органической геохимии (Москва, 1977), I–III Всесоюзных съездах океанологов (1977, 1982, 1987), Всесоюзных совещаниях по геохимии углерода (Москва, 1981), "Лавинная седиментация в океане" (пос. Архыз, 1981), "Биогеохимия океана" (Нальчик, 1984), "Биоседиментация в океане" (Теберда, 1985), "Комплексные проблемы охраны и рационального использования водных ресурсов Европейского Севера на примере Северо-Двинского бассейна" (Архангельск, 1988), на Международном совещании "Биогеохимические циклы углерода и серы" (пос. Листвянка, 1988), 9-м Международном симпозиуме по биогеохимии окружающей среды" (Москва, 1989), а также на коллоквиумах лаборатории химии океана, заседаниях Рабочей группы "Химия океана" и др.

В сборе и обработке собранного материала принимали участие сотрудники лаборатории химии океана, физико-геологических исследований, аналитической лаборатории Института биохимии и физиологии микроорганизмов РАН, центральной аналитической лаборатории Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатории химии почв почвенного факультета МГУ, лаборатории органической геохимии ВНИИ Океангеология (Санкт-Петербург), а также сотрудники Центра по контролю за загрязнением природной среды Северного управления Госкомгидромета, Северо-Двинской и Печорской устьевых станций, Рижской и Дунайской гидрометобсерваторий, Днепро-Бугской, Донской и Кубанской устьевых станций.

Автор выражает признательность лицам, оказавшим помощь в получении материала в экспедиционных условиях, выполнении химических анализов, а также за советы и замечания по отдельным разделам работы: *А.Н. Беляевой, Н.В. Бобылевой, М.Б. Вайнштейну, Г.М. Горшкову, Л.Л. Деминой, В.А. Коннову, Ю.В. Конновой, И.Я. Коцеевой, Л.Н. Краюшкиной, В.П. Кузнецову, Е.В. Лазаревой, С.В. Люцареву, В.И. Пересыпкину, Э.Н. Семченковой, А.В. Сметанкину, Г.И. Сычковой, Н.П. Толмачевой*, другим сотрудникам вышеперечисленных организаций. Автор искренне благодарен за содействие в организации экспедиций, полезные советы и рекомендации при обсуждении разделов монографии *А.П. Лисицыну, Е.А. Романкевичу, И.И. Волкову, А.И. Данюшевской, А.Ю. Лейн*.

Автор выражает искреннюю признательность генеральному директору лаборатории региональной геодинамики доктору геолого-минералогических наук *Л.А. Савостину* за финансовую поддержку, обеспечившую издание книги.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение ОБ и биогеохимических процессов в системе река–море важно с различных точек зрения.

1. Сведения о выносе ОБ реками необходимы для оценки общего стока растворенных и взвешенных веществ с земной поверхности в моря и океаны. Они позволяют судить о количестве и качестве ОБ в различных климатических зонах Земли, источниках ОБ, особенностях его трансформации и миграции в различных участках реки, от верховьев до устья.

2. На барьере река–море осаждается подавляющая часть речных взвесей (70–95%), здесь образуются огромные осадочные тела, захватывающие содержащиеся в речных взвесах элементы.

3. На геохимическом барьере река–море происходит кардинальный перелом в составе осадочного материала: от преобладания взвешенных форм элементов, типичных для речных вод, к господству растворенных форм, характерных для биокосной системы океана, которое предопределяет ход геохимических процессов в открытом океане. Барьер река–море, таким образом, определяет биогеохимию пелагиали океана (Лисицын, 1983).

4. Исследование периферии океана, приустьевых областей представляет интерес и для изучения перспектив нефтегазоносности акваторий, так как это зоны повышенных концентраций $C_{орг}$ как в водах, так и в донных осадках (Романкевич, 1977; Геодекия и др., 1980, 1985).

5. Эстуарии – важный этап в транспортировке твердых продуктов выветривания земной коры. Установить суммарные количества твердого материала, принесенного в океаны различными агентами, трудно, однако расчеты (Goldberg, 1971) показали, что реками через эстуарии переносится $1,8 \cdot 10^{16}$ г/год взвешенных частиц, тогда как вклад частиц, переносимых атмосферным путем, составляет $(1 \div 5) \cdot 10^{14}$ г/год.

6. Эстуарии – важная экономическая зона, в которой сосредоточены не только крупные минеральные, но и биологические ресурсы. 60–80% морских рыбных запасов частично либо полностью связаны с эстуариями (Woodwell et al., 1973). В эстуариях концентрируется также активная деятельность человека. Нередко они являются объектами разгрузки отходов промышленности, в том числе и токсичных веществ, поступающих в них речным стоком. В наши дни изучение биогеохимических процессов в эстуариях приобретает важное экологическое значение в связи с влиянием загрязнения на природную среду. Физические, химические, биогеохимические процессы, которые влияют на перемешивание и распределение материала в областях смешения речных и морских вод,

определяют, какие из природных и антропогенных материалов, выносимых с речным стоком, задерживаются в них или проникают в открытый океан.

Все выше перечисленные обстоятельства подчеркивают важность и актуальность всестороннего изучения областей смешения речных и морских вод, в том числе необходимость углубленного комплексного исследования происходящих в них геохимических и биогеохимических процессов.

РАЙОНЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходя из поставленных задач, при выборе района работ мы руководствовались следующими основными критериями: климатической зональностью, величиной речного стока, типом рек (равнинные, горные) и эстуариев (см. гл. 2). На важную роль климатической зональности и формирования состава речного ОВ указывал В.И. Вернадский: "Уже сейчас можно выделить как отдельные виды пресных речных вод, резко связанных с определенными климатическими зонами, два вида этих вод... Это, во-первых, – приполярные реки со светло-бурой водой и, во-вторых, – черные реки тропических и подтропических областей. Химическое изучение вод этих рек ввиду их огромного геохимического значения настоятельно необходимо" (Вернадский, 1960).

С целью сравнения направленности процессов трансформации ОВ в ряду взвесь–донные осадки в эстуариях северных и тропических рек были выполнены соответствующие исследования в южной части Двинского залива на разрезе устье р. Сев. Двины– море и эстуарии р. Амазонки. Для выяснения механизма транспортировки и особенностей трансформации РОВ, ВОВ, ОВ донных осадков в наиболее широком диапазоне солености, от 0,0 до 36,0‰, в тропическом океанском эстуарии на разных этапах перемешивания речной и океанской воды, оценки деятельности распространения и масштабов влияния речного ОВ на океанскую среду был выбран для исследования эстуарий крупнейшей реки мира Амазонки.

Для установления характера взаимосвязи РОВ и ВОВ с первичной продукцией и микроэлементами в морских эстуариях умеренной климатической зоны, влияния стратификации вод на поведение ОВ в эстуариях и сравнительного анализа полученных данных с поведением тех же параметров в океанском тропическом эстуарии были выполнены работы в Темрюкском, Рижском, Таганрогском и Двинском заливах. Изучение сезонных особенностей поведения ОВ в системе река–море, с нашей точки зрения, целесообразно было провести в эстуарии северных широт, с контрастным распределением по сезонам метеорологических, гидрохимических и геохимических показателей и связанных с этими факторами величинами жидкого и твердого стока и стока ОВ. Поэтому такие исследования были выполнены в Белом море, на разрезе устье р. Сев. Двины–о. Мудьюгский. Для оценки поведения ОВ в небольшой по протяжен-

ности области смешения вод горных рек и моря были проведены работы на разрезе устье р. Мзымты— Черное море.

Основными объектами наших исследований были речная и морская вода, взвесь и донные осадки. В сравнительно небольшом объеме были исследованы планктон, бактериальная микрофлора, почвы.

ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТ ПО ОТБОРУ ПРОБ ВОДЫ И ДОННЫХ ОСАДКОВ

Материал для исследования отбирали в экспедициях, организованных институтом океанологии им. П.П. Ширшова. С целью изучения особенностей транспортировки ОВ во времени в системе река— море в некоторых устьях рек и эстуариях пробы отбирали в разные сезоны, гидрологические фазы (паводок, межень, отлив, прилив) и разное время суток (на суточных и полусуточных станциях).

Отбор проб в устьях рек и областях смешения речных и морских вод осуществляли с различных плавсредств, от научно-исследовательских судов океанского класса ("Академик Курчатов", "Профессор Штокман") до судов типа СРТ, МРТ, а также с катеров, шлюпок, моторных лодок. Зимой пробы воды в устье р. Сев. Двины отбирали со льда через просверленную буром лунку.

Пробы речной воды (соленость менее 1‰) отбирали в устьях рек перед условной границей с областью смешения речных и морских вод, соленость которой находится в пределах от 1‰ до максимальной для данного бассейна (моря, океана) солености.

В зависимости от ширины и глубины реки пробы отбирали либо в одной точке (на стрежне), либо в трех точках — у правого, левого берегов и на середине реки — с поверхностного (0–0,5 м)¹, придонного (в 1 м от дна)², а иногда и промежуточного горизонтов. Принцип отбора и число проб воды, отбираемых по вертикали, диктовались предполагаемым характером стратификации вод, ожидаемой мощностью слоев речной и морской воды и глубиной дна.

Отбор проб воды и донных осадков в областях смешения речных и морских вод выполняли на разрезах река— море, число которых определяется площадью исследуемой акватории. Начальная (-ые) точка (-и) разреза (-ов) располагается в речной воде, конечная — в морской. Протяженность разрезов река— море зависит от нескольких факторов: мощности и направления речного стока, скорости и направления ветра (сгоны, нагоны, штиль) и течений, приливов и отливов. Поэтому эти обстоятельства необходимо прежде всего учитывать при планировании и проведении работ в системе река— море.

¹ Мощность отбираемого "поверхностного" слоя воды зависит от высоты батометра, используемого для отбора проб.

² Ближе ко дну батометр опускать не рекомендуется во избежание взмучивания поверхностного слоя донных осадков.

Для того, чтобы правильно наметить места (точки) расположения станций отбора проб на разрезе река– море и расстояние между ними, необходимо иметь данные о горизонтальном и вертикальном распределении солености в данном регионе. Это позволит равномерно отобрать пробы воды на разрезе по мере изменения солености в процессе перемешивания речной и морской воды. На речных станциях перемешивания вод (до 10%), как правило, отбирают пробы, отличающиеся по солености на 1%, в более соленых водах (10–20%) – на 2–3%, в водах с соленостью более 20% – на 5%. Если же данные о распределении солености (хлорности) отсутствуют или вызывают сомнение, то их необходимо получить, проведя предварительную съемку, до отбора проб на основные виды анализов (ОВ и др.).

Для получения более достоверных и надежных результатов по геохимии ОВ в системе река– море необходимо, кроме результатов анализов ОВ, располагать данными о скорости и направлении ветра и течений, биопродукции, оптических характеристиках воды, биогенных элементах и др.

МЕТОДЫ ОТБОРА И АНАЛИЗА ПРОБ

Пробы воды отбирали стерилизованным винипластовым батометром объемом 1, 5, 10, 20 л. Взвесь получали путем фильтрации воды через лавсановые (“ядерные”) или стекловолоконистые фильтры с размером пор около 1 мкм. Донные осадки отбирали дночерпателем.

Соленость воды определяли методом argentометрического титрования, а также с помощью солемера ГМ-65, кислород – по методу Винклера, фосфор фосфатов – по (Strickland, Parsons, 1968), азот нитратов – по (Wood et al., 1967). Растворенный и взвешенный органический углерод определяли методом серно-хромового окисления с последующим кулонометрическим определением образовавшегося диоксида углерода (Люцарев, Сметанкин, 1980а, 1980б). Органический углерод в донных осадках определяли методом Кноппа (Успенский и др., 1966). Органический углерод в почвах – по методу Тюрина. Органический азот во взвеси определяли персульфатным методом (Коннов, Коннова, 1985), азот в донных осадках – по методу Кьельдаля. Общую сумму углеводов находили фенольным методом (Артемьев и др., 1971). Лигнин во взвеси и донных осадках определяли методом нитробензольного окисления в щелочной среде с последующим определением продуктов окисления методом газожидкостной хроматографии (Бобылева, 1982; Пересыпкин и др., 1989).

Битуминологические анализы взвеси и донных осадков выполняли по схеме, опубликованной в работе “Методические рекомендации...” (1985). Молекулярный состав *n*-алканов метанонафтенowych фракций битумоидов донных осадков, выделенных восходящей хроматографией на силикагеле (Силина, 1973), анализировали методом газожидкостной хроматографии (Беляева, 1987). Гуминовые кислоты (ГК) в донных осадках анализировали по методике, принятой в битуминологических исследовани-

ях (Успенский и др., 1966). ГК в почвах определяли по пирофосфатной схеме Кононовой-Бельчиковой (Орлов, Гришина, 1981).

Содержание и состав аминокислот (АК) определяли количественной хроматографией на бумаге: "свободных" – непосредственно из взвесей, "связанных" – из гидролизата ГК донных осадков ("Методические рекомендации...", 1985).

Растворенные и взвешенные формы микроэлементов определяли по методике, описанной в работе Деминой (1982).

Глава 1

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО РЕЧНОГО СТОКА

1.1. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РЕЧНЫХ ВОД

По химическому составу речные и морские воды резко отличаются друг от друга. В табл. 1 приведены для сравнения средние концентрации некоторых элементов в речных и морских водах. Безусловно, химический состав индивидуальных рек, рек различных водосборных бассейнов (табл. 2) может отличаться от данных в табл. 1 и 3. При этом следует отметить, что наши знания о химическом составе вод даже крупных рек земного шара далеко не полные.

Как видно из табл. 4, по содержанию $C_{\text{орг}}$ речные, морские воды и эстуарии также резко отличаются друг от друга. В большинстве природных вод количество растворенного органического вещества (РОВ) во много раз превышает количество взвешенного органического вещества (ВОВ), хотя в реках и эстуариях эти формы ОВ представлены часто в равном количестве. Большинство речных вод – это кислые или нейтральные растворы низкой ионной силы.

Поступление растворимых веществ на территорию речного бассейна происходит из следующих источников: почв, осадочных и изверженных пород, атмосферных осадков, золы взвеси, продуктов минерализации или гумификации остатков организмов. При этом, как отмечал В.И. Вернадский (1960), "почвенные растворы бассейна реки определяют основную часть солевого состава речной воды".

Воды большинства рек мира принадлежат к гидрокарбонатному классу и по составу катионов относятся почти исключительно к группе кальция (Алекин, 1948, 1970). Воды рек сульфатного и хлоридного класса сравнительно малочисленны.

Минерализация речных вод неодинакова в период летней межени и в весенний паводок. В межень состав воды существенно отличается от вод в период паводка за счет их поступления из более глубоких горизонтов и артезианских вод. Для состава речной воды имеет значение источник питания: снег, дождь, горные снега, ледники. Многообразие климатических условий, определяющих различное количество выпадающих осадков, (их характер, условий их накопления), а также совокупность прочих физико-географических условий создают различия в водном, а следовательно, и гидрохимическом режиме рек. Поэтому у рек, находящихся в разных физико-географических условиях, гидрохимический режим неодинаков.

Таблица 1

Средние концентрации некоторых растворенных компонентов в глобальном речном стоке и морских водах (Livingstone, 1963)

Компонент	Речная вода		Морская вода	
	концентрация, мг/л	% от суммы растворенных компонентов	концентрация, мг/л	% от суммы растворенных компонентов
Na	6,3	5	10770	31
K	2,3	2	399	1
Mg	4,1	3,5	1294	4
Ca	15	12,5	412	1
Cl	7,3	6,5	19340	55
SO ₄	11,2	9	2712	8
HCO ₃	58,4	49	140	0,4

Таблица 2

Солевой состав рек (в мг/л), впадающих в океаны (Martin, Gordeev, 1986)

Океан	SiO ₂	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	HCO ₃	Σ - SiO ₂	Σ
Атлантический	9,9	10,5	2,5	4,2	1,4	5,7	7,7	37	69	78,9
Индийский	14,7	21,6	5,4	8,5	2,5	6,8	7,9	94,9	140,2	154,9
Северный Ледовитый	5,1	16,1	1,3	8,8	1,2	11,8	15,9	63,5	118,6	123,7
Тихий	11,7	13,9	3,6	5,2	1,2	5,1	9,2	55,4	93,6	105,3

Таблица 3

Средние концентрации (в мкг/л) некоторых растворенных микроэлементов в речных и океанских водах (Гордеев, Лисицын, 1979)

Элемент	Речная вода	Морская вода	Элемент	Речная вода	Морская вода
Li	2,58	180	Co	0,3	0,003
Ba	20	18	Cu	7	1,4
U	0,5	3,0	Ni	2,5	0,5
Mo	1	10	Zn	20	5,0
Cr	1	0,25	Sb	1	0,3
Fe	410	0,5	Pb	1	0,03
Mn	10	0,4			

Таблица 4

Концентрация $C_{орг}$ (в мг/л) в природных водах

$C_{орг}$	Реки	Эстуарии	Прибрежные морские воды	Открытое море	
				поверхностные воды	глубинные воды
C^P	2–30	1–8	1–5	1–1,7	0,5–0,8
C^B	1–10	0,1–5	0,1–1,0	0,005–1,0	0,001–0,01

Неоднородность химического состава речных вод наиболее сильно выражена по длине реки (впадение притоков, поступление грунтовых вод и т.п.), в меньшей степени – по ширине и с глубиной.

Изменчивость состава ОВ речных вод наиболее четко прослеживается в разных климатических зонах в зависимости от типа почв. Так, наибольшее количество ОВ, как будет показано далее, обнаруживается в северных реках, далее следуют реки умеренных и тропических широт.

1.2. ПОЧВЫ – ОСНОВНОЙ ИСТОЧНИК ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В РЕКАХ

1.2.1. О БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ РОЛИ ПОЧВ

Большая часть ОВ рек – аллохтонного генезиса и происходит из почв. Подчеркивая важную роль почв как источника ОВ, поступающего в реки и далее в море, В.И. Вернадский отмечал (1960): "Мы обычно не учитываем и не представляем себе то огромное значение, которое имеет в жизни и химических реакциях океана почвенный покров нашей суши... Почва и морская вода химически и генетически тесно связаны". Показано (Hedges et al., 1986), что почвы могут быть потенциальным источником как РОВ, так и ВОВ в реках. Вторым терригенным источником речного ОВ могут быть продукты хозяйственной деятельности человека. И, наконец, сравнительно небольшую автохтонную фракцию речного ОВ образует продукция *in situ* речного планктона, состоящая в основном из лабильных компонентов (Ittekkot et al., 1986), а также листья, остатки древесины, трав и др. (Hedges et al., 1986).

Известно, что минерализация и химический состав поверхностных вод зависят от процессов разрушения горных пород, минералов, органических остатков в почвенном слое. Основным источником вымывающихся здесь атмосферными осадками ОВ являются остатки ежегодно отмирающей растительности, значительно меньшую роль играют остатки животных, насекомых, микроорганизмы. Водорастворимые ОВ, выносимые с водосборов в русловые системы рек, образуются в толще почвогрунтов путем химического разложения растительных остатков в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Образование и накопление орга-

нических веществ почв (гумуса) происходит главным образом в верхних горизонтах почвенного покрова в результате очень медленно протекающего физико-химического процесса окисления ОВ. Вымываемые из почвенного покрова водосборов ОВ гумусового происхождения и некоторые продукты распада растительных остатков (дубильные вещества) окрашивают поверхностные воды в желто-бурый цвет различной интенсивности.

Поскольку отмершие ОВ накапливаются преимущественно на поверхности почвы в сравнительно тонком верхнем слое, в нем и происходит в основном растворение определенной их части в период весеннего половодья. В дальнейшем пути следования инфильтрационных вод происходит главным образом преобразование ОВ вследствие их окисления и частичного выпадения коллоидов из раствора.

В.И. Вернадским было убедительно показано, что живое и неживое¹ вещества в природе находятся в тесном взаимодействии, возникают биокосные системы или биокосные тела – закономерные структуры, состоящие из косных и живых тел (например, почвы). К биокосным системам В.И. Вернадский относил и донные осадки озер, морей и океанов: "Ил ... является природным телом, у которого существует очень глубокая аналогия с почвой, где гидросфера занимает место атмосферы" (Вернадский, 1960). К биокосным системам донные осадки относят потому, что в их составе имеются как косные (минеральные) составные части, так и живые (микроорганизмы, бентос, остатки планктона и др.).

Б.Б. Польшов отмечал (1956): "Именно здесь, в почвах, сосредоточена геологическая работа живого существа, именно в почвах готовится тот материал континентальных и морских отложений, из которого в дальнейшем образуются новые породы". Таким образом биокосная система почв дает начало биокосной системе речных вод, а далее вливается в биокосную систему океанских вод и через нее – в биокосную систему океанских отложений. Поэтому гумус² водоемов по существу ничем не отличается от гумуса почв. Природа водного гумуса, конечно, несколько иная, чем природа гумуса почв, так как разложение растительных и животных остатков в водоемах суши и моря отличается от аналогичного разложения в почве (различны химическая природа разлагающихся остатков, микроорганизмы, обуславливающие процессы разложения и т.п.). В основном генезис почвенного гумуса и гумуса водоема однотипен. Как и в почве, гумус водоемов состоит из двух частей: большей, лигнино-протеиновой, и меньшей, состоящей из углеводов, жиров, восков (Муравейский, 1960).

Гумус, питательные соли (азота, фосфора, калия и др.), минеральные соединения, определяющие основной солевой состав воды, растворенные газы – все это создает комплекс свойств, совпадающий с комплексом

¹Неживое вещество не обладает функциями живого, т.е. лишено способности генерировать ОВ, размножаться и т.д.

²Гумус – органическое вещество, образующееся в результате биохимического превращения растительных и животных остатков, $C_{орг} - 1,724$.

свойств, определяющим качественную специфичность почв. Следовательно, вода водоемов по всем своим свойствам принадлежит к природным телам типа почв, а не минералов. Вода – это почва в широком понимании этого слова (Муравейский, 1960). Эта точка зрения полностью соответствует взглядам В.Р. Вильямса на существование единого почвообразовательного процесса, охватывающего и сушу, и океан (Вильямс, 1950). Этот сложный процесс взаимодействия, выражающийся в обмене водных масс океана и суши, охватывает как воды океана, так и суши. Познание этого процесса возможно только на основе познания качественно различных процессов, возникающих в результате обмена водных масс океана и суши (Муравейский, 1960). В.И. Вернадский (1960) отмечал, что почвенный раствор играет "огромную роль в водном механизме планеты, определяющем существование живого вещества, состав ее рек и через них солевой состав морской воды".

1.2.2. ФОРМИРОВАНИЕ ОБ ПОЧВ. СОДЕРЖАНИЕ $C_{орг}$ В ПОЧВАХ И КЛИМАТИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ

ОВ, создаваемое живыми организмами суши, и прежде всего растениями в процессе их жизнедеятельности, в конечном итоге поступает в почву, образуя ее органическую часть, или гумус. Органические остатки (растений, микроорганизмов, почвенной фауны) подвергаются в почве разнообразным превращениям, в результате которых часть ОВ разрушается до простых соединений (CO_2 , H_2O , NH_3 и т.д.). Другая часть ОВ переходит в более устойчивые формы: торф, сапропели и др.

Гумус формируется из наземного опада, образующего подстилку, из отмерших частей деревьев, кустарников, травяного покрова, почвенной фауны и микроорганизмов.

Характер и скорость трансформации органических остатков в процессе гумусообразования обусловлены составом этих остатков, химическим составом почвы, степенью увлажнения.

Суммарное содержание $C_{орг}$ в почвах Земли составляет (Кобак, Кондрашова, 1986) $2100 \cdot 10^{15}$ г, т.е. почвы являются огромным резервуаром $C_{орг}$ на нашей планете. Содержащееся в них количество $C_{орг}$ значительно больше, чем в биомассе наземных экосистем и представляет собой величину одного порядка с запасами $C_{орг}$ в океане и ископаемом топливе (табл. 5).

Зональность природы, и прежде всего климата, была подмечена еще в античной древности. Первые научные обобщения в области географической зональности (горизонтальной и высотной) принадлежат А. Гумбольдту (начало XIX в.). Деление земной поверхности

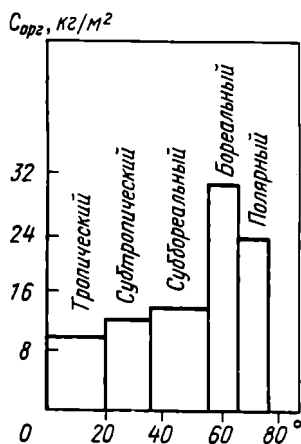


Рис. 1. Содержание $C_{орг}$ в почвах различных климатических поясов (Цыганенко, 1972)

Таблица 5

Основные резервуары $C_{орг}$ на Земле (Кобак, Кондрашова, 1986)

Резервуар	Содержание $C_{орг}$, 10^{12} кг	Резервуар	Содержание $C_{орг}$, 10^{12} кг
Океан	2000	Ископаемое топливо	4130
Почва	2100	в том числе:	
		уголь	3510
Наземная биосфера (кроме почвы)	700	нефть	230
		газ	140
		другие	250

Таблица 6

Распределение $C_{орг}$ в почвах по поясам (Цыганенко, 1972)

Пояс, области	Площадь		$C_{орг}$		
	10^4 км ²	%	10^{12} кг	кг/м ²	%
Тропический	5634,1	42,1	579,14	10,28	27,5
влажные	2590,7	19,4	349,52	13,49	16,6
сухие	3043,4	22,7	229,62	14,60	10,9
Субтропический	2571,9	19,3	330,52	12,85	15,7
влажные	655,4	4,9	133,33	20,34	6,4
сухие	1916,5	14,4	197,19	21,64	9,3
Суббореальный	2188,7	16,5	319,80	14,61	15,2
лесные	601,0	4,5	108,65	18,08	5,2
степные	793,0	6,0	168,96	21,31	8,0
пустынные	794,7	6,0	42,19	5,31	2,0
Бореальный	2373,7	17,8	738,63	31,12	35,1
таежно-лесные	1536,2	11,5	549,33	35,76	26,1
мерзлотно-таежные	837,5	6,3	189,30	22,60	9,0
Полярный	570,7	4,3	136,38	23,90	6,5
Всего	13339,1	100	2104,47	15,78	100

на географические зоны впервые было предложено В.В. Докучаевым в 1898 г. Он первый установил зональность почв, ее совпадение с зональностью климата, растительности и фауны (Цыганенко, 1972) и предложил выделить в северном полушарии семь зон: бореальную (тундровую), таежную, лесостепную, пустынно-степную, азральную (пустынную), субтропическую и тропическую лесную.

Широтное изменение содержания $C_{орг}$ в почвах выражается в его увеличении от экватора к полюсам с максимумом в бореальной зоне (рис. 1). Установлено, что в почвах бореального пояса сосредоточено наи-

большее количество $C_{\text{орг}}$ – 35% от общих запасов, в почвах тропического пояса – 27,5% и т.д. Самые низкие концентрации $C_{\text{орг}}$ обнаружены в почвах тропического пояса (см. рис. 1, табл. 6).

1.2.3. СОСТАВ ОВ ПОЧВ

Органическая часть почвы представляет собой сложную систему разнообразных веществ. Динамичность ее определяется поступлением в почву остатков растительного и животного происхождения и изменением их преимущественно под воздействием различных групп микроорганизмов, а также представителей фауны. Некоторые изменения органических остатков и их компонентов могут происходить под непосредственным действием атмосферных осадков, кислой или щелочной реакции почвы, ветра, изменений температуры (Кононова, 1963).

Все разнообразие ОВ почв можно систематизировать в 2 основные группы. Первая группа веществ входит в состав органических остатков, она является продуктом их распада или жизнедеятельности живых организмов. Это – белки, АК, углеводы, органические кислоты, жиры, смолы, лигнин, пигменты и др. В сумме эти ОВ составляют в минеральных почвах 10–15% от общего запаса ОВ.

Таблица 7
Средний элементный состав ГК почв (Орлов, 1985)

Почвы	Содержание, ат. %				Атомные отношения		
	С	Н	О	N	H/C	O/C	C/N
Торфяно-болотные и торфяники	40,2	41,0	16,8	2,0	1,0	0,4	20,1
Пойменные и луговые	41,1	36,4	20,2	2,3	0,9	0,5	17,9
Темноцветные	37,4	41,5	19,8	2,2	1,1	0,5	17,0
Дерновоподзолистые и подзолы	37,5	39,8	20,3	2,4	1,1	0,5	15,6
Бурые лесные и буроземы	37,4	42,2	17,9	2,5	1,1	0,5	14,9
Серые лесные	38,1	40,3	19,2	2,4	1,1	0,5	15,9
Черноземы	42,5	35,2	19,9	2,4	0,8	0,5	17,7
Каштановые	37,7	42,1	17,4	2,8	1,1	0,5	13,5
Солонцы	40,5	36,4	19,9	3,2	0,9	0,5	12,7
Сероземы	39,0	40,1	18,1	2,8	1,0	0,5	13,9
Красноземы	42,1	33,4	21,8	2,7	0,8	0,5	15,6
Горнолуговые	42,7	32,0	22,3	3,0	0,7	0,5	14,2
Пределы	37,4–	32,0–	16,8–	2,0–	0,7–	0,4–	12,7–
	42,7	42,2	22,3	3,2	1,1	0,5	17,9
Среднее	39,7	38,4	19,5	2,6	1,0	0,5	15,7

Таблица 8

Средний элементный состав ФК почв (Орлов, 1985)

Почвы	Содержание, ат. %				Атомные отношения		
	C	H	O	N	H/C	O/C	C/N
Подзолистые, дерново-подзолистые	33,4	39,8	25,3	2,0	1,2	0,8	16,6
Бурые лесные	30,8	40,9	26,1	2,2	1,3	0,8	13,9
Серые лесные	31,9	40,9	25,3	1,9	1,3	0,8	17,0
Черноземы и каштановые	30,9	40,6	26,3	2,2	1,3	0,8	14,3
Сероземы	29,4	41,7	26,7	2,2	1,4	0,9	13,3
Коричневые	32,2	34,9	30,9	2,0	1,1	1,0	16,3
Красноземы	36,6	33,4	27,9	2,1	0,9	0,8	17,6
Горнолуговые	30,2	42,1	25,4	2,3	1,4	0,8	13,2
Луговые	31,9	41,2	24,4	2,5	1,3	0,8	12,8
Темноцветные	32,9	39,4	26,0	1,7	1,2	0,8	18,8
Пределы	29,4—	33,4—	25,3—	1,7—	0,9—	0,8—	12,8—
Среднее	36,6	42,1	30,9	2,5	1,4	1,0	18,8
	32,0	39,4	26,4	2,1	1,2	0,8	15,4

Таблица 9

Состав гумуса почв СССР (Кононова, 1963)

Почвы	Гумус, %	Углерод отдельных групп, % от общего его содержания в почве				
		вещества, извлекаемые при декальцировании	ГК	ФК	$C_{ГК}/C_{ФК}$	Углерод остатка
Тундровые	Около 1	20—30	10	30	0,3	30—40
Сильноподзолистые	2,5—3,0	10—20	12—15	25—28	0,6	30—45
Дерновподзолистые	3,0—4,0	До 10	20	25	0,8	30—35
Серые лесные	4,0—6,0	5—10	25—30	25—27	1,0	30—35
Черноземы:						
мощный	9,0—10,0	5—10	35	20	1,7	30—35
обыкновенный	7,0—8,0	2—5	40	16—20	2,0—2,5	30—35
южный	5,5—6,0	3—5	30—35	20	1,5—1,7	30—35
Темно-каштановые	3,0—4,0	2—5	30—35	20	1,5—1,7	до 40
Светло-каштановые	1,5—2,0	8—10	25—29	20—25	1,2—1,5	30—38
Бурые пустынно-степные	1,0—1,2	3—5	15—18	20—23	0,5—0,7	—
Сероземы	1,5—2,0	До 10	20—30	25—30	0,8—1,0	25—35
Красноземы	4,0—6,0	10—20	15—20	22—28	0,6—0,8	35—38

Однако главная доля в органической части почвы представлена собственно гумусовым веществом: ГК, ФК, гуматами (табл. 7, 8), образование которых осуществляется в процессе сложных превращений исходных растительных и животных остатков. Эта группа веществ составляет в минеральных почвах до 85–90% от общего запаса гумуса. Они могут сохраняться в почвах длительное время и обуславливать устойчивые, типовые признаки почв. По данным радиоуглеродного датирования возраста среднее время пребывания ГК в почвенном профиле составляет сотни и даже тысячи лет (Орлов, 1985).

ФК существенно отличаются от ГК по элементному составу. Они содержат значительно меньше углерода и больше кислорода (см. табл. 8).

Наиболее богаты гумусом мощные черноземы (табл. 9), где в метровом слое содержится более 700 т/га гумуса и около 40 т/га азота. Запасы гумуса и азота в почвах уменьшаются как в областях, характеризующихся возрастающим количеством осадков и снижением температур (выщелочные черноземы, серые лесные и подзолистые почвы), так и в областях, находящихся в аридных условиях (южные черноземы, каштановые, бурые, пустынно-степные почвы).

1.2.4. ОВ ПОЧВ РЕЧНЫХ ПОЙМ

С точки зрения поставленных в настоящей работе задач наибольший интерес среди почв как источника ОВ в речных водах представляют почвы речных пойм. Речными поймами называют те части дна речных долин, которые покрыты растительностью и затопляются только в половодье (Цыганенко, 1972).

Большое влияние на свойства и количество аллювиальных отложений оказывают климат, рельеф и степень освоения территории в бассейне реки. На сплошь облесенных бассейнах, например, некоторых северных рек России, где под пологом леса медленно тают снега, водная эрозия

Таблица 10
Состав ОВ почв бассейна р. Амазонки

Река	Содержание, % от сухой массы					
	C _{орг}	Гумус	Бигумоид "А"		С _{ГК}	С _{ФК}
			A _{хл}	A _{сп-б}		
Негру	3,30	5,7	0,03	0,03	0,60	0,37
Топажос	1,60	2,8	0,03	0,03	0,13	0,13
Шингу	2,69	4,6	0,09	0,10	0,43	0,26
Пределы	1,60–	2,8–	0,03–	0,03–	0,13–	0,13–
	3,30	5,7	0,09	0,10	0,60	0,37
Среднее	2,53	4,4	0,05	0,05	0,39	0,25

почв отсутствует и не дает наилка для пойм. На таких же реках, как Дон, бассейн которого почти полностью безлесен, паводки обычно бывают очень бурные, относительно короткие и приносят в речные долины большое количество взвешенных наносов (Шыганенко, 1972).

Занимая наиболее пониженные участки суши, поймы рек накапливают различные питательные вещества и химические элементы для растений, сносимые стоком воды с междуречий. На поймы приносятся самые активные в биологическом отношении и наиболее плодородные, смываемые дождевыми и тальми водами, слои почвы. По своему потенциальному плодородию наиболее распространенные в поймах почвы намного превосходят подзолистые и каштановые почвы, часто мало уступаая обогащенным гумусом черноземам. В метровом слое зернистых пойменных почв содержится до 350–550 т и больше гумуса на га, что в 5–7 раз превышает количество этого вещества в подзолистых почвах и в 3–4 раза – в каштановых.

По генезису и свойствам пойменные почвы существенно отличны от почв водоразделов, что связано с большим разнообразием природных факторов, оказывающих влияние на их формирование. Более 60% общей площади пойменных почв бывш. СССР или 34,4 млн га находятся в пределах таежно-лесной зоны. На фоне малоплодородных дерново-подзолистых зональных почв почвы речных пойм выделяются высоким плодородием (Агрехимическая характеристика..., 1974).

В центральных черноземных областях и более южных районах степной зоны (поймы Дона, Кубани) пойменные почвы интенсивно используются и отличаются высокой продуктивностью (Горохов, 1960). Содержание гумуса в них меняется от 1,0 до 6,1%, в среднем составляя 3,2%.

К сожалению, данные о содержании гумуса (или $C_{орг}$) в пойменных почвах других крупных рек европейской части бывш. СССР на сегодняшний день отсутствуют.

Содержание, % от ОВ					
Бигумоид "А"		ГК	ФК	ГК/ФК	ООВ
$A_{хл}$	$A_{сп-б}$				
1,4	1,4	18,2	11,2	1,6	67,8
1,4	1,4	8,1	8,1	1,0	80,9
1,9	2,1	15,9	9,6	1,7	70,3
1,4–	1,4–	8,1–	8,1–	1,0–	67,8–
1,9	2,1	18,2	11,2	1,7	80,9
1,6	1,6	14,1	9,6	1,4	73,0

Таблица 11

Физико-химическая характеристика ОВ почв бассейна р. Амазонки

Река (№ станции)	Состав битумоида $A_{хл}$					
	элементный, %			С/Н	групповой, %	
	С	Н	О+N+S		масла	смолы
Шингу (1006)	72,4	10,6	17,0	6,8	5,6	41,1
Негру (1030)	76,6	11,1	12,3	6,9	25,5	60,9
Негру (1031)	75,1	11,6	13,3	6,5	9,4	76,0
Топажос (1039)	73,5	11,4	15,1	6,4	9,7	63,2
Пределы	72,4–	10,6–	12,3–	6,4–	5,6–	41,1–
	76,6	11,6	17,0	6,9	25,5	76,0
Среднее	74,4	11,2	14,4	6,6	12,5	60,3

В 9-м рейсе НИС "Профессор Штокман" нами были отобраны, а затем исследованы в стационарной лаборатории¹ почвы с берегов притоков р. Амазонки (табл. 10, 11). Почвы бассейна р. Амазонки – основной источник речных РОВ, о чем свидетельствует, в частности, сходство состава ГВ, обнаруженных в водах Амазонки, и ГВ из подзолистых и латозольных почв амазонского региона (Leenheer, 1980). В речные воды бассейна р. Амазонки ГВ попадают либо в результате дренажа подземными водами подзолистых почв (р. Негру), покрытых толстым слоем органических остатков, либо латозольных почв (например, р. Топажос), не имеющих, как подзолы, слоя, обогащенного ОВ (табл. 10). К тому же, проходя через латозольные почвы, окрашенные растворы ГВ в значительной степени адсорбируются на глинистых минералах, содержащихся в латозолях.

Содержание $C_{орг}$ в почвах бассейна р. Амазонки меняется от 0,63 до 3,30%, в среднем составляя 1,83%, что в пересчете на гумус составляет 1,1–5,7%, в среднем 3,2%. Наиболее высокое содержание $C_{орг}$ обнаружено в почвах с берегов р. Негру. В латозольных почвах с берегов других исследованных притоков р. Амазонки содержание как $C_{орг}$, так и ГК и ФК существенно ниже.

Как видно из табл. 10, основную часть ОВ почв составляют "негидролизуемые" или "остаточные" ОВ. Битумоиды в составе ОВ почв играют второстепенную роль, составляя лишь около 4% от общего содержания

¹ Анализы ОВ почв были выполнены в лаборатории химии почв почвенного факультета МГУ и лаборатории органической геохимии ВНИИ "Океан-геология".

			Me-Nf/Ar	УВ, %		Me-Nf в ОВ, %
УВ масел, %				в осадке	в ОВ	
асфаль- тены + ас- фальтоге- новые к-ты	Me-Nf	Ar				
	51,7	50,0	50,0	1,0	0,005	0,11
5,4	90,4	9,6	9,4	0,008	0,36	0,33
14,5	Нет данных		—	0,002	0,12	—
26,9	То же		—	0,003	0,14	—
5,2—	50,0—	9,6—	1,0—	0,002—	0,11—	0,05—
51,7	90,4	50,0	9,4	0,008	0,36	0,33
27,2	70,9	30,0	5,2	0,004	0,17	0,12

ОВ. При этом нет существенных различий в содержании битумоида "А" в различных типах почв. Более детальные исследования хлороформенного битумоида "А" ($A_{\text{хл}}$) и углеводородов (УВ) в почвах бассейна р. Амазонки (табл. 11) позволили, однако, выявить отличия в изученных почвах. Так, битумоид $A_{\text{хл}}$ подзолов р. Негру более "углеродистый", чем в других почвах. В нем существенно преобладают смолистые компоненты, тогда как для латозольных почв характерно повышенное содержание асфальтенов и асфальтеновых кислот. В УВ масел подзолистых почв р. Негру основную часть (более 90%) составляют метано-нафтенновые УВ, на долю которых приходится 0,33% ОВ (в латозольных почвах — 0,05%).

1.3. РОЛЬ РЕЧНОГО СТОКА В ПОСТАВКЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В МОРСКУЮ СРЕДУ

Как известно, материки являются областью преимущественной денудации, а океаны — областью преимущественной аккумуляции веществ, снесенных с суши. Из водосборных бассейнов в океаны поставляются с речным стоком растворенные и взвешенные вещества. Биогенный материал, играющий важную роль в осадконакоплении, хотя и зарождается в океанах, но для построения раковин и панцирей организмы планктона и бентоса используют, главным образом, элементы и соединения, поступающие в океан с речным стоком (табл. 12).

Таблица 12

Питание океанов осадочным материалом (Лисицын, 1974)

Тип осадочного материала	Количество	
	10 ⁹ т/год	%
Терригенный обломочный и глинистый	22,6	77,2
Вулканогенный	2—3	8,8—10,3
Биогенный планктона (сухой)	110	—
В том числе:		
карбонатный	1,36	4,7
кремнистый	0,46	1,6
Космогенный	0,01—0,08	0,03
Итого (без сухого вещества планктона)	26,43—27,50	100,03

Из данных А.П. Лисицына (1974) видно, что главную роль в поставке материала с континента в океан играют реки, взвешенный и растворенный сток которых составляет соответственно $18,53 \cdot 10^9$ и $3,2 \cdot 10^9$ т/г. Исключительную роль рек как связующего звена между сушей и океаном отмечал еще В.И. Вернадский (1960), подчеркивая, "какую огромную работу производит вода рек, смывая в конце концов континенты и перенося в море огромные количества вещества".

Самые многоводные реки на Земле — реки тропических регионов, а самая крупная среди них — Амазонка (табл. 13). Основная часть, более 50%, всего взвешенного материала сгружается в моря и океаны реками экваториальной гумидной зоны. В северной умеренной зоне речной сток хотя и достаточно большой, но содержание в нем взвеси намного ниже, чем в экваториальной зоне (табл. 13).

Холеман (Holeman, 1968), а позднее Миллиман и Мид (Milliman, Meade, 1983) показали, что 70% взвеси, поставляемой реками в океан, приходит от 21 наиболее крупной реки Земли (табл. 13). Однако лишь 5—10% суммарного количества взвеси, поставляемой реками в океан, достигает его глубин (Postma, 1980; Eisma, 1981; Milliman, Meade, 1983). Более 90% взвеси остается на шельфе (в том числе в эстуариях, лиманах, дельтах) и континентальном склоне.

Основная часть РОВ и ВОВ, выносимых с континента в океан, также поступает в океанские воды с речным стоком, оказывая заметное влияние на окружающую среду. ОВ — основной регулятор всех химических, геохимических, биогеохимических процессов, происходящих как в толще вод океана, так и в донных отложениях. Сток РОВ и ВОВ — важный геохимический фактор, отражающий многообразные процессы миграции и трансформации ОВ в изучаемом регионе. Несмотря на то, что речные воды составляют лишь небольшую часть поверхностных вод на планете (0,006% мировых запасов пресных вод), их роль в геохимических процессах велика. О важной геохимической роли ВОВ так писал В.И. Вернадский (1960): "... Муть рек теснейшим образом связана с живым веществ-

Таблица 13

Поступление ОБ в моря и океаны с речным стоком (Лисицын, 1974; Кемре, 1985; Spitzu et al., 1991; данные автора)

Река	Сток, км ³ /год	Твердый сток, 10 ⁹ т/год	С ^Р , мг/л	С ^В , мг/л	ВОВ, % от взвеси	С ^{Р+В} , мг/л	С ^Р /С ^В	Потоки ОБ, 10 ⁶ т/год		Запасы нефти в дельто- вых осадках, 10 ⁹ т*
								С ^Р	С ^В	
60° с.ш.—75° с.ш.										
Лена	533	0,015				9,5				
Обь	419	0,016				8,8			1,85	
Енисей	562	0,013				7,4				
Печора	129	0,007	12,7	0,3	32,1	13,0	42,3	1,64	0,04	
Сев. Двина	110	0,005	20,1	3,2	46,6	23,4	6,3	2,22	0,35	0,6
Юкон	210	0,088	8,8	1,2		11,0	7,3	2,40	0,34	(Сев. моря, море Бофорта)
Маккензи	248	0,015	4,5	3,2		7,7	1,4	1,30	0,93	
Сумма	1678	0,159	11,5	2,0		11,5	17,5	7,56	3,51	
30° с.ш.—60° с.ш.										
Рона	68	0,031	3,5	1,4		4,9	2,5			
Гаронна	19,2	0,006	3,1	2,5		5,6	1,2			
Кубань	11,3	0,008	1,9	2,8	3,6	4,7	0,7	0,03	0,04	
Дон	22,8	0,006	4,2	1,7	5,6	5,9	2,5	0,41	0,05	
Даугава	21	0,0004	13,2	—	7,3	13,3	—	0,27	—	
40° ю.ш.—30° ю.ш.										
Св. Лаврентия	413	0,004	4,9	0,5		5,4	9,8	0,71	0,17	
Миссисипи	398	0,500	6,0	1,4		7,4	4,3	3,48	0,85	
Колумбия	135		2,7	0,6		3,3	4,5	0,45	0,11	2,4

Таблица 13 (окончание)

Река	Сток, км ³ /год	Твердый сток, 10 ⁹ т/год	C ^D , мг/л	C ^B , мг/л	ВОВ, % от взвеси	C ^{D+B} , мг/л	C ^D /C ^B	Потоки ОВ, 10 ⁶ т/год		Запасы неф- ти в дельто- вых осадках, 10 ⁹ т*
								C ^D	C ^B	
Парана	480	0,13	6,1	1,3		7,4	4,7	3,2	0,7	(Мексикан- ский залив, шельфы Арген- тины, Зап. Австралии)
Уругвай	158		3,2	—	—	—	—	0,5	—	
Хуанхэ	44	1,9	16,5	—	—	—	—	0,54	0,36	
Дунай	203	0,067	4,7	4,1	2,4	8,8	1,1	0,95	0,83	
Днепр	54	0,001	4,9	0,9	29,2	5,8	5,4	0,26	0,05	
Висла	30	0,002	8,2							
Сумма	1787	2,65	6,4	3,0			3,3	10,8	3,16	
30° ю.ш.—30° с.ш.										
Ориноко	1135	0,086	2,9	—	—	—	—	3,2	4,8	(Гвинейский залив, шельф ю.-з. Африки, Бенгальский залив, Пер- сидский за- лив, шельф Аравийского моря)
Янцзы	883	0,5	12,4	—	—	—	—	11,8	4,4	
Ганг	366		4,6					1,7	9,2	
Брахмапутра	609		3,2					1,9	30,0	
Конго	1237	0,065	8,5	1,2		9,7	7,1	10,5	1,5	
Инд	211	0,4	16,1	—	—	—	—	0,8	—	
Нигер	192	0,067	2,9	3,4		6,3	0,8	0,6	0,7	
Амазонка	5780	0,50	5,0	2,0	3,0	7,0	2,5	26,9	11,0	
Сумма	10413	3,80	7,0	2,2			3,5	57,4	61,6	
	13878							76,76	68,27	

*Геодекян, Забанбарк, Койюхов, 1988.

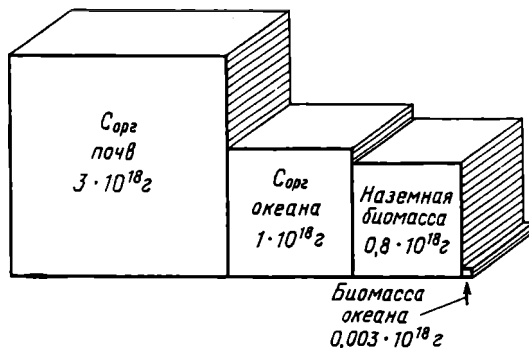


Рис. 2. Содержание $C_{\text{орг}}$ на континентах и в океане (Degens et al., 1984; Romankevich, 1990)

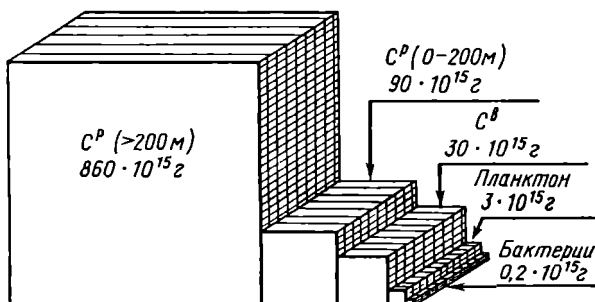


Рис. 3. Распределение $C_{\text{орг}}$ в водах океана (Degens et al., 1984)

вом, с геохимической энергией жизни. Она сносится в реки в виде тончайшей пыли ветрами и метеорными водами. Ее количество теснейшим образом связано с разруляющей работой в почве, которую производят прежде всего животные и больше всего человек”.

К настоящему времени лучше всего изучены ионный сток рек – главная составляющая общего стока растворенных веществ. Сведения о стоке главных ионов с территории бывш. СССР в моря и океаны, формировании ионного стока, его связь с географическими и геохимическими факторами обстоятельно рассмотрены в работах (Алекин, 1951, 1970; Алекин, Бражникова, 1961, 1964). По сравнению с ионным стоком сток ОРВ изучен гораздо хуже. Наиболее полные сведения о материковом стоке ОРВ с территории бывш. СССР (без разделения на РОВ и ВОВ) опубликованы Мальцевой и др. (1987). Данные о выносе РОВ и ВОВ реками мира приведены в сборниках “Transport of Carbon and Minerals...” (1982–1991), обзорных статьях Degens, Ittekkot (1983; 1985); Duce, Duursma (1977); Schlesinger, Melack (1981) и в настоящей работе (табл. 13–15).

Основные запасы $C_{\text{орг}}$ на суше и на море показаны на рис. 2. Как видно (из рисунка), основная масса $C_{\text{орг}}$ на Земле сосредоточена в почвах.

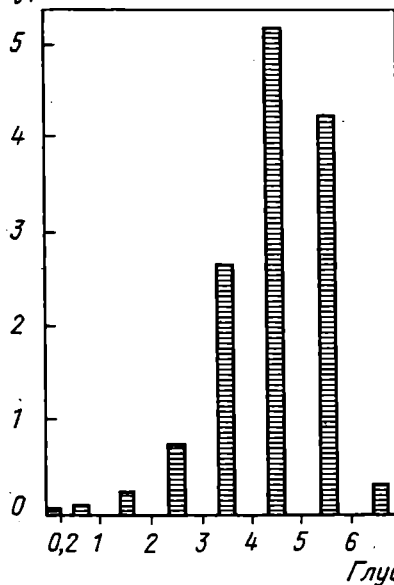
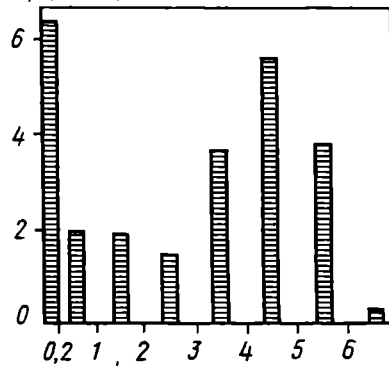
$V_B, 10^8 \text{ км}^3$  $C_{орг}, 10^{15} \text{ г/год}$ 

Рис. 4. Объемы воды и количество $C_{орг}$, образующегося в водах над различными глубинами дна океана (Degens, Ittekkot, 1983)

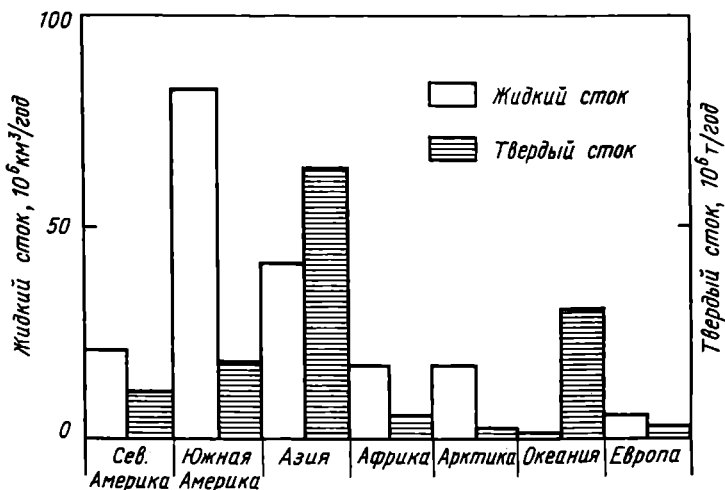


Рис. 5. Твердый и жидкий речной сток с континентов (Degens, Ittekkot, 1985)

Таблица 14

Поступление $C_{орг}$ с речным стоком в окраинные моря СССР (Мальцева и др., 1987)

Море	Сток, км ³ /год	$C_{орг}$, 10 ⁶ т/год	Средняя концентрация $C_{орг}$, мг/л	Площадь водосбора, 10 ⁶ км ²
Баренцево и Белое	417,7	5,5165	13,21	1,250
Карское	1337,2	12,5225	9,36	6,200
Лаптевых	789,6	8,5195	10,79	3,670
Восточно-Сибирское	238,0	1,6965	7,13	1,390
Чукотское	28,6	0,1015	3,55	0,102
Берингово	220,4	1,0205	4,63	0,5751
Охотское	674,4	5,3885	7,99	2,500
Японское	43,5	0,2265	5,21	0,135
Балтийское	168,3	1,9885	10,65	0,640
Черное и Азовское	146,3	0,9370	6,40	1,329

Таблица 15

Поступление $C_{орг}$ ($C^P + C^B$) с территории СССР в океанские бассейны (Romankevich, Artemyev, 1985)

Океан	Сток, км ³ /год (%)	$C_{орг}$, 10 ⁶ т (%)	Средняя концентрация $C_{орг}$, мг/л	Площадь водосбора, 10 ⁶ км ²
Северный Ледовитый	2811,3 (69,2)	28,36 (75,2)	10,10	12,6 (69,7)
Тихий	938,3 (23,1)	6,64 (17,6)	7,07	3,51 (19,4)
Атлантический	314,3 (7,7)	2,73 (7,2)	8,67	1,97 (10,9)
Сумма	4063,9 (100)	37,72 (100)	9,28 (среднее)	18,09 (100)

В океане главную роль играет растворенная форма $C_{орг}$ (C^P). Наибольшее количество $C_{орг}$ в океане обнаружено в сравнительно небольших объемах воды над шельфами (рис. 3, 4), что прежде всего связано с поступлением $C_{орг}$ с речным стоком, а также продуцированием OB in situ благодаря повышенному содержанию в речном стоке питательных солей.

Наибольшие потоки, как C^P , так и C^B , поступают с реками в моря и океаны в экваториальной гумидной зоне – соответственно 75,8 и 90,2% от глобального стока.

Основной поток речных вод (жидкий сток) и C^P в океан осуществляется с территории Ю. Америки, а наибольшее количество взвешенного материала, а с ним и C^B , поступает с реками Азии (рис. 5, 6, табл. 13). Сток

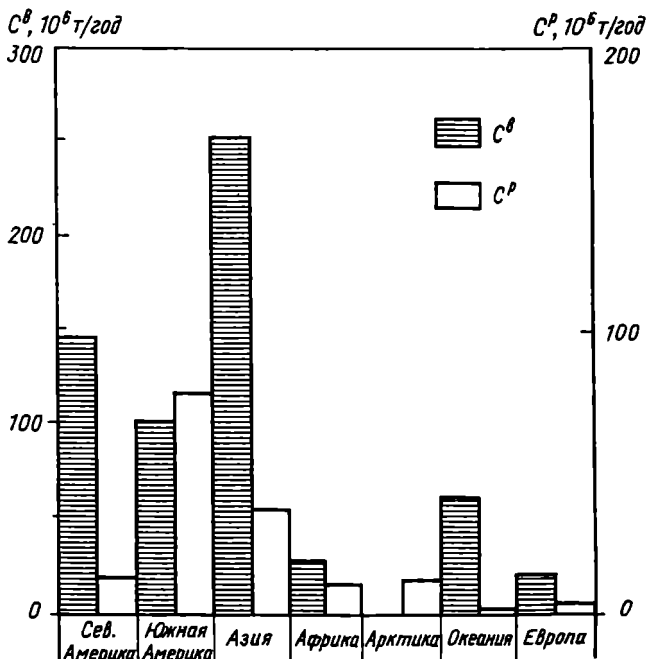


Рис. 6. Ежегодный сток речного $C_{орг}$ с континентов в океан (Degens et al., 1984; Degens, Ittekkot, 1985)

рек бывш. СССР составляет 10% от глобального речного стока. На речной сток в европейской части бывш. СССР приходится около 39% от общеевропейского, а речной сток в азиатской части бывш. СССР составляет 42% от общеазиатского.

На реки, указанные в табл. 13, приходится 37,1% глобального речного стока, который составляет $37400 \text{ км}^3/\text{год}$ (Spitzu, Ittekkot, 1991). Экстраполяция до 100% составляет для C^P – $204 \cdot 10^6$ (52,6%), C^B – $184 \cdot 10^6$ (47,4%), C^{P+B} – $388 \cdot 10^6$ т/год. Если принять, что в устьях рек в процессе смешения речной и морской воды остается 25% речного РОВ и 80% речного ВОВ (см. гл. 3), то это составит для C^P и C^B соответственно $51 \cdot 10^6$ и $147 \cdot 10^6$ т/год.

В России наиболее высокие величины стока $C_{орг}$ характерны для рек азиатского севера, впадающих в Карское море и море Лаптевых (см. табл. 14). По данным Мальцевой и др. (1987), суммарный сток $C_{орг}$ с территории бывш. СССР составляет приблизительно $41 \cdot 10^6$ т/год, из которых $38 \cdot 10^6$ т/год, или 92%, – сток в океан. Основная масса $C_{орг}$ – $28,3 \cdot 10^6$ т, или 75% от суммарного стока в океан, поступает в Северный Ледовитый океан (см. табл. 15). В Тихий океан поступает $6,6 \cdot 10^6$ т/год $C_{орг}$, или 17,6%, в Атлантический океан – $2,7 \cdot 10^6$ т/год, или 7,2% от суммарного стока в океан с территории бывш. СССР.

1.4. ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД В РЕКАХ РАЗЛИЧНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОН

По нашим данным (см. табл. 13) и данным Меубек (1982), содержание C^P в реках мира в среднем составляет 7 мг/л, C^B – 2 мг/л. В составе взвеси концентрация C^B меняется от 0,5 до 40% (рис. 7). Содержание $C_{орг}$ в речных водах и соотношение растворенной и взвешенной форм ОВ зависят от многих факторов: типа дренируемых почв, продукции *in situ*, наличия антропогенных загрязнений и др., что в целом связано с климатическими и экологическими особенностями водосборного бассейна. Обнаружено, например, что в устьях равнинных рек ОВ и его отдельные

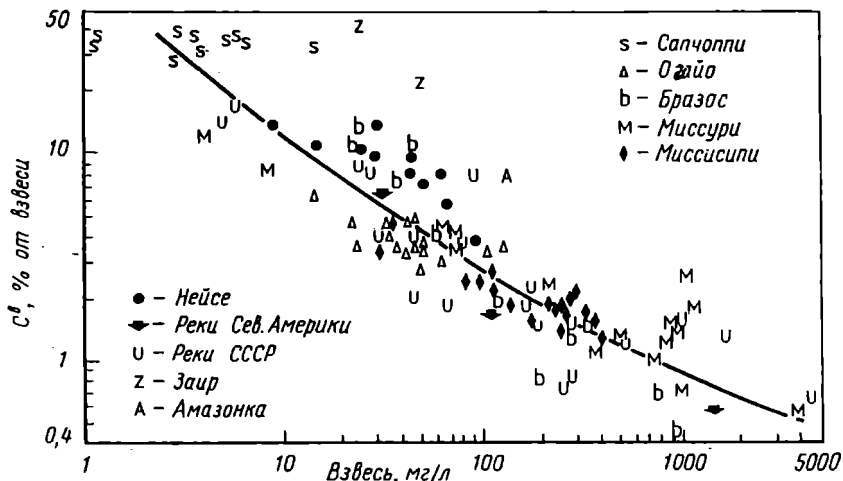


Рис. 7. Зависимость содержания C^B в реках от содержания взвеси (Меубек, 1981; данные автора)

компоненты находятся в основном (60–70%) в растворенной форме, а в горных реках преобладает ВОВ (Артемьев, 1981). Показано также, что во взвеси горных рек органических частиц в 4–5 раз меньше (в расчете на сухое вещество взвеси), чем в равнинных, что связано с относительным обогащением взвеси горных рек терригенным неорганическим материалом.

Содержание растворенного азота и фосфора в речных водах на 1–2 порядка ниже содержания $C_{орг}$ и составляет соответственно 100–600 и 1–35 мкг/л (Меубек, 1982). Взвешенный азот речных вод составляет 0,1–1,3% от сухой взвеси. Отношение C^B/N^B меняется от 7 до 54 и в среднем равно 25 (Артемьев, 1988; Subramanian, Richey, 1985).

1.4.1. РЕКИ СЕВЕРНЫХ ШИРОТ

Наши исследования показали, что наиболее высокие концентрации C^P (11,2–33,7 мг/л, в среднем 20 мг/л) из всех исследованных рек обнаружены в устье р. Сев. Двины (см. табл. 13, 16). Связано это с тем, что

Таблица 16
Содержание С^Р и С^В (в мг/л) в устье р. Сев. Двины

№ станции	Гори- зонт, м	С ^Р		С ^В		С ^{Р+В}	
		05.85	02.87	05.85	02.87	05.85	02.87
1	0	33,7	28,2	6,1	1,5	39,8	29,7
	7,5	14,7	11,2	2,1	0,7	16,8	11,9
2	0	16,5	22,4	3,1	—	19,6	—
	5	20,5	17,4	4,1	0,4	24,6	17,8
3	0	20,4	27,5	2,8	1,0	23,2	28,5
	7	21,8	20,5	3,7	1,8	25,5	22,3
4	0	20,1	21,1	1,6	0,6	21,7	21,7
	6	16,7	16,5	1,8	0,8	18,5	17,3
5	0	17,0	24,7	3,8	1,6	20,8	26,3
	6	—	15,2	—	0,8	—	16,0
Пределы		14,7—33,7	11,2—28,2	1,6—6,1	0,4—1,8	16,8—39,8	11,9—29,7
Среднее		20,1	20,5	3,2	1,0	23,4	21,3

реки бассейна Северного Ледовитого океана пересекают избыточно увлажненные таежно-лесную, лесогундровую и тундровую зоны с подзолистыми, болотными почвами. Совокупность природных условий в этих зонах способствует формированию речных вод с большим содержанием ОВ гумусового происхождения (Мальцева и др., 1987). Крупнейшие реки Баренцева и Белого морей – Печора и Сев. Двина – выносят в год около $8 \cdot 10^6$ т ОВ (см. табл. 13), или 73% от всего количества ОВ, выносимого реками в эти моря.

Необходимо отметить, что концентрации С^Р и С^В в речных водах существенно меняются во времени и пространстве в зависимости от сезона, времени суток, места отбора проб, глубины реки. Подробно результаты изучения сезонной изменчивости концентраций С^Р и С^В в речных водах рассмотрены ниже. Поскольку, как правило, основная часть ОВ (до 90%) выносится реками в конечный водоем стока в период паводка, то расчет потоков РОВ и ВОВ выполнялся на основе данных, характерных для этой гидрологической фазы. Местоположение станций отбора проб и результаты анализов С^Р и С^В в устьях рек Сев. Двины и Печоры показаны на рис. 8, 9 и табл. 16, 17.

Одной из характерных особенностей взвеси изученных северных рек является повышенное, по сравнению с реками других климатических зон, содержание в ней органических частиц (более 30%), что связано, как было отмечено, с климатическими особенностями дренируемой территории. Максимальное содержание С^В в устье р. Сев. Двины наблюдали в

Таблица 17
Содержание C^B в устье р. Печора (23—25.07.80)

Место отбора проб	Горизонт, м	Время отбора проб	Т воды, °С	S, ‰	Взвесь, мг/л	C^B , мг/л	C^B , % от взвеси
Буй "Куйский шар"	0	14.00	13,5	0,04	1,40	0,26	18,8
	12	14.00	12,5	0,04	2,33	0,46	19,7
Печорская губа, в 10 км от мыса Болванский	0	17.00	10,0	0,06	1,41	0,27	19,1
	4	17.00	10,0	0,05	1,27	0,39	30,7
Печорская губа, в 25 км от устья	0	13.45	10,5	0,06	2,43	0,41	16,9
	4	13.45	10,5	0,09	3,60	0,33	10,5
О. Зеленый (приливо-отливный цикл)	0	04.30 (прилив)	12,5	0,04	—	0,31	—
	7	04.30	12,0	0,05	1,33	0,29	21,8
	0	06.30	12,5	0,10	1,90	0,33	17,4
	7	06.30	—	0,05	1,72	0,26	15,1
	0	08.30	13,0	0,04	1,46	0,28	19,2
	7	08.30	12,5	0,04	1,23	0,37	30,1
	0	10.30 (отлив)	13,0	0,09	0,54	0,32	59,2
	7	10.30	—	0,04	—	0,35	—
Пределы			10,0—13,5	0,04—0,10	0,54—3,60	0,26—0,46	10,5—59,2
Среднее			12,6	0,06	1,70	0,34	19,9

период паводка, более 3 мг/л (см. табл. 16). В остальное время года C^B в Печоре и Сев. Двине составляет 0,3—1,0 мг/л. О существенном преобладании растворенной формы ОВ над взвешенной в северных реках свидетельствует высокое отношение C^P/C^B в устье р. Сев. Двины.

В устье р. Сев. Двины и Двинском заливе было изучено также ОВ донных осадков, преимущественно песков и алевритов, отобранных на разрезе река — море (см. рис. 8, табл. 18). Содержание $C_{орг}$ в донных осадках устья р. Сев. Двины меняется от 0,07 до 1,41% и в среднем составляет 0,5%. Повышенное содержание $C_{орг}$ обнаружено в алевритах (1,18 и 1,41%), в песках содержание $C_{орг}$ значительно ниже (0,07—0,14%) и близко к средним значениям для донных осадков этого типа в Белом море (Невесский и др., 1977). Низкие содержания $C_{орг}$ в песках связаны с наличием в них кварца, который, в отличие от других минералов кристаллических

Таблица 18

Геохимическая характеристика донных осадков на разрезе устье р. Сев. Двина-
море (май 1985 г.)

Место отбора проб	№ станции	Глубина, м	Тип осадка	Содержание в осадке, %			
				SiO ₂ (аморфный)	Скарб	CaCO ₃	Сорг
Река	1	8,0	Песок среднезернистый серо-коричневый	0,26	Н/о	Н/о 0,33	0,07 0,14
	2	7,0	То же	0,25	0,04	0,33	0,12
	3	14,0	"	0,25	0,04	Н/о	0,08
	4	6,5	"	—	Н/о	1,67	1,18
	5	2,1	Алеврит с прослоями глинистых илов, темно-коричневый	0,44	0,20	2,00	1,41
	6	2,5	То же	0,42	0,24		
			Пределы	0,25— 0,26	0,04	0,33	0,07— 0,14
			Пески				
			Среднее	0,25	0,04	0,33	0,10
			Пределы	0,42— 0,44	0,20— 0,24	1,67— 2,00	1,18— 1,41
			Алевриты				
			Среднее	0,43	0,22	1,83	1,30
Эстуарий	7	10	Песок мелкозернистый с прослоями глинистых илов	0,24	0,08	0,67	0,48
	8	12	Песок среднезернистый с гравием	0,14	0,10	0,83	0,32
	9	14	Гравий с прослоями алевритов	—	0,48	4,00	0,96
			Пределы	0,14— 0,24	0,08— 0,48	0,67— 4,00	0,32— 0,96
			Среднее	0,19	0,22	1,8	0,59

Примечание. Н/о — не обнаружено.

Содержание в осадке, %						Групповой состав ОВ, %			
ОВ	N	C/N	A _{хл}	A _{сп-б}	ГК	A _{хл}	A _{сп-б}	ГК	ООВ

0,13	0,004	17,5	0,01	0,01	Следы	7,7	7,7	Н/о	84,6
0,25	0,006	23,3	0,01	0,01	"	4,0	4,0	"	92,0
0,22	0,005	24,0	0,01	0,01	"	4,5	4,5	"	91,0
0,15	—	—	0,01	0,01	"	6,7	6,7	"	86,6
2,15	0,066	17,2	0,04	0,04	0,46	1,9	1,9	21,4	74,8
2,57	0,059	23,9	0,07	0,05	0,52	2,7	1,9	20,2	75,2

0,13—	0,004—	17,5—	0,01	0,01	Следы	4,0—	4,0—	Н/о	84,6—
0,25	0,006	24,0				7,7	7,7		92,0

0,19	0,005	21,2	0,01	0,01	"	5,7	5,7	"	88,5
------	-------	------	------	------	---	-----	-----	---	------

2,15—	0,059—	17,8—	0,04—	0,04—	0,46—	1,9—	1,9	20,2—	74,8—
2,57	0,066	23,9	0,07	0,05	0,52	2,7		21,4	75,2

2,36	0,062	20,8	0,05	0,04	0,48	2,3	1,9	20,8	75,0
------	-------	------	------	------	------	-----	-----	------	------

0,87	0,029	16,5	0,02	0,02	0,13	2,3	2,3	14,9	80,5
------	-------	------	------	------	------	-----	-----	------	------

0,58	0,006	53,3	0,02	0,01	Следы	3,4	1,7	Н/о	94,9
------	-------	------	------	------	-------	-----	-----	-----	------

1,75	0,029	33,1	0,04	0,02	0,23	2,3	1,1	13,1	83,5
------	-------	------	------	------	------	-----	-----	------	------

0,58—	0,006—	16,5—	0,02—	0,01—	Следы	2,3—	1,1—	0—14,9	80,5—
1,75	0,029	53,3	0,04	0,02	0,23	3,4	2,3		94,9
1,07	0,02	34,3	0,03	0,01	—	2,7	1,7	9,3	86,3

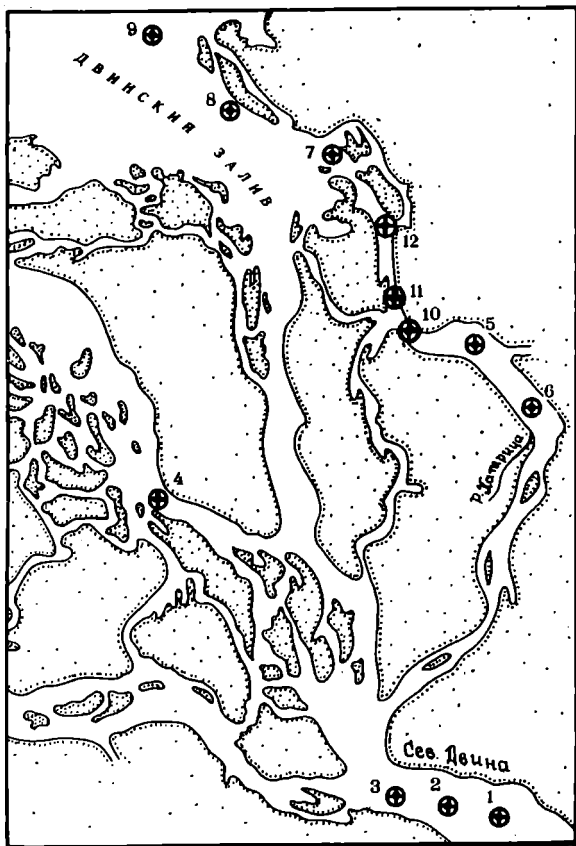


Рис. 9. Местоположение станций отбора проб в устье р. Печоры (июль 1980)

Рис. 8. Местоположение станций отбора проб в устье р. Сев. Двины и южной части Двинского залива (1980–1987)



пород, не содержит в решетке ионов металлов и обладает слабой сорбционной емкостью.

Содержание азота в песках и алевритах устья р. Сев. Двины крайне низкое, 0,004–0,066%, в среднем 0,03%, а отношение C/N составляет 17,5–24,0, в среднем 21,3.

1.4.2. РЕКИ УМЕРЕННЫХ ШИРОТ

Для рек умеренной климатической зоны характерны более низкие концентрации C^p , чем в реках северных широт (см. табл. 13). Органический углерод представлен преимущественно растворенной формой, доля которой, однако, несколько ниже, чем в северных реках. Поэтому для европейских рек умеренной климатической зоны характерно увели-

Таблица 19
Распределение $C_{орг}$ на поверхности воды в устьях рек (Артемьев, 1981)

Река	Горизонт*	C^p			C^p_u , мг/л		
		у левого берега	на середине реки	у правого берега	у левого берега	на середине реки	у правого берега
Дунай	I	$\frac{1,10}{0,33}$	$\frac{2,19}{0,81}$	$\frac{6,99}{2,09}$	$\frac{1,13}{-}$	$\frac{1,71}{-}$	$\frac{1,77}{-}$
	II	-	$\frac{6,0}{-}$	-	-	-	-
Южный Буг, ниже г. Николаева	I	$\frac{2,54}{9,20}$	$\frac{2,15}{8,11}$	$\frac{1,05}{3,17}$	-	-	$\frac{0,26}{-}$
	II	-	$\frac{1,86}{6,16}$	-	-	-	-
Кубань, Петрушин рукав	I	$\frac{2,59}{2,33}$	$\frac{3,55}{2,98}$	$\frac{2,19}{1,38}$	$\frac{0,27}{-}$	$\frac{0,60}{-}$	$\frac{0,73}{-}$
	II	$\frac{1,58}{1,74}$	$\frac{1,33}{4,77}$	$\frac{1,76}{3,87}$	-	-	-
Дон, рукав Старый Дон, выше г. Азова	I	$\frac{1,58}{5,23}$	$\frac{1,33}{5,43}$	$\frac{1,76}{6,22}$	-	-	-
	II	$\frac{1,54}{1,74}$	$\frac{1,26}{4,77}$	$\frac{1,30}{3,87}$	-	-	-
Дон, Песчаный рукав, ниже г. Азова	I	$\frac{0,45}{8,65}$	$\frac{1,22}{4,03}$	$\frac{1,82}{1,30}$	-	-	-
	II	$\frac{2,84}{4,20}$	$\frac{2,16}{5,12}$	$\frac{1,81}{4,68}$	-	-	-

Примечание. В числителе приводятся содержания ОВ в мг/л, в знаменателе – в %.

*I – поверхностный; II – придонный.

чение в составе ОВ относительного содержания ВОВ, наблюдаемое не только в период паводка, но и в другие сезоны (Артемьев, 1981; Артемьев и др., 1982). Об этом же свидетельствуют и более низкие величины отношения C^P/C^B по сравнению с северными реками.

На примере рек Черноморско-Азовского бассейна было установлено, что вертикальное и горизонтальное распределение ОВ в устьях рек довольно сложное (табл. 19), специфичное для каждой реки и поэтому не имеющее каких-либо общих закономерностей. Из таблицы видно, что концентрации C^B даже в пределах слоя вод в несколько метров может меняться в 2–4 раза с максимумом содержания либо в поверхностных водах (р. Ю. Буг), либо в придонном слое воды (Лунай, Дон). На примере вертикального распределения C^B в устье р. Дон можно видеть, как резко может меняться концентрация C^B на одном и том же участке русла реки (например, у левого берега) на протяжении всего нескольких километров. Такая же неоднородность характерна и для горизонтального распределения ОВ на поверхности реки (см. табл. 19). Как видно, содержание ОВ на поперечных разрезах через русло реки может меняться в 1,5–6 раз. При этом не отмечается какой-либо закономерной привязки экстремальных значений к тому или иному участку русла реки.

Таким образом, принимая во внимание неоднородность пространственного распределенного ОВ в устьях рек, для получения корректных данных о концентрации C^P и C^B в устье реки необходимо отбирать пробы воды для анализов в 3-х точках поперечного разреза через русло реки: у правого, левого берегов и с середины реки с поверхностного, промежу-

Таблица 20

Биопродукция, органический углерод и азот в водах р. Амазонки и ее главных притоков (Артемьев, 1988)

Река	Число проб	pH	ППП*, мг С/(м ³ ·ч)	Дыхание*, мг С/(м ³ ·ч)	Объем фито- планктона*, 10 ⁴ м ³ /м ³	Плотность бактерий*, 10 ¹² кл/м ³
Негру выше п. Манаус	13	5,1	5,1	—	—	—
Негру, ниже п. Манаус	7	5,4	20,1	0,48	20381	2,81
Солимояс	6	7,1	—	—	—	—
Мадейра	3	6,9	—	0,85	—	2,09
Тромбетас	4	7,2	22,5	0,72	335575	3,16
Топажос	6	6,7	14,4	1,30	564137	1,73
Шингу	7	6,9	31,0	0,95	129670	2,43
Токантинс	4	7,4	48,0	8,30	24176280	3,19
Амазонка	28	7,1	1,7	0,53	9000	1,58

*Wissmar et al., 1981; **Williams, 1968.

точного (при глубине более 3) и придонного горизонтов. Средняя из всех полученных данных величина и будет истинным значением концентрации C^P или C^B в устье реки.

Для горных рек кавказского побережья Черного моря характерно в первую очередь обилие взвеси, намного превышающее ее содержание во всех других исследованных реках (Артемьев, 1981). Абсолютное содержание $C_{орг}$, как C^P , так и C^B , сравнимо с таковым для равнинных рек Черноморско-Азиатского бассейна. Однако относительное содержание C^B во взвеси горных рек составляет лишь около 2%.

1.4.3. РЕКИ ТРОПИЧЕСКИХ ШИРОТ (БАССЕЙН р. АМАЗОНКИ)

Чтобы выяснить природу речных органических соединений, важно изучить их пространственное распределение в различных участках бассейна реки, как в основном русле, так и в главных притоках. Особенно важны подобные исследования в крупнейших реках Земли, воды которых оказывают огромное воздействие на обширные акватории океана. Так, поток вод Амазонки, вливаясь в Гвианское течение, распространяется в северном и восточном направлениях и оказывает влияние на акваторию экваториальной тропической Атлантики площадью 10^7 км² во время максимального стока.

Одна из первых сводок по гидро- и геохимическим данным в Амазонке была составлена еще Кларком (Clarke, 1924) и позднее приведена Ливингстоном (Livingstone, 1963). Исследования по геохимии органического вещества в бассейне р. Амазонки были предприняты в 70–80-е годы

Взвесь, мг/л	C^B , мг/л	C^B , % от % от взвеси	$N^B_{орг}$, мг/л	C^B/N^B	C^P , мг/л	C^P/C^B	C^{P**} , мг/л	C^P/N^{P**}
5,0	1,1	30,7	0,09	15	8,1	7,0	0,20	31
5,8	0,5	10,4	0,04	14	7,2	14,7	0,14	42
124	1,8	1,3	0,09	17	5,2	3,3	0,13	15
272	2,3	0,8	0,14	14	4,5	2,2	—	—
10,1	1,1	10,8	0,05	22	—	—	—	—
5,4	0,8	16,7	0,08	22	4,5	7,0	—	—
8,4	0,8	15,5	0,04	17	5,3	11,2	—	—
26,5	2,5	9,2	0,09	39	5,8	2,5	—	—
121	2,0	1,7	0,10	20	5,1	2,5	0,14	25

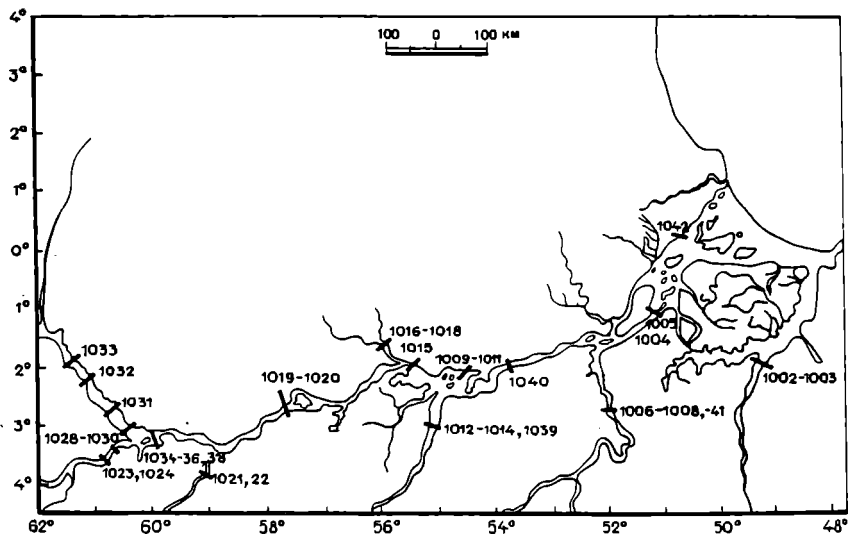


Рис. 10. Местоположение станций отбора проб в бассейне р. Амазонки (март–апрель 1983)

главным образом на научно-исследовательском судне (НИС) с "Альфа Хеликс" и др. (Wissmar et al., 1981; Richey, 1981a, b, c; 1982; Richey et al., 1980, 1985; Furch, Junk, 1985).

Однако этих данных было явно недостаточно для выявления основных закономерностей пространственного распределения РОВ и ВОВ в бассейне реки, так как пробы отбирались с небольшого числа станций и преимущественно только с поверхности реки. Поэтому в 9-м рейсе НИС "Профессор Штокман" на Амазонку (март–апрель 1983 г.) нами были выполнены более детальные исследования особенностей распределения O^2 и S^2 по вертикали и горизонтали, $S_{орг}$ в донных осадках, состава ОВ в собственно р. Амазонке, от слияния р. Солимоинс и р. Негру до устья, и ее главных притоках: Солимоинс, Негру, Мадейре, Топажосе, Тромбетасе, Шингу, Токантинсе (Артемьев, 1988) (рис. 10, табл. 20).

1.4.3.1. Общие сведения об Амазонке

Амазонка занимает первое место среди рек мира по величине речного стока, в среднем 5780 км³/год (Meade et al., 1979a). Огромный сток объясняется размером дренажной поверхности – 7050000 км² и количеством выпадающих на нее осадков – 2500 мм/год. Скорость течения вод в Амазонке – 0,5–1,0 м/с в сухой сезон (июнь–декабрь) и 1,0–2,0 м/с в дождливый сезон (январь–июнь). У пункта Обидус (в 800 км от устья реки), где проводятся стандартные гидрологические измерения, и в некоторых местах р. Солимоинс скорость течения может быть 3–4 м/с. Температура воды в Амазонке довольно стабильна – +29°C – в течение всего года. Самая высокая вода (половодье) в нижней Амазонке – в мае, самая низкая – в ноябре.

Амазонка – конечный коллектор исключительно сложной дренажной системы, с многочисленными рукавами, притоками, протоками, затопляемыми долинами, озерами, лагунами и т.д. Как результат геологического развития амазонская дренажная поверхность ныне ограничена на западе Андами, на севере – Гайанским, на юге – Центрально-Бразильским массивом.

Амазонские дренажные воды разделяют на три главные категории: "черные", "белые" и "чистые" (Sioli, 1975). Черные воды (р. Негру, р. Бранку) берут начало в обедненной жизнью центральной части Амазонки и являются кислыми (рН 5) водами, исключительно бедными питательными веществами и окрашенными в красновато-черный цвет. Окрашивание вызвано, как будет рассмотрено ниже, гуминовыми растворами, продуцируемыми в подзолистых почвах. Цвет растворов определяется присутствием многих хромоформных групп, которые могут быть ароматическими ядрами или свободными радикальными группами. Несмотря на низкую концентрацию неорганических питательных солей, для черных вод характерны повышенные концентрации C° (см. ниже).

Белые воды (собственно Амазонка, р. Мадейра) характеризуются наличием повышенного количества осадочного материала (взвеси) и содержат больше питательных веществ, чем черные воды.

Чистые воды (р. Шингу, р. Топажос, р. Токантинс) характерны для северных и южных периферийных зон и обусловлены осаждением взвеси в обширных устьевых заливах этих рек.

1.4.3.2. Источники и формы ОВ

В целом амазонские воды не богаты ОВ и могут быть сравнены с дистиллированной водой, слегка загрязненной (Richey, 1982). РОВ поступает в воды Амазонки в основном с подземными и наземными потоками. Первичная продукция (ПП) макрофитов и фитопланктона в амазонских водах крайне низкая, что вызвано высоким содержанием взвешенного материала, поступающего в речные воды в результате эрозийных процессов в верховьях реки, и незначительными концентрациями питательных солей. Наиболее низкие величины ПП наблюдали в водах собственно Амазонки – 1,7 мг $C/(м^3 \cdot ч)$, наиболее высокие – в устьях р. Токантинс и р. Шингу – более 30 мг $C/(м^3 \cdot ч)$ (см. табл. 20). Промежуточными величинами ПП характеризуются черные воды р. Негру – около 20 мг $C/(м^3 \cdot ч)$. Сходный характер распределения в бассейне Амазонки имеют и такие биологические параметры, как дыхание, объем организмов фитопланктона, плотность бактерий (Wissmar et al., 1981).

Круглогодичные наблюдения за величиной ПП в р. Негру в 15 км выше порта Манаус (Schmidt, 1976) показали, что ПП меняется от 270 до 20 мг $C/(м^3 \cdot ч)$. Как уже отмечалось, в "черных" водах условия для первичного продуцирования неблагоприятны из-за низкого рН, а также экстремально низкого содержания и несбалансированного состава биогенных элементов, недостаточного света (в результате избирательного поглощения света растворенными гуминовыми веществами (ГВ) и влияния мутности вод).

Основная масса речного РОВ представлена ГВ, происходящими из ОВ почв, формирующихся, в свою очередь, из ОВ растений, животных, микроорганизмов, и представлена полимерами – гуминовыми (ГК) и фульвовыми (ФК) кислотами – продуктами реакций внеклеточной конденсации ОВ, высвобождаемых в результате микробиологической дегградации материала наземных растений. Состав РОВ может меняться от верховьев к низовьям реки из-за различий в химическом составе вод притоков, источников и природы растворенных фракций. РОВ, продуцируемое в результате разрушения гумуса, поступает в речную воду с подземными водами.

Источниками ВОВ в водах Амазонки являются фитопланктон, перифитон, бактерии, мхи, недревесные сосудистые растительные ткани и их остатки, травы, макрофиты, древесина. Бассейн р. Амазонки считают регионом, практически не загрязненным продуктами хозяйственной деятельности человека (Stallard, Edmond, 1983), поэтому можно пренебречь антропогенным источником ВОВ (как и РОВ). Кроме перечисленных, источником ВОВ и РОВ в водах бассейна Амазонки может быть древесина, плавающая на поверхности воды.

По существующим оценкам (Richey, 1982) продукция поверхности суши, дренируемой амазонскими водами, составляет $470 \cdot 10^{13}$ г С/год, при этом в речные воды с дренируемой суши поступает $(8 \div 16) \cdot 10^{13}$ г С/год. Значительные количества $C_{орг}$ в бассейне р. Амазонки накапливаются в так называемых "варзеа", где источниками углерода являются макрофиты (около $5 \cdot 10^{13}$ г С/год). В речные воды при этом может экспортироваться около $1 \cdot 10^{13}$ г С/год продукции макрофитов. Значительная часть углерода планктона, как показывают исследования (Richey, 1982), окисляется *in situ*.

1.4.3.3. Растворенный и взвешенный $C_{орг}$

Концентрация C^P в водах бассейна Амазонки меняется от 2,0 до 11,5 мг/л и в среднем составляет для поверхностных и придонных вод 5,7 мг/л (см. табл. 20, рис. 11). Наибольшее содержание C^P – в водах р. Негру ниже порта Манаус, около 8 мг/л, самое низкое – в р. Тромбетас – 4,3 мг/л. С глубиной концентрация C^P в исследованных водах почти не меняется. Относительно высокие концентрации C^P в водах р. Негру обусловлены, в первую очередь, поставкой ОВ из ГВ почв, а также деятельностью первичных продуцентов (рис. 12). В водах же самой Амазонки, от места слияния рек Солимоинс и Негру до устья, концентрация C^P находится в пределах 5–7 мг/л, а пространственное распределение РОВ, как в поверхностных водах, так и в толще вод довольно однородное (см. рис. 11). В районе устья р. Амазонки концентрация C^P составляет около 5 мг/л.

Концентрация C^B в исследованных водах меняется от 0,3 до 4,3 мг/л и в среднем составляет для поверхностных вод 1,6 мг/л и для придонных 1,2 мг/л (Артемьев, 1988). Наибольшая концентрация C^B как в поверхностных, так и в придонных водах обнаружена во взвеси р. Токантинс,

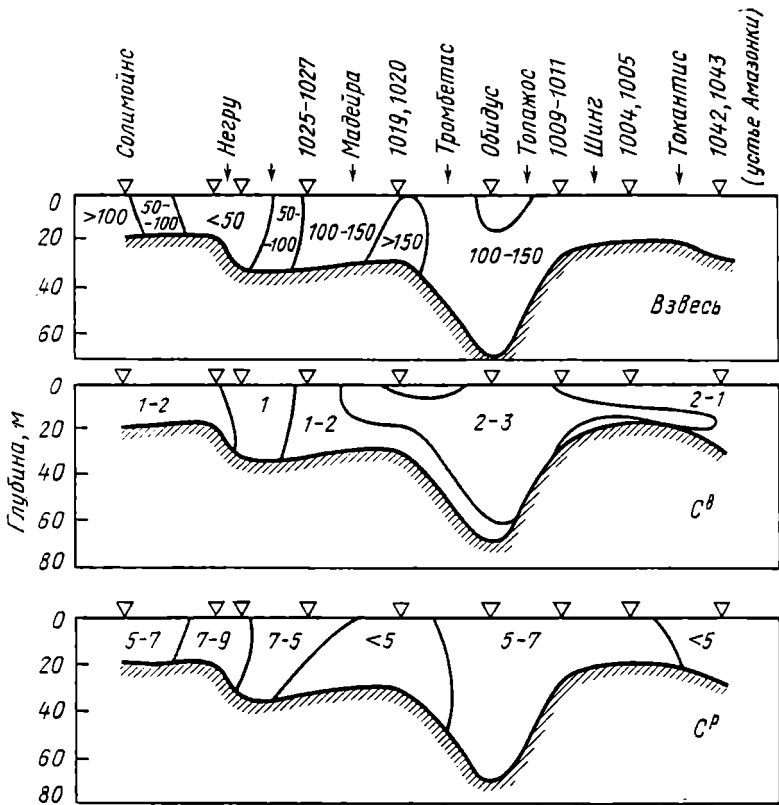


Рис. 11. Распределение взвеси, C^D и C^B (в мг/л) в бассейне р. Амазонки от устья р. Солимоинс до устья р. Амазонки (март-апрель 1983)

соответственно 2,8 и 2,3 мг/л, наименьшая – в поверхностных водах р. Топажос и р. Негру ниже Манауса – 0,6 мг/л.

Несмотря на близкие значения средних концентраций C^B в поверхностных и придонных водах рек бассейна Амазонки, в большинстве исследованных рек (Негру, Солимоинс, Шингу, Токантинс, Топажос) содержание C^B в водах поверхностного и придонного горизонтов на отдельно взятой станции отличается друг от друга в 1,5–4 раза (Артемьев, 1988). При этом нет какой-либо закономерной связи повышенных (или пониженных) концентраций C^B с поверхностным или придонным горизонтом. Это свидетельствует о том, что основным фактором, определяющим поведение взвеси и ВОВ в водах бассейна Амазонки является ветровое или турбулентное перемешивание вод.

Наиболее высокое из исследованных вод содержание C^B в р. Токантинс связано с деятельностью организмов фитопланктона. В этих водах обнаружены наибольшие, по сравнению с другими амазонскими водами, величины ПП и биомассы фитопланктона (см. табл. 20).

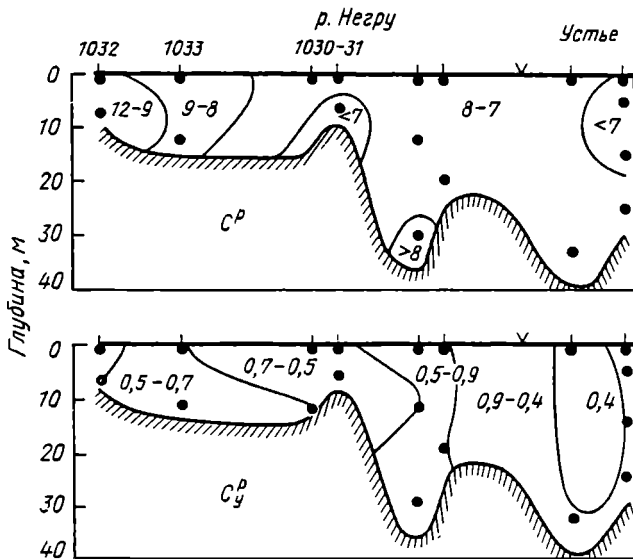


Рис. 12. Распределение C^P и C^y (в мг/л) в водах р. Негру (март 1983)

В составе взвеси на долю речного C^B приходится 0,5–31,5%, в среднем в поверхностных водах – 8,6%, в глубинных – 11,0% (рис. 13). Наиболее богата ОВ взвесь р. Негру выше порта Манаус, где содержание C^B в поверхностных и придонных водах составляет соответственно 23,9 и 30,7%. Самое низкое содержание C^B во взвеси р. Мадейры – 0,8%. Как правило, C^B составляет 10–20% амазонской взвеси.

Как показали наши исследования, ОВ в водах Амазонки находится преимущественно в растворенной форме, о чем свидетельствует, в частности, отношение C^P/C^B (см. табл. 20). Эта величина меняется от 1,2 до 18,5 и в среднем составляет для поверхностных и придонных вод соответственно 5,9 и 6,7.

Принимая, по нашим данным, среднее содержание C^P и C^B в водах Амазонки соответственно 5 и 2 мг/л (Артемьев, 1988; табл. 20), среднегодовой расход воды – 183000 м³/с (Meade et al., 1979a), получаем, что река выносит за год $1,17 \cdot 10^{13}$ г C^B и $2,7 \cdot 10^{13}$ г C^P .

Как показали исследования (Меубек, 1981), азот в речных водах присутствует, в основном, во взвешенной форме. Это азот из протеиноподобного материала, а также адсорбированный на глинах и других минеральных частицах. Установлено, что азот протеиноподобного материала составляет 85–90% от всего $N^B_{орг}$.

Концентрация $N^B_{орг}$ в водах бассейна Амазонки меняется от 0,03 до 0,19 мг/л и в среднем составляет в поверхностных водах 0,06, в придонных – 0,08 мг/л. Как следует из данных табл. 20, результаты определений $N^B_{орг}$ в амазонских водах, полученные разными авторами с применением разных методов и в различные сезоны, все же, как правило, одного по-

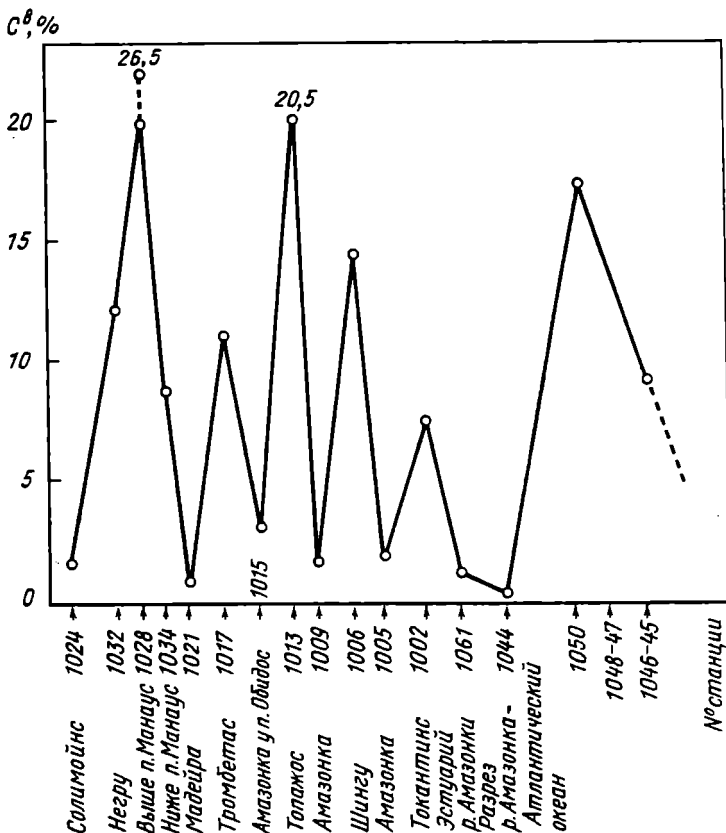


Рис. 13. Распределение C^{δ} в бассейне и эстуарии р. Амазонки (март—апрель 1983)

рядка. При этом нет существенных различий в содержании $N^{\text{орг}}$ в поверхностных и придонных водах.

Ежегодный вынос $N^{\text{орг}}$ Амазонкой составляет $5,57 \cdot 10^{11}$ г (Ittekkot et al., 1983).

Отношение $C^{\text{B}}/N^{\text{B}}$ в изученных водах меняется от 7 до 80 и в среднем составляет: для поверхностных вод – 27, а для глубинных – 16. Наиболее высокие величины $C^{\text{B}}/N^{\text{B}}$ характерны для р. Токантинс, где среди всех ОВ азотсодержащие соединения представлены в минимальном количестве. Больше всего азотсодержащих соединений в ОВ р. Негру, где обнаружены одни из самых низких величин $C^{\text{B}}/N^{\text{B}}$ ($13 \div 16$). Повышение относительного содержания азотистых ОВ в водах р. Негру вызвано тем, что одним из основных источников ОВ в этих водах являются почвы – основные поставщики азотсодержащих ОВ в речных водах (аминокислот, аминокислот). В р. Токантинс, где, как видно из табл. 20, наиболее активна жизнедеятельность первичных продуцентов, поставка ОВ из почв играет второстепенную роль.

Таблица 21

ОВ донных осадков бассейна р. Амазонки и ее эстуария (март—апрель 1983 г.)

Место отбора проб	№ станции	Глубина, м	Интервал отбора, см	Тип осадка	SiO ₂ (аморфный)	Скарб	CaCO ₃
р. То-кантинс	1002	30	0—5	Песок Т серый	0,52	0,01	0,08
р. Амазонка	1005	13	0—5	Песок Т темно-серый	0,46	0,03	0,25
р. Шингу	1006	16	0—10	Ил ПТ темно-серый	10,02	0,01	0,08
р. Амазонка	1009	11	0—10	Песок Т темно-серый	0,32	0,04	0,33
р. Топажос	1013	25	0—5	Ил ПТ серый	4,96	0,03	0,25
р. Амазонка, у п. Обидос	1015	68	0—5	Песок полимиктовый серый	0,45	0,02	0,17
р. Тромбетас	1017	7	0—5	Ил А-ПТ серый с остатками растительности	0,38	0,03	0,25
р. Мадейра	1021	17	0—5	Песок Т темно-серый	0,42	0,01	0,08
р. Солимойнс	1024	23	0—5	Песок Т желтовато-серый	0,40	0,01	0,08
р. Негру, выше п. Манаус	1028	23	0—5	Ил ПТ темно-серый	0,77	0,03	0,25
р. Негру, выше п. Манаус	1032	9	0—5	Песок кварцевый серовато-желтый	0,42	0,03	0,25
р. Негру, ниже п. Манаус	1034	30	0—5	ИЛ ПТ	0,43	0,03	0,25
				Пределы	0,32—0,52	0,01—0,04	0,08—0,33
			Пески	Среднее	0,43	0,02	0,18
				Пределы	0,38—10,0	0,01—0,03	0,08—0,25
				Илы			
				Среднее	3,31	0,03	0,22
Эстуарий	1044	13	0—5	Ил ПТ с прослоями песка	0,54	0,05	0,42
	1050	14	0—5	Ил А-ПТ серый	0,44	0,03	0,25
	1055	11	0—5	Ил ПТ	0,80	0,03	0,25
	1061	13	0—5	То же	0,33	0,01	0,08
				Пределы	0,33—0,80	0,01—0,05	0,08—0,42
				Среднее	0,53	0,03	0,25

Примечание. Здесь и далее Т — терригенный; П — пелитовый; А — алевритовый; Н/о — не обнаружено.

Сорг	N	С/Х	ОВ	Ахп	Асп-6	ГК	Групповой состав ОР, %			
							Ахп	Асп-6	ГК	ООВ
0,09	-	-	0,16	0,01	0,01	Н/о	6,2	6,2	-	87,6
0,19	-	-	0,35	0,01	0,01	"	2,9	2,9	-	94,2
2,94	0,3	10	5,35	0,09	0,20	2,25	1,7	3,7	42,1	52,2
0,30	-	-	0,55	0,01	0,02	Н/о	1,8	3,6	-	94,6
2,76	0,3	9,2	5,02	0,10	0,10	1,97	2,0	2,0	39,2	56,8
0,11	-	-	0,20	0,03	0,003	Н/о	15,0	1,5	-	83,5
3,41	0,2	17,0	6,21	0,08	0,15	1,71	1,3	2,4	27,5	68,8
0,17	-	-	0,31	0,01	0,01	Н/о	3,2	3,2	-	93,6
0,06	-	-	0,11	0,02	0,02	"	18,2	18,2	-	63,6
1,81	0,14	12,9	3,29	0,01	0,63	2,47	0,3	0,9	75,1	23,7
0,09	-	-	0,16	0,01	0,01	Н/о	6,2	6,2	-	87,6
3,55	0,3	11,8	6,46	0,07	0,18	3,54	1,1	2,8	54,8	41,3
0,06- 0,30	-	-	0,11- 0,55	0,01- 0,03	0,003- 0,02	Н/о	1,8- 18,2	1,5- 18,2	-	63,6- 94,6
0,14	-	-	0,26	0,01	0,01	"	7,6	6,0	-	86,4
1,81- 3,55	0,14- 0,3	9,2- 17,0	3,29- 6,46	0,01- 0,10	0,03- 0,20	1,71- 3,54	0,3- 2,0	0,9- 3,7	27,5- 75,1	23,7- 68,8
2,9 0,47	0,25 Следы	12,2 -	5,27 0,85	0,07 0,02	0,13 0,02	2,39 0,19	1,3 2,3	2,4 2,3	47,7 22,3	48,6 73,1
0,29	0,02	14,5	0,53	0,01	0,01	Следы	1,9	1,9	-	96,2
0,67 0,46	Следы 0,05	- 9,2	1,22 0,84	0,02 0,01	0,02 0,02	0,05 0,06	1,6 1,1	1,6 2,4	4,1 7,1	92,7 89,3
0,29- 0,67 0,47	Следы- 0,05	9,2- 14,5	0,53- 1,22	0,01- 0,02	0,01- 0,02	Следы- 0,06	1,3- 2,3	1,6- 2,4	4,1- 22,3	73,1- 96,2
	0,02	11,85	0,86	0,02	0,02	0,04	1,75	2,05	8,37	87,8

1.4.3.4. $C_{орг}$ донных осадков

В бассейне р. Амазонки речные осадки представлены терригенными песками и илами и существенно различаются по содержанию $C_{орг}$ (табл. 21). Так, в песках $C_{орг}$ составляет 0,06–0,30%, в среднем 0,14%, в илах – 1,81–3,55%, в среднем 2,9%. Самые низкие концентрации $C_{орг}$ – в донных осадках р. Солимоинс – 0,06%, а наиболее высокие – в илах р. Негру – 3,55%. Из рис. 14 видно, что в среднем в песках содержание $C_{орг}$ – 0,1%, в илах – 3%.

Содержание азота в илах Амазонки составляет 0,14–0,30%, в среднем – 0,25%. Величины отношения C/N (9,2–17,0, в среднем 12,2) позволяют предположить смешанный, преимущественно гумусовый, генезис ОВ изученных речных осадков. Роль остатков высших растений, вероятно, наиболее велика в осадках рек Негру и Тромбетас.

Содержание в осадках бассейна Амазонки аморфного кремнезема и карбоната кальция, как правило, очень низкое (менее 1%), что свидетельствует о малой распространенности кремнийсодержащих и карбонатсодержащих организмов, наличие в осадках преимущественно минеральных, неорганических частиц.

Сравнительный анализ изменений концентраций ОВ в бассейне Амазонки при переходе от взвесей к донным осадкам свидетельствует об унаследованном характере ОВ донных осадков от ОВ взвеси. Это выражается, в частности, в связи абсолютных содержаний $C_{орг}$ донных осадков с содержанием $C_{орг}$ во взвеси (см. рис. 13). Пониженные содержания C^a и $C_{орг}$ в донных осадках, отобранных на одних и тех же станциях в реках Солимоинс, Мадейре, Амазонке обусловлены низкой биопродуктивностью, активной гидродинамикой, а также гранулометрическим соста-

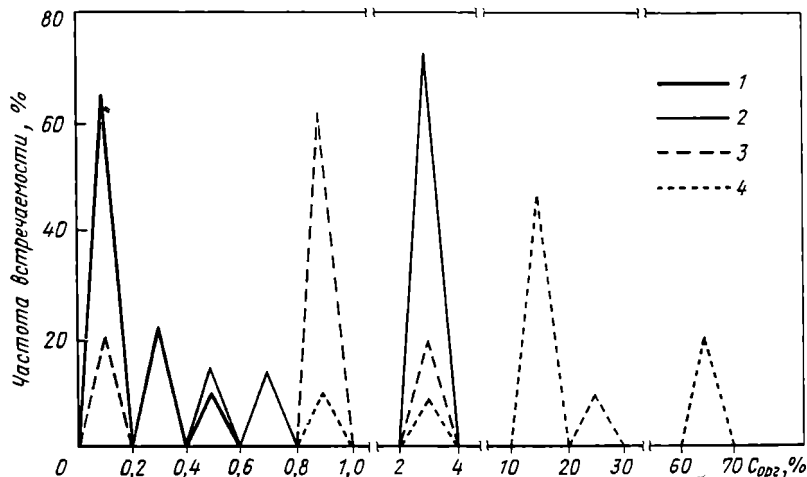


Рис. 14. Содержание $C_{орг}$ в почвах, взвеси и донных осадках бассейна р. Амазонки (март–апрель 1983)

1 – пески; 2 – илы; 3 – почвы; 4 – взвесь

вом донных отложений (среднезернистых песков), неспособных аккумулялировать ОВ, поступающее из водной толщи.

Во взвеси и донных осадках рек Негру, Тромбетас, Топажос, Шингу обнаружено повышенное содержание ОВ (см. рис. 13), главным образом гумусового генезиса. Не исключено и влияние на концентрацию ОВ хозяйственной деятельности человека (сбросов сточных вод и т.п.).

В направлении к океану концентрация ОВ в донных осадках уменьшается: глинистые осадки в эстуарии р. Амазонки содержат наиболее низкое для илов данного типа количество ОВ.

1.5. ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В УСТЬЯХ РЕК ВО ВРЕМЕНИ

В.И. Вернадским была отмечена и такая характерная особенность речных вод, как "изменчивость химического состава растворенного и микродисперсного вещества, которое несут реки.... Эти колебания резко выражены для каждой отдельной реки. Реки являются чрезвычайно чувствительной, равновесной системой, находящейся в непрерывном изменении. . . . Она (река – В.А.) вечно меняется, и это изменение различно в каждом месте ее течения, меняется днем и ночью, во времена года, в многолетние периоды" (1960).

1.5.1. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СЕЗОННУЮ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СТОКА И КОНЦЕНТРАЦИИ ОВ

Сезонные изменения стока ОВ зависят, в первую очередь, от климата и стадий развития наземной растительности. В теплое время года активизируется деятельность растений по извлечению из воды микроэлементов, усиливается разложение ОВ в почве. В это время года обычно существуют одновременно все три основные фазы стока – подземный, русловый и склоновый. В период выпадения наибольшего количества жидких осадков (весна, осень) увеличивается интенсивность переноса веществ, повышается их содержание в речных водах. Весной, когда смыв и перенос осуществляются главным образом поверхностным стоком – склоновым и русловым – наблюдается максимум в стоке коллоидных, взвешенных частиц. Чаще всего именно весной в водоемы вносится наибольшее по сравнению с другими сезонами количество минеральных и органических веществ. Зимой деятельность растений по извлечению химических элементов из речной воды сокращается до минимума или прекращается вовсе. В это время года снижается вынос с речным стоком в водоемы минеральных и органических веществ за счет понижения температуры воды, замедления скорости химических реакций, уменьшения абсолютного количества воды в стоке, замедления питания грунтового потока, почти полного прекращения склонового стока и значительного уменьшения руслового стока (Муравейский, 1960).

Максимальный сток воды на большей части территории бывш. СССР отмечается в период весеннего половодья. В этот же период наблюдаются

Таблица 22

Сток ОВ (в %) в моря СССР по сезонам года (Смирнов, 1974)

Море	Весна	Лето—осень	Зима
Баренцево и Белое	58	34	8
Карское	63	26	11
Балтийское	35	43	22
Черное и Азовское	48	36	16

и наибольшие концентрации ОВ в речных водах (см. табл. 16). Распределение стока ОВ в течение года зависит, в частности, от типа водного режима рек. Так, реки бассейнов Баренцева, Белого и Красного морей относятся к типу водного режима с преобладанием снегового питания и весеннего стока, поэтому наибольший сток ОВ в эти моря характерен именно для весеннего половодья (табл. 22).

В различные сезоны с водосборных площадей в реки мигрирует различное количество ОВ, различен и их качественный состав (Воронков, 1970). В разные гидрологические периоды в русловой сети реки преобладают воды различного происхождения, закончившие свое формирование на поверхности или в толще почвогрунтов. Верхний слой почв лесных зон наиболее богат подвижными формами ОВ, именно они попадают в период половодья в русло реки. Летом усиливается питание рек грунтовыми водами, которые содержат значительно меньше ОВ, чем поверхностно-склоновые воды.

В степных реках изменение содержания ОВ в различные сезоны обычно выражены менее ярко (рис. 15).

Для большинства рек северной и умеренной гумидной зоны, за исключением рек запада европейской части СССР, Приазовья и Предкавказья с равномерным распределением тока ОВ в течение всего года, характерно преобладание стока ОВ в период весеннего половодья (рис. 15). В бассейнах рек Сев. Двины, Печоры сток ОВ в период весеннего половодья составляет до 65% годового (Мальцева и др., 1987).

Результаты определений содержания C^P и C^B в устье Сев. Двины в разные сезоны года (см. табл. 16, рис. 16) демонстрируют существенные отличия концентраций как C^P , так и C^B в речных водах. Наиболее высокие содержания C^P характерны для зимы, что связано с низкими темпами деструкции РОВ в условиях низкой температуры воды. Повышенные концентрации C^B отмечены в период весеннего паводка, в связи с общим увеличением содержания взвеси. Сходные результаты получены при изучении сезонных особенностей распределения C^P и C^B , а также азота в устье р. Маккензи (Telang, 1985), протекающей, как и Сев. Двина, в северной гумидной зоне. Как и в устье Сев. Двины, повышенные концентрации C^P в устье р. Маккензи наблюдали в зимние месяцы, а низкие — летом, тогда как повышенные концентрации C^B и N^B отмечались в период половодья, а низкие — в период покрытия реки льдом.

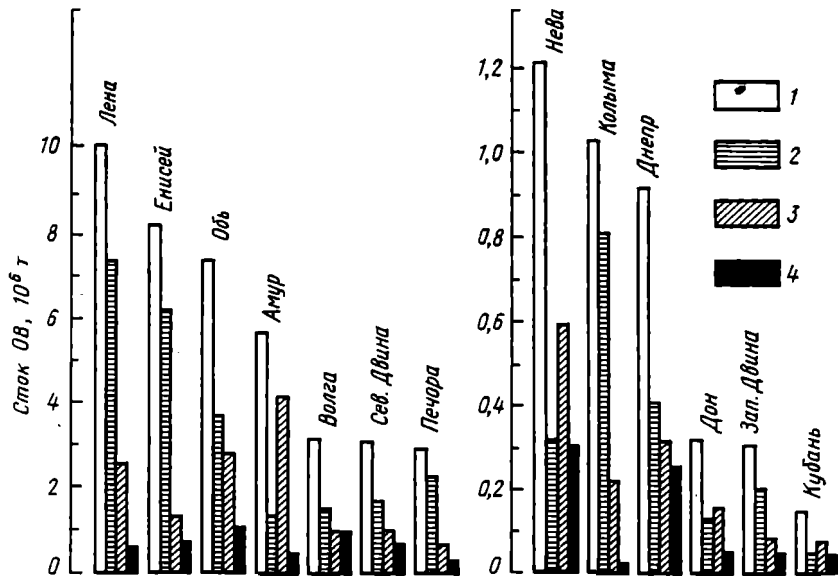


Рис. 15. Сезонное распределение стока ОВ из некоторых крупных рек бывш. СССР по сезонам года

1 — за год; 2 — весна; 3 — лето—осень; 4 — зима (Мальцева и др., 1987)

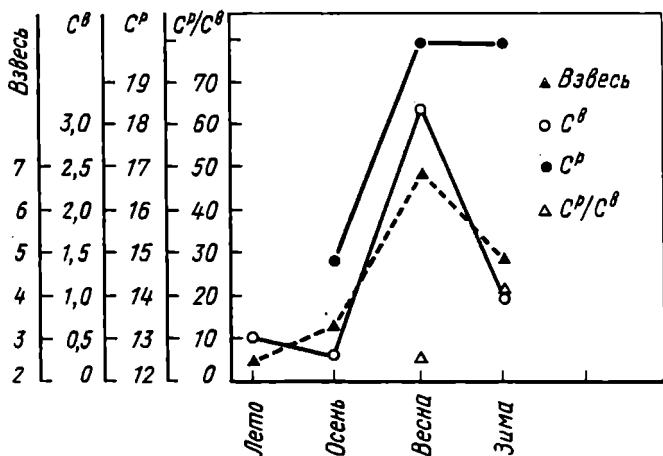


Рис. 16. Сезонное распределение взвеси, C^P и C^B (в мг/л) в устье р. Сев. Двины (Артемьев и др., 1984; Artemyev, Romankevich, 1988)

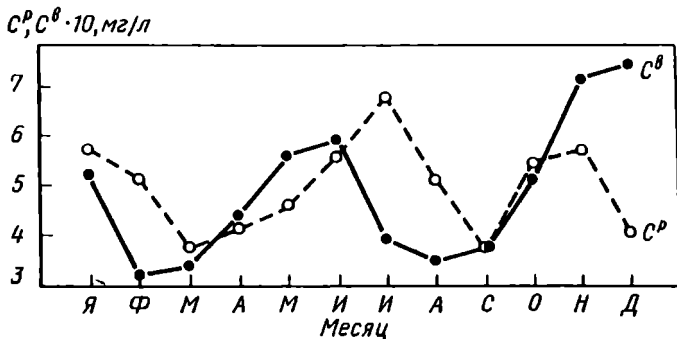


Рис. 17. Сезонное распределение C^P и C^B в устье р. Св. Лаврентия (Rocklington, 1985)

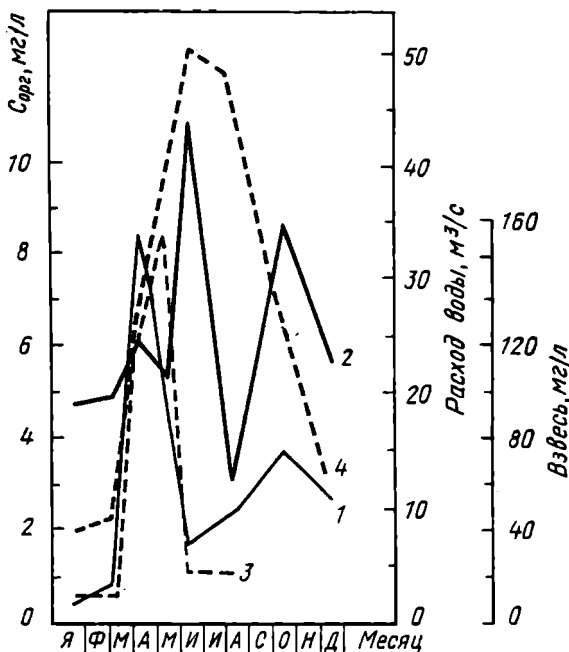


Рис. 18. Сезонное распределение взвеси (1), C^P (2) и C^B (3) и расход воды (4) в р. Ориноко (Nemeth et al., 1982)

Можно считать, что существенные сезонные колебания концентраций C^P и C^B в устьях рек наблюдаются везде, где имеют место сезонные изменения климата, определяющие как количество, так и состав речного ОВ.

В устьях некоторых рек наблюдается циклический характер распределения ОВ в течение года, определяемый, в первую очередь, местными климатическими условиями (рис. 17).

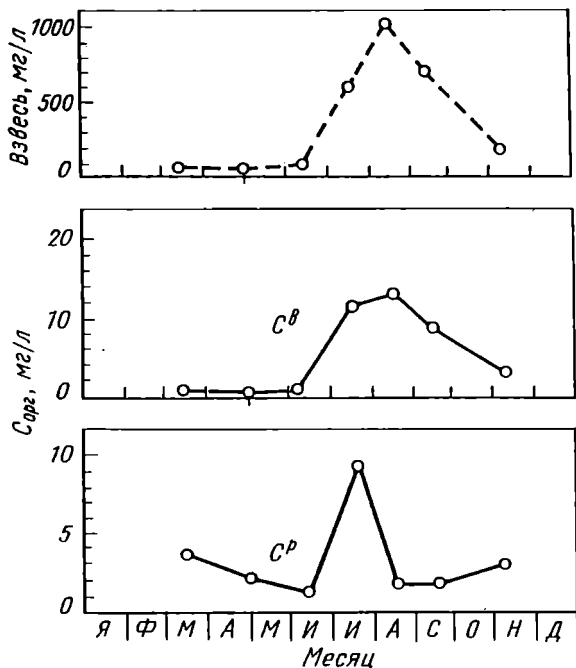


Рис. 19. Сезонное распределение взвеси, C^P и C^B в р. Ганг (Ittekkot et al., 1985)

Сезонные флуктуации концентраций ОВ наблюдали во многих крупных реках мира, обследованных по программе SCOPE-UNEP¹ в 70–80-е годы (рис. 18, 19). В 1975 г. впервые были выполнены круглогодичные ежемесячные измерения гидрохимических параметров на р. Амазонке в районе порта Обидус (Кетре, 1985).

Изучение сезонного распределения C^P и C^B в собственно Амазонке не проводилось. Однако исследования в р. Солимоинс (Furch, Junk, 1985) показали, что содержание C^P существенно колеблется в годичном цикле и согласуется с изменением уровня воды в реке.

1.5.2. СУТОЧНАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОВ В УСТЬЯХ РЕК

В октябре 1980 г. нами были проведены исследования гидрохимических показателей, ОВ и микроэлементов в устье р. Дон на полусуточной станции (рис. 20), а также на разрезе устье р. Дон–Таганрогский залив (см. гл. 3). Как видно, содержание биогенных элементов: кремния, фосфора фосфатов, азота нитратов, а также взвеси и микроэлементов заметно меняется во времени как в поверхностных, так и в придонных водах, что свидетельствует о непостоянстве химического состава речных

¹SCOPE – Scientific Committee on Problems of Environment;
UNEP – United Nations Environment Programm.

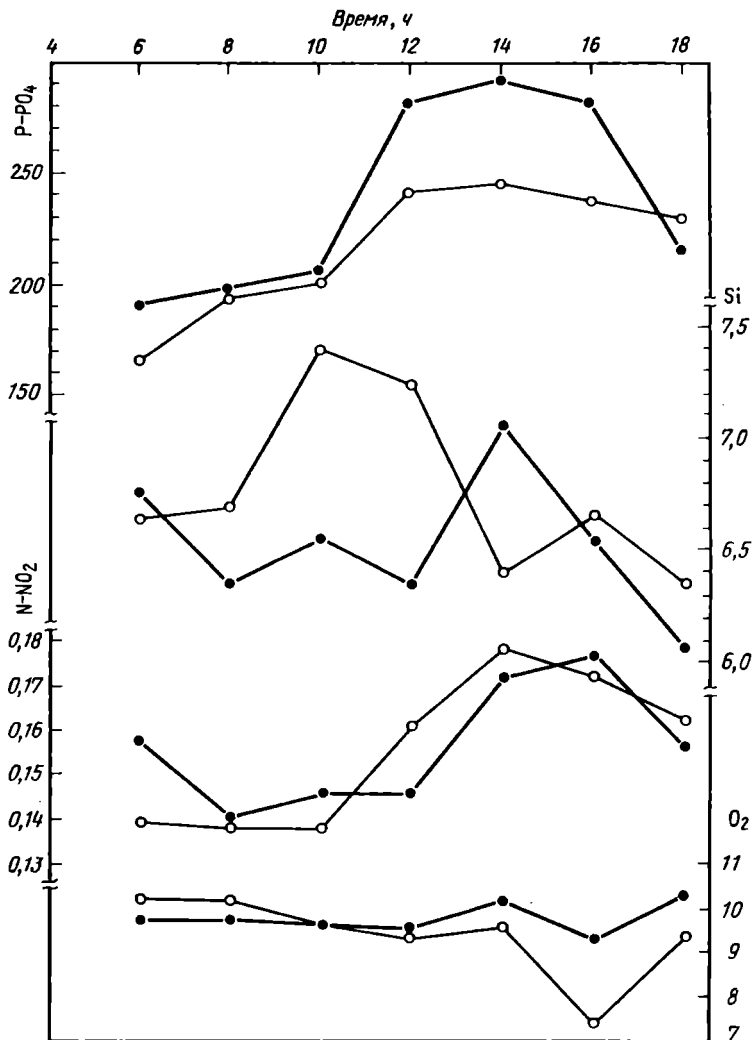


Рис. 20. Изменение концентраций биогенных элементов, взвеси, CP , CB и микроэлементов (в мг/л) в устье р. Дон в течение суток (октябрь 1980)

вод в течение дня. В то же время содержание CP и CB в устье р. Дон за тот же период времени меняется незначительно. Мало менялась и концентрация CB в устье р. Печоры во время наблюдений на полусуточной станции в течение приливно-отливного цикла (табл. 17).

Колебания концентраций фосфатов и нитратов в устье р. Дон скорее всего вызваны хозяйственной деятельностью человека, а не природными процессами. Если бы изменения содержаний фосфатов и нитратов в речной воде были обусловлены реминерализацией скелетных остатков

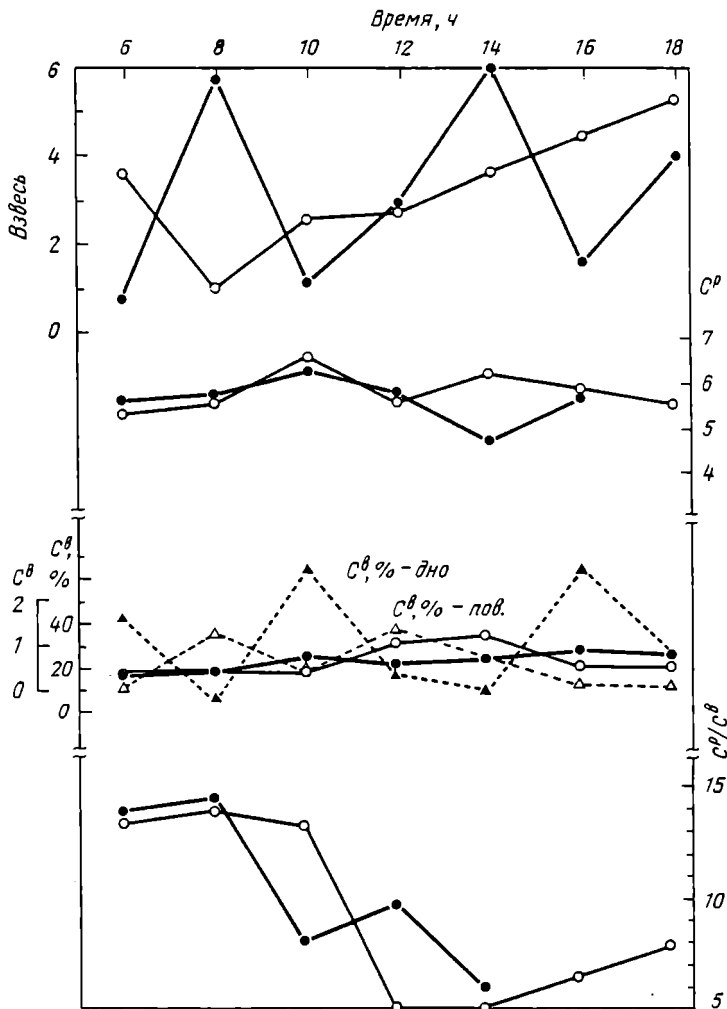


Рис. 20 (продолжение)

планктона, то это отразилось бы на концентрации C^P и C^B , чего фактически не наблюдается.

Содержание C^P и C^B в устье Дона меняется незначительно, соответственно составляя 4,7–6,5, в среднем 5,7 мг/л, и 0,4–1,3, в среднем 0,7 мг/л. РОВ существенно превышает содержание ВОВ: C^P/C^B меняется от 4,9 до 14,2 и в среднем равно 9,5.

Незначительные изменения концентраций C^P и C^B в течение суток в устьях Дона и Печоры свидетельствуют о стабильности содержаний РОВ и ВОВ в устьях рек в течение короткого периода времени. Резкие колебания концентраций ОВ в речных водах за небольшой промежуток време-

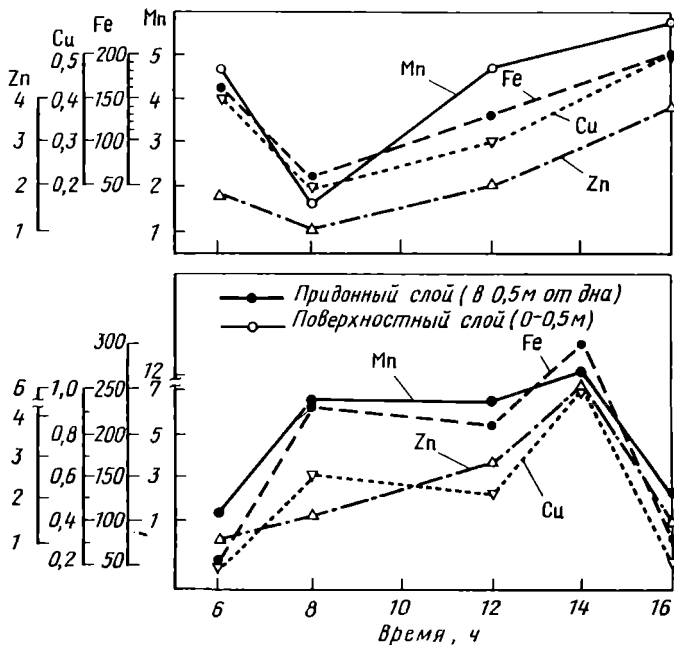


Рис. 20 (окончание)

ни, видимо, могут иметь место, но не в результате природных процессов, регулирующих содержание в реке РОВ и ВОВ, а в результате поступления в воду техногенных загрязнений (сброс сточных вод и т.п.).

1.6. КОЛЛОИДНОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

Коллоиды занимают промежуточное положение между частицами взвешенного вещества и истинно растворенными веществами. Условно границы размеров коллоидных частиц находятся в пределах 0,001-1 мкм. Коллоидные частицы образуются в результате процессов конденсации, при которых субколлоидные частицы объединяются в агрегаты, или в результате дисперсионных процессов, при которых грубозернистый материал разрушается, переходя в тонкодисперсные частицы. Устойчивость коллоидов отчасти связана с их электрическим зарядом. Кулоновское отталкивание между одноименно заряженными частицами способствует их разделению, предотвращая таким образом их дальнейшую агрегацию и последующее осаждение. Нейтрализация этих зарядов, например, при добавлении к коллоидному раствору электролита, приводит к исчезновению коллоидов. Осаждение коллоидов может иметь место при смешении речных и морских вод (Хорн, 1972).

Биогеохимическое значение природного коллоидного ОВ определяется тем, что в его состав входят крупные обломки высокомолекулярного ОВ типа полисахаридов, полипептидов и др., которые могут служить

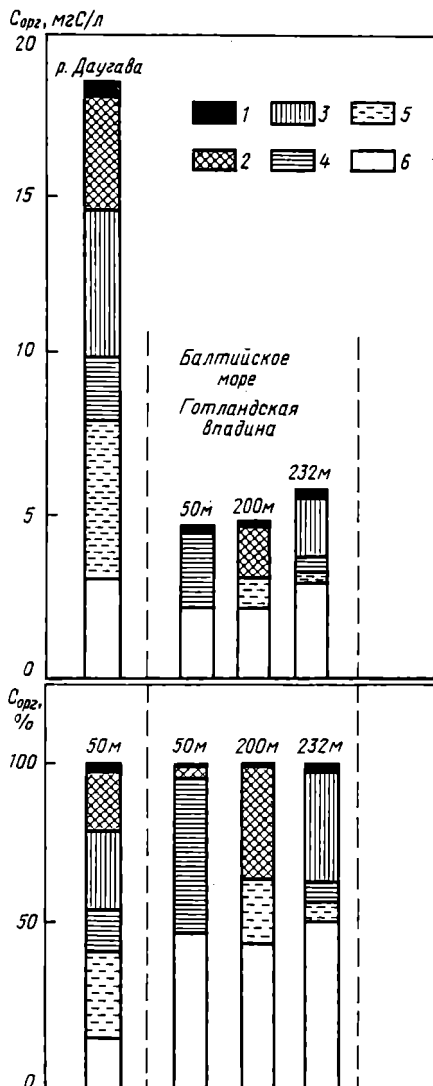
Рис. 21. Распределение $C_{орг}$ во взвеси, коллоидном и истинно растворенном веществе в р. Даугаве и Балтийском море (Люцарев, Пашкова, 1984)

1 — взвесь; 2–5 фракции коллоидного вещества; 6 — истинно растворенное ОВ (молекулярная масса 10^3)

пищей для гетеротрофных организмов. Другая часть коллоидного ОВ представлена гуминовыми соединениями типа ГК и ФК, пищевая ценность которых значительно ниже (они с трудом усваиваются даже простейшими животными и бактериями).

На сегодняшний день проведены пока немногочисленные исследования поведения коллоидного ОВ в речных водах и водах области смешения речных и морских вод (Moore et al., 1979; Sigleo et al., 1982; Whitehouse et al., 1989). По данным (Whitehouse et al., 1989) концентрация коллоидного ОВ в р. Маккензи составляет 20% от суммы РОВ + ВОВ. По мнению этих исследователей, в водах с солесностью более 5‰ концентрация коллоидного ОВ близка к нулю. Часть высокомолекулярного вещества прочно связана с коллоидными мицеллами гидроксидов железа, образуя хлопья (агрегаты), способные осаждаться в эстуариях. По мнению (Moore et al., 1979), в эстуариях должно коагулировать около 20% терригенного ОВ. Эти предположения практически подтвердили (и уточнили) наши исследования в эстуарии р. Амазонки (Артемьев, Шапиро, 1987).

Сравнение абсолютных содержаний различных фракций речного и морского ОВ (Люцарев, Пашкова, 1984) показало, что истинно растворенное ОВ содержится в почти равных концентрациях как в речной, так и в морской воде (рис. 21). По мнению авторов небольшие размеры молекул и их высокая гидрофильность позволяют истинно растворенным ОВ речной воды пройти зону смешения речных и морских вод без заметной коагуляции. Соотношение разных коллоидных фракций заметно отличается в



речных и морских водах (рис. 21): в речных водах значительно меньше низкомолекулярных коллоидных фракций и истинно растворенных ОВ.

Если принять, что коллоидное ОВ в речном стоке составляет около 80% РОВ, а речной сток РОВ (глобальный) – это $204 \cdot 10^{12}$ г С/год, то сток коллоидного ОВ составит $170 \cdot 10^{12}$ г С/год.

Из описанного в разд. 1.4–1.6 можно сделать следующие выводы.

1. ОВ в реках мира распределяется в соответствии с климатической зональностью и находится в речных водах преимущественно в растворенной форме. Наиболее высокие концентрации C^P обнаружены в реках северной гумидной зоны, что связано с поступлением ОВ преимущественно гумусового генезиса из подзолистых и болотных почв таежно-лесной, лесотундровой и тундровой зон.

2. Наибольшие потоки, как C^P , так и C^B , поступают с реками в моря и океаны в экваториальной гумидной зоне, соответственно 75,8 и 0,02%. В целом реки выносят примерно одинаковое количество C^P и C^B , соответственно $0,204 \cdot 10^9$ и $0,184 \cdot 10^9$ т/год.

3. Пространственное распределение ОВ в водах устьев рек по вертикали от поверхности до дна и по горизонтали от одного берега до другого имеет сложный характер и не отличается какими-либо общими закономерностями. Поэтому для получения корректных данных о концентрациях C^P и C^B в устье реки необходимо отбирать пробы воды для анализов в трех точках поперечного разреза через русло реки: у правого, левого берегов и с середины реки с поверхностного, промежуточного (при глубине более 3 м) и придонного горизонтов. Средняя из всех полученных данных величина и будет истинным значением концентрации C^P или C^B в устье реки.

4. Определение концентраций C^P и C^B в основном русле р. Амазонки на протяжении около 2000 км, от места слияния рек Солимоинс и Негру до устья, и ее главных притоках показало, что в бассейнах рек, не подверженных влиянию антропогенного воздействия (техногенных загрязнений и др.), не наблюдается каких-либо ярко выраженных экстремальных содержаний РОВ и ВОВ. Подобный характер распределения РОВ и ВОВ вдоль русла реки, видимо, типичен для рек, в которых основными источниками ОВ являются главным образом природные объекты: почвы, планктон, травы, макрофиты и т.п.

5. Количество и состав ОВ в реках меняются в зависимости от сезона года и зависят от климата, стадий развития наземной растительности, источников питания рек. В устьях рек северной гумидной и умеренной гумидной климатических зон наибольшие концентрации ОВ наблюдаются в период паводка. В устьях рек северной гумидной зоны повышенные концентрации C^B имеют место также в зимний период, что связано с низкими темпами деструкции ВОВ в условиях низкой температуры воды.

1.7. СОСТАВ РЕЧНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Состав речного ОВ определяется в основном поступлением аллохтонного ОВ, которое включает в себя органические соединения, выделяемые в воду в процессе функционирования и разрушения организмов (главным образом – полипептиды и полисахариды), а также продукты полимеризации этих ОВ – гуминовые вещества (ГВ), представленные двумя основными классами: гуминовыми и фульвовыми кислотами (ГК и ФК).

Речная вода – сложная гетерогенная многокомпонентная система. В табл. 23 представлены данные о содержании главных классов РОВ в

Таблица 23

Концентрация главных классов РОВ в речных водах (Варшал и др., 1979)

Класс	Концентрация, мг/л
Карбоновые и оксикарбоновые кислоты алифатического ряда: муравьиная и др.	0,01–10
Гуминовые кислоты	0,01–30
Фульвовые кислоты	1–100
Спирты	До 2
Альдегиды, кетоны, полифункциональные карбонильные соединения	0,05–2,2
Фенолы	0,001–0,060
Полифенолы	До 10
Редуцирующие сахара	0,1–0,2
Полисахариды	0,2–0,6
Сложные эфиры, липиды, моно-, ди-, триглицериды	10–200 мкг·экв/л
Аминокислоты	2–25 мкг/л

речных водах. Как видно, наряду с исключительным разнообразием состава РОВ, для природных вод характерен широкий диапазон значений для каждого из компонентов. Особенностью состава речного РОВ является доминирование природных веществ гумусовой природы, ГК и ФК, склонных в растворах к ассоциации и образованию полидисперсных систем с диапазоном молекулярной массы от 300 до 6000.

ГК и ФК могут составлять до 60–80% РОВ. Как правило, содержание ФК на порядок превышает содержание ГК и для наиболее распространенных типов поверхностных вод составляет 1–100 мг/л и более (табл. 23).

1.7.1. АМИНОКИСЛОТЫ

Поступая в воду (из почв, в процессе функционирования планктона, с атмосферными осадками), аминокислоты (АК), белки принимают участие в различных химических процессах, в результате чего образуются различные органические и неорганические соединения, в том числе и

Таблица 24

Содержание белков в течение года и $C_{орг}$ в реках Латвии (Лазвик, 1987)

Место отбора проб	Содержание белков							Среднее за год	C^P	
	II	IV	V	VII	X	XI	XII		мг/л	%
р. Гауя, выше г. Сигулда	$\frac{168}{56}$	$\frac{580}{192}$	$\frac{630}{210}$	$\frac{604}{202}$	$\frac{537}{180}$	$\frac{400}{133}$	—	$\frac{502}{168}$	11,9	4,2
р. Даугава, выше г. Екабпилс	$\frac{420}{140}$	$\frac{534}{178}$	$\frac{453}{151}$	$\frac{672}{224}$	$\frac{540}{180}$	$\frac{408}{136}$	—	$\frac{530}{177}$	16,7	3,2
р. Лиелупе, выше г. Калнциемс	$\frac{336}{112}$	$\frac{524}{175}$	$\frac{750}{250}$	$\frac{655}{218}$	—	$\frac{516}{172}$	$\frac{487}{162}$	$\frac{570}{190}$	20,0	2,9

Примечание. В числителе — концентрация белков в мкг С/л, в знаменателе — в мкг/л.

Таблица 25

Групповой состав аминокислот во взвеси бассейна р. Амазонки и ее эстуария

Место отбора проб (№ станции)	$C_{орг}$, % (ОВ)	Содержание АК, % от сухой			
		основные	нейтральные	кислые	ароматические
р. Тромбетас (1017)	12,3 (22,4)	0,005	0,013	0,005	0,003
р. Шингу (1006—1008)	15,5 (28,2)	0,006	0,019	0,010	0,004
р. Топажос (1013)	20,5 (37,3)	0,004	0,014	0,004	0,002
р. Амазонка (1015, 1020)	2,0 (3,6)	0,004	0,011	0,005	0,002
р. Негру (1028, 1033, 1034)	26,1 (47,5)	0,004	0,013	0,005	0,003
Пределы	2,0— 26,1	0,004— 0,006	0,011— 0,019	0,004— 0,010	0,002— 0,004
Среднее	15,3 (27,8)	0,005	0,014	0,006	0,003
Эстуарий (1054)	7,6 (13,8)	0,004	0,0011	0,005	0,002
(1050)	17,5 (31,8)	0,003	0,015	0,005	0,003
(1049)	24,9 (45,3)	0,003	0,015	0,005	0,003
(1047, 1048)	40,2 (73,2)	0,003	0,017	0,006	0,003
(1045)	—	0,003	0,016	0,005	0,003
Пределы	7,6— 40,2	0,003— 0,004	0,011— 0,017	0,005— 0,006	—
Среднее	22,5	0,003	0,015	0,005	0,003

такие сложные и специфические, как гумусовые вещества. Изучение АК, полипептидов и белков необходимо и из-за их ярко выраженной склонности к образованию устойчивых комплексов с ионами многих металлов.

Растворенные аминокислоты. В речных водах найдены почти все важнейшие АК, среди которых чаще всего встречаются глутаминовая и аспарагиновая кислоты, глицин, аланин, лейцин, аргинин, серин (Семенов, 1967; Ittekkot et al., 1982a, 1986). Преобладание "связанных", т.е. малореакционноспособных, устойчивых к разрушению АК, свидетельствует о присутствии их в речных водах в составе преимущественно гумусовых соединений (Seifert, Ittekkot; 1985).

Состав свободных и связанных АК в речных водах существенно меняется в зависимости от сезона и довольно чутко реагирует на изменение интенсивности процессов продуцирования, трансформации, потребления ОВ (Семенов и др., 1966б). Исследования содержания белков в

массы			Содержание АК, % от суммы АК				
серосодержащие	сумма	% от ОВ	основные	нейтральные	кислые	ароматические	серосодержащие
0,001	0,027	0,12	18,0	49,2	18,0	11,1	3,7
0,002	0,041	0,14	14,6	46,3	24,4	9,8	4,0
0,001	0,025	0,06	16,0	56,0	16,0	8,0	4,0
0,001	0,023	0,64	17,4	47,8	21,7	8,7	4,4
0,001	0,026	0,05	15,4	50,0	19,2	11,5	3,9
0,001—	0,023—	0,05—	14,6—	46,3—	16,0—	8,0—	3,7—
0,002	0,041	0,64	18,0	56,0	24,4	11,5	4,4
0,001	0,028	0,20	16,3	49,9	19,9	9,8	4,0
0,001	0,023	0,17	17,4	47,8	21,8	8,7	4,3
0,001	0,027	0,08	11,1	55,5	18,5	11,1	3,8
0,002	0,027	0,06	11,1	55,5	18,5	11,1	3,8
0,001	0,030	0,04	10,0	56,7	20,0	10,0	3,3
0,001	0,028	—	10,7	57,2	17,6	10,7	3,8
	0,023—	0,04—	10,0—	47,8—	17,6—	8,7—	3,3—
	0,030	0,17	17,4	57,2	21,8	11,1	4,3
0,001	0,027	0,09	12,1	54,5	19,3	10,3	3,8

Таблица 26

"Свободные" АК ($10^{-4}\%$ от ОВ) во взвеси бассейна р. Амазонки и ее эстуария

Место отбора проб	Сорг	Основные АК			
		аргинин	гистидин	лизин	сумма
р. Тромбетас	12,3	20	16	22	58
р. Шингу	15,5	20	17	20	57
р. Топажос	20,5	12	10	17	39
р. Амазонка	2,0	10	Н/о	28	38
р. Негру	26,1	8	10	24	42
Среднее	15,3	14	13	22	47
Эстуарий					
1054	7,6	19	Н/о	20	39
1050	17,5	11	То же	17	28
1049	24,9	8	"	24	32
1047, 1048	40,2	10	"	20	30
1045	—	11	"	17	28
Среднее	22,5	12	0	20	31
Кислые АК					
Место отбора проб	Сорг	Кислые АК			
		аспарагиновая кислота	глутаминовая кислота	сумма	
р. Тромбетас	12,3	24	26	50	
р. Шингу	15,5	49	51	100	
р. Топажос	20,5	21	24	45	
р. Амазонка	2,0	20	31	51	
р. Негру	26,1	22	27	49	
Среднее	15,3	27	32	59	
Эстуарий					
1054	7,6	23	27	50	
1050	17,5	21	25	46	
1049	24,9	30	22	52	
1047, 1048	40,2	28	31	59	
1045	—	25	26	51	
Среднее	22,5	25	26	52	

Нейтральные АК							
аланин	валин	глицин	лейцин	изолейцин	пролин	серин	сумма
25	20	28	15	5	22	19	134
32	28	38	27	7	37	20	189
25	18	28	22	6	29	17	145
17	15	25	16	4	18	11	106
19	16	24	22	5	19	22	127
24	19	29	20	5	25	18	140
19	15	21	15	4	18	15	107
29	23	32	18	5	20	19	146
26	17	27	26	6	30	21	153
26	20	30	29	7	29	26	167
20	22	30	24	6	31	29	162
24	19	28	22	6	26	22	147
Ароматические АК			Серосодержащие АК	Общая сумма	Количество АК		
тирозин	фенилаланин	сумма					
			метионин				
14	17	31	7	280	14		
19	26	45	16	407	15		
H/o	18	18	9	256	14		
H/o	16	16	6	217	13		
13	16	29	11	258	15		
9	19	28	10	284	14		
H/o	18	18	9	223	13		
10	16	26	9	255	14		
15	17	32	15	284	14		
15	18	33	11	300	14		
16	19	35	14	290	14		
11	18	29	12	270	14		

Таблица 27

Изменения состава аминокислот в системе взвесь—осадок (Арте́мьев, Дашо́вская, 1988)

Река	№ станции	Материал	Содержание аминокислот во взвеси и донных осадках, 10 ⁻⁴ %					
			основные	нейтральные	кислые	ароматические	серо-содержащие	сумма
Шингу	1006	Взвесь	42	147	61	28	10	288
		Осадок	194	439	216	94	125	1068
Топажос	1013	Взвесь	39	145	45	18	9	256
		Осадок	204	419	288	128	117	1156
Тромбетас	1017	Взвесь	38	119	41	28	8	236
		Осадок	254	515	315	127	162	1373
Негру, выше п. Манаус	1023,	Взвесь	42	127	49	29	11	258
	1034	Осадок	196	508	242	131	164	1241
Среднее		Взвесь	40	133	49	25	9	256
		Осадок	209	477	260	123	147	1216

реках Латвии показали, что повышенные концентрации белков в речных водах характерны для лета, а низкие — для зимы (табл. 24). Такая закономерность, видимо, связана с повышенной активностью фитопланктона по продуцированию ОБ в летне-осенний период, способствующей и накоплению РОВ, в частности белков, в речной воде. Связь содержания белков в речной воде с процессами первичного продуцирования ОБ организмами фитопланктона свидетельствует также об их автохтонном генезисе.

Аминокислоты взвеси и донных осадков. Результаты изучения взвешенных "свободных" АК в р. Амазонке показали, что они составляют 0,02–0,04%, в среднем 0,03% в расчете на сухую массу взвеси, и 0,05–0,6%, в среднем 0,2% от ОБ (табл. 25, 26). В составе АК взвеси бассейна р. Амазонки существенно преобладают нейтральные АК — 46,3–56,0%, в среднем 49,9% от суммы АК. Изучение индивидуального состава АК во взвеси бассейна р. Амазонки и других крупнейших рек мира (Ittekkot et al., 1983) показало, что во взвешенных АК, как и в растворенных, преобладают глутаминовая и аспарагиновая кислоты и глицин (табл. 26).

Средние содержания АК в донных осадках бассейна р. Амазонки составляют 0,11–0,14%, в среднем 0,12% в расчете на сухую массу осадка и 2,0–3,5%, в среднем 2,4% от ОБ (табл. 27, 28), что в 2–3 раза выше содержания АК в современных осадках Мирового океана (Романкевич, 1977). Как и во взвеси, среди групп АК в донных осадках преобладают нейтральные АК (39,3%), а среди индивидуальных АК — аспарагиновая и глутаминовая кислоты. Суммарное содержание АК в донных осадках

Таблица 28

Состав дождевых осадков бассейна р. Амазонки

Река	№ станции	Интервал отбора, см	С _{орг} , %	ГК, %	ГК, % от ОБ	Содержание связанных АК, 10 ⁻⁴ %							
						основные				нейтральные			
						аргинин	гистидин	лизин	сумма, % от АК	аланин	валин	глицин	лейцин
Шингу	1006	0-10	2,94	2,25	42,1	51	63	80	18,2	69	62	81	79
Топажос	1013	0-5	2,76	1,97	39,2	70	38	96	17,6	50	79	65	86
Тромбетас	1017	0-5	3,41	1,71	27,5	64	89	101	18,5	58	91	82	104
Негру, выше п. Манаус	1028	0-5	1,81	2,47	75,1	63	40	72	15,1	77	82	60	96
Негру, ниже п. Манаус	1034	0-5	3,55	3,54	54,8	73	60	84	16,4	78	78	91	112
Пределы			1,81- 3,55	1,71- 3,54	27,5- 75,1	51-73	38-89	72-101	15,1- 18,5	50-78	62-91	60-91	79-112
Среднее			2,9	2,4	47,7	64	58	87	17,1	66	78	76	95

Таблица 28 (окончание)

Река	Содержание связанных АК, 10 ⁻⁴ %												Сумма АК, % от ОБ	
	нейтральные				кислые			ароматические			серосодержащие			
	изолейцин	пролин	серин	сумма, % от АК	аспарагиновая К-та	глутаминовая К-та	сумма, % от АК	тирозин	фенилаланин	сумма, % от АК	метионин	цистин		сумма, % от АК
Шингу	20	76	52	41,1	115	101	20,2	38	56	8,8	81	44	11,7	2,0
Топажос	21	70	48	36,2	161	127	24,9	55	73	11,1	63	54	10,1	2,3
Тромбетас	26	89	65	37,5	179	136	22,9	57	70	9,2	92	70	11,8	2,2
Негру, выше п. Манаус	24	73	56	40,4	147	120	23,0	39	56	8,2	85	69	13,3	3,5
Негру, ниже п. Манаус	28	63	98	41,4	120	98	16,4	79	88	12,6	99	76	13,2	2,1
Пределы	20—28	63—89	48—98	36,2—41,4	115—179	98—136	16,4—24,9	38—79	56—88	8,2—12,6	63—99	44—76	10,1—13,3	2,0—3,5
Среднее	24	74	64	39,3	144	116	21,5	54	69	10,0	84	63	12,0	2,4

бассейна р. Амазонки по сравнению со взвесью возрастает в 4–5 раз, причем наиболее интенсивно увеличивается содержание серосодержащих АК – в 16 раз (табл. 27). Сходство в отношении групп АК и наборе индивидуальных АК во взвеси и донных осадках свидетельствует об их генетическом родстве, геохимической зависимости ОВ донных осадков от состава ВОВ. Возрастание содержания АК в донных осадках связано с характерной чертой трансформации ОВ в процессе седиментации – увеличением содержания в составе ОВ ГК.

1.7.2. УГЛЕВОДЫ

Результаты анализов углеводов в северных и южных реках европейской части России (Артемьев, 1981; Артемьев и др., 1984) показали, что в водах Сев. Двины углерод растворенных и взвешенных углеводов (C^P и C^B) составляет соответственно 0,5–2,0, в среднем 1,2 мг/л, и 0,04–0,14, в среднем 0,09 мг/л. Таким образом, на примере Сев. Двины видно, что углеводы в северных реках представлены преимущественно растворенной формой (около 93%), C^B составляет 11,7–20,0, в среднем 14,8% от C^P , а C^P – 3,5–12,3, в среднем 8,9% от C^B .

В южных равнинных реках примерно 1/5 часть РОВ представлена углеводами, на долю которых приходится 17,3–33,8%, в среднем 21,7%. Общее содержание углеводов в реках южных морей бывш. СССР составляет в среднем для равнинных рек 1,2, для горных – 2,8 мг/л. При этом если в равнинных реках углеводы находятся преимущественно в растворенной форме (в среднем 68,5% от суммы углеводов), то в горных реках преобладают взвешенные углеводы – 70,1%. Содержание углеводов в ВОВ южных равнинных рек примерно такое же, как и в ВОВ Сев. Двины: C^B составляет в среднем 15,5% от C^P .

Отношение свободных к связанным сахарам в речных водах существенно выше, чем в планктонных организмах, в которых, как правило, содержится ничтожное количество простых сахаров (Артемьев, 1976). Это может быть связано с превышением скорости образования простых сахаров в речных водах над их потреблением, а также с выделением низкомолекулярных углеводов развивающимися водорослями.

Как показали исследования (Семенов, 1971), речные воды существенно отличаются друг от друга по составу углеводов. Эти изменения вызваны многими факторами, главными из которых являются изменение видового состава водных организмов и избирательность потребления различных углеводов. Таким образом только изучение состава ОВ и отдельных его компонентов дает возможность оценить направленность и интенсивность биогеохимических процессов в речных водах, контролируемых населяющими водную среду организмами.

Данные об относительном содержании лабильных компонентов в речных водах (АК и углеводов) могут дать представление о его потенциальной способности к разрушению. Установлено, что в большинстве крупных рек мира концепция лабильных компонентов в составе ВОВ не превышает 12% (Degens, Ittekkot, 1985), т.е. подавляющая часть ВОВ представлена стойкими к деградации соединениями.

Соотношение лабильных и устойчивых растворенных компонентов в речной и морской воде было изучено также на примере р. Вислы и прилегающих вод Балтийского моря (Pempkowiak, 1985). Показано, что лабильное РОВ составляет в речных водах 20–30, в морских водах – 30–40%. При этом в сезоны с более низкими средними температурами воды доля лабильного С^Р как в речных, так и в морских водах выше, чем в летние месяцы.

Для АК и углеводов, как и для других классов ОВ, характерны сезонные колебания их концентрации и состава в устьях рек, что свидетельствует о неравномерности поступления разных классов речного ОВ в морскую среду, их качественном разнообразии и зависимости от сезона. Было показано, что временные изменения доли АК и углеводов в составе речного ОВ можно использовать как индикаторы биогеохимических процессов в речных водах (Ittekkot et al., 1985). Очевидно, что разрушенное микроорганизмами ОВ будет содержать относительно небольшие количества этих лабильных компонентов. Исследования сезонной изменчивости концентраций АК и углеводов в устье р. Ганг (Ittekkot et al., 1985, 1986) позволили установить, что при увеличении стока имеет место биодegradация речного ОВ в результате биогеохимических процессов. Об этом свидетельствует снижение содержания в нем лабильных компонентов. Следствием биодegradации ОВ либо изменения источника ОВ в речной воде являются и сезонные изменения в составе АК и углеводов (Ittekkot et al., 1986).

1.7.3. ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, БИТУМОИДЫ

Практически всегда в речных водах в тех или иных количествах находятся специфические полифункциональные соединения (сложные макромолекулярные фенольные карбоксикислоты), которые по аналогии с веществами почв и торфов называют гумусовыми или гуминовыми. Обнаружено, что, во-первых, водные ГВ, в частности ГК и ФК, проявляют ряд свойств, сходных со свойствами почвенных и торфяных ГК и ФК; во-вторых, значительная часть ГВ поступает в речные воды непосредственно из почв и торфяников с поверхностным стоком (Beck et al., 1974; Reuter, Perdue, 1977). Дополнительным источником поступления ГВ в речные воды могут быть продукты сточных вод, полученные в результате обработки загрязненных вод. Эти окрашенные продукты очень сходны с почвенными ГВ по элементному составу, кислородсодержащим группам и другим параметрам (Манка et al., 1974). Для рек, проходящих через крупные индустриальные центры, вклад таких веществ в общую сумму речных ОВ может быть значительным.

1.7.3.1. Растворенные гуминовые вещества

Концентрация ГК в речных водах меняется от менее 10 до 1000 мкг/л* (табл. 29). Наблюдается отчетливая зональность в широтном распределении ГК в речных водах, определяемая влиянием терригенного

*По А.Д. Семенову в составе ГК содержится 56% углерода.

Таблица 29

Содержание ГК и ФК (в мкг С/л) в речных водах различных широтных зон СССР (Смирнов и др., 1978)

Природная зона	С _{ГК}			С _{ФК}		
	ВП	ЛМ	ЗМ	ВП	ЛМ	ЗМ
Тундра	339	236	130	2266	1989	1048
Лесотундра	435	180	87	3371	2130	1495
Тайга северная	1020	180	114	5438	2218	1572
Тайга средняя	1081	303	75	7173	3588	—
Тайга южная и смешанные леса	669	182	65	4927	3362	2158
Широколиственные леса, лесостепь	305	325	68	2515	2848	961
Степь	98	17	18	1046	602	578

Примечание. ВП — весеннее половодье; ЛМ, ЗМ — летняя и зимняя межень.

материала. Наиболее высокие содержания ГК обнаружены в окрашенных водах северных и сибирских рек (табл. 29), причем увеличение связано с весенним или осенним паводками, т.е. поступлением ГВ с площади водосбора. Известно, что сезонные изменения концентраций ГВ, также обусловленные поступлением в реки терригенного гумуса, имеют связь с водным ее режимом. Все это справедливо для рек, протекающих в зонах избыточного увлажнения с развитой высшей, в том числе древесной, растительностью, хорошо дренируемыми подзолистыми почвами и т.д.

Результаты исследования внутригодового изменения концентраций ГК в р. Дон показали (Семенов, 1971), что в зимнюю межень концентрация растворенных ГК низкая, а в весенний паводок и осенью она достигает наиболее высоких величин. Таким образом, концентрация ГК в речных водах умеренной гумидной зоны определяется, главным образом, не внутриводоемными процессами, а поступлением с площади водосбора (Семенов, 1971).

Из табл. 29 видно, что в водах равнинных рек содержание ГК закономерно возрастает от тундровой группы ландшафта (р. Печора) к таежной группе (Сев. Двина, Лаугава), где она достигает наибольших значений, а далее к югу, в степной зоне, уменьшается до самых низких значений (Дон, Кубань).

Несмотря на то что большую часть окрашенных ГВ в речных водах составляют ФК, надежные данные о концентрации этих веществ практически в литературе отсутствуют. Имеющиеся немногочисленные определения содержания ФК в реках показали, что их количество в несколько раз превышает содержание в речных водах ГК (табл. 29, 30).

По данным (Ertel et al., 1986), в водах Амазонки ГВ составляют 60% от РОВ. Отношение ФК/ГК в среднем составляет $4,7 \pm 1$. В водах р. Солимоис — 5,4, в водах р. Негру — 1,6. Растворенные ГВ, ответственные за

Таблица 30

Концентрация (в мг С/л) ГК и ФК в реках бывш. СССР и бассейна Амазонки

Река	ГК	ФК	Река	ГК	ФК
Сев. Двина	0,2	2,3	Амур	0,4	3,3
Нева	0,2	1,8	Амазонка*	0,5	2,0
Днепр	0,2	2,2	Негру*	2,5	4,0
Волга	0,1	0,9			

*Анализы выполнены в ГЕОХИ РАН под руководством Г.М. Варшал.

окрашивание вод р. Негру, составляют около 1/2 РОВ, остальные РОВ представлены бесцветными органическими кислотами (Leenheer, 1980). Данные определения элементного состава, инфракрасный анализ, другие данные показывают, что большинство из негуминовых РОВ поступает в черные воды в результате дренажа латозольных почв региона.

ГВ, обнаруженные в черных, белых и чистых водах Амазонки, сравнимы с таковыми из подзолистых и латозольных почв амазонского региона (Leenheer, 1980). В наибольшем количестве ОВ гуминового типа обнаружены в черных водах, куда они попадают в результате дренажа подземными водами подзолистых почв, покрытых толстым слоем органических остатков, накапливающихся на поверхности. Изучение химического состава ГВ амазонских черных вод показало, что они являются конечными продуктами разрушения ОВ в результате процесса гумификации, который в тропических почвах и водах протекает быстрее, чем в умеренных широтах (Leenheer 1980).

В значительно меньшем количестве ГВ попадают в чистые воды, проходящие через латозольные почвы. Эти почвы не имеют такого, как подзолы, слоя, обогащенного ОВ, и, кроме того, окрашенные растворы ГВ адсорбируются на глинистых материалах, содержащихся в латозолях.

Результаты изучения ГВ в черных (р. Негру), белых (р. Солимоинс) и чистых (р. Топажос) водах бассейна Амазонки показали, что концентрация ГВ составляет в них соответственно 26,6, 14,1 и 2,3 мг/л (Schmidt, 1972).

1.7.3.2. Гуминовые вещества и битумоиды взвесей и донных осадков. Преобразование состава ОВ в ряду почвы—взвесь—донные осадки

Как показали исследования (табл. 31), ГК в речной взвеси либо отсутствуют, либо находятся в следовых количествах. Как правило, более 50% речного ВОВ представлено битумоидами. Во взвеси р. Амазонки преобладает спиртобензолный битумоид "А" ($A_{сп-б}$), содержание которого имеет тенденцию к увеличению в направлении к устью реки, достигая почти 50% от ОВ. В сумме спиртобензолный и хлороформенный битумоид "А" ($A_{хл}$) составляют во взвеси бассейна Амазонки 25–80%, в среднем 60% от ОВ. Остальная часть ОВ представлена остаточным ОВ (ООВ).

Таблица 31

Битуминологическая характеристика взвесей бассейна р. Амазонки и ее эстуария

№ станции	Содержание во взвеси, %				А _{хл} /А _{сп-б}	Групповой состав ОВ, %			
	С _{орг}	А _{хл}	А _{сп-б}	ГК		А _{хл}	А _{сп-б}	ГК	ООВ
1028, 1033, 1034	26,1	13,01	12,39	Следы	1,01	27,4	26,1	—	46,5
1017	12,3	5,53	12,95	Н/о	0,4	24,6	57,5	—	17,9
1015, 1020	2,0	0,52	0,43	Следы	1,2	14,4	11,9	—	73,7
1013	20,5	7,80	12,12	Н/о	0,6	20,9	32,5	—	46,6
1006—1008	15,5	7,05	13,20	Следы	0,5	25,0	46,8	—	28,2
Среднее	15,3	6,8	10,2	"	0,7	22,5	35,0	—	42,6
Эстуарий									
1054-1, 1054-2, 1054-3	7,6	1,32	7,24	Н/о	0,2	9,6	52,5	—	37,9
1050	17,5	5,41	11,30	"	0,5	17,0	35,5	—	47,5
1049	24,9	3,39	13,40	"	0,25	6,2	24,4	—	69,4
1047, 1048	40,2	1,48	23,38	"	0,06	2,7	42,6	—	54,7
1045	—	2,39	13,60	"	0,2	Нет данных		—	—
Среднее	22,5	2,80	13,78	"	0,2	8,9	37,7	—	52,4

Таблица 32

Физико-химическая характеристика гуминовых кислот донных осадков в почв бассейна р. Амазонки

Река (№ станции)	Тип осадка	Сорг, %	ГК, %	ГК, % от ОВ	Содержание в ГК, %					
					зола	вла- га	Горючая масса			
							С	Н	N	O+S
Шингу (1006)	Ил пелитовый терригенный, серый	2,9	2,3	42,1	10,0	7,2	58,3	6,1	4,0	31,6
	Почва	2,7	0,8	16,5	34,1	7,2	48,7	6,1	—	45,2
Топажос (1013)	Ил пелитовый терригенный, серый	2,9	2,0	39,2	14,9	10,0	57,4	5,8	4,3	32,5
	Почва	1,2	0,6	29,2	24,3	6,0		Нет данных		
Негру (1030, 1031)	Почва	1,0	0,3	18,7	29,8	5,7		То же		
Негру (1028, 1034)	Ил пелитовый терригенный	2,7	3,0	64,9	23,3	7,8	59,2	5,9	2,5	32,3

Основными компонентами речных донных осадков становятся ГК и ООВ. В донных осадках бассейна р. Амазонки ГК обнаружены в терригенных илах, где их концентрация составляет 1,71–3,54%, в среднем 2,39% в расчете на сухую массу и 27,5–75,1%, в среднем 47,7% от суммы ОВ (см. табл. 21). Наибольшим содержанием ГК – в среднем 65% от ОВ – отличаются донные осадки р. Негру. Судя по элементному составу (С – 50–60%) и другим физико-химическим характеристикам (табл. 32), ГК донных осадков в исследованных реках образованы продуктами деструкции высших растений. ГК, обнаруженные в алевритово-глинистых осадках р. Сев. Лвины, составляют в среднем 20,4% от ОВ (табл. 18).

Содержание ГК в почвах, отобранных на берегах рек бассейна р. Амазонки, ниже, чем в осадках (табл. 32). ГК почв отличаются высокой зональностью, что в ряде случаев затрудняет их детальный анализ.

В речных терригенных песках как бассейна р. Амазонки, так и устья р. Сев. Лвины (см. табл. 18, 21) ГК не обнаружены.

Содержание битумоидов $A_{хл}$ и $A_{сп-б}$ как в песках, так и в илах бассейна р. Амазонки существенно уменьшается по сравнению со взвесью и в сумме составляет соответственно 13,6 и 3,7%. В песках подавляющая часть ОВ представлена ООВ – в среднем 86,4%. В илах на долю ООВ приходится в среднем 48,6% от суммы ОВ. В алевритах устья р. Сев. Лвины ООВ составляет 74,8%.

Наблюдаемое вниз по течению р. Амазонки изменение группового

Таблица 33

Физико-химическая характеристика донных осадков бассейна р. Амазонки и ее эстуария (март-апрель 1983 г.)

Место отбора проб	№ станции	Характер донных осадков	Элементный состав битумоида А _{хл} , %				Групповой состав битумоида А _{хл} , %			УВ масел, %			УВ, %		Ме-Nf в ОВ, %
			С	Н	О + N + S	С/Н	масла	смолы	асфальтены	Ме-Nf	Аг	Ме-Nf/Аг	в осадке	в ОВ	
р. Токантинс	1002	Песок Т серый	73,6	11,9	14,6	6,2	39,9	43,4	16,0	91,7	8,3	11,0	0,004	2,47	2,26
р. Мадейра	1021	Песок	74,5	12,0	13,5	6,2	43,4	41,9	10,9	97,0	3,0	32,3	0,004	1,39	1,36
р. Амазонка	1009	"	77,5	12,7	9,8	6,1	52,0	40,9	5,3	92,3	7,7	12,0	0,005	0,94	0,87
р. Шингу	1006	Ил П Т серый	74,6	10,5	14,9	7,1	29,6	61,8	8,3	91,9	8,1	11,3	0,027	0,50	0,46
р. Топажос	1013	То же	75,2	11,8	13,0	6,4	24,9	66,4	8,1	92,9	7,1	13,1	0,025	0,50	0,46
р. Тромбетас	1017	"	70,6	10,9	18,5	6,5	20,2	61,9	12,7	95,1	4,9	19,4	0,016	0,26	0,25
р. Негру	1028, 1034	" "	71,7	11,6	16,7	6,1	18,3	69,3	11,2	92,4	7,4	12,5	0,008	0,13	0,12
		Пределы	73,6-	11,8-	9,8-	6,1-	39,9-	40,9-	5,3-	91,7-	3,0-	11,0-	0,004-	0,94-	0,87-
		Пески	77,5	12,7	14,6	6,2	52,0	43,4	16,0	97,0	8,3	32,3	0,005	2,47	2,26
		Среднее	75,2	12,2	12,6	6,2	45,1	42,1	10,7	93,7	6,3	18,4	0,004	1,6	1,49
		Пределы	70,6-	10,5-	13,0-	6,1-	18,3-	61,8-	8,1-	91,9-	4,9-	11,3-	0,008-	0,13-	0,12-
		Илы	75,2	11,8	18,5	7,1	29,6	69,3	12,7	95,1	8,1	19,4	0,027	0,50	0,46
		Среднее	73,0	11,2	15,8	6,5	23,2	64,8	10,1	93,1	6,9	14,0	0,019	0,35	0,32
Эстуарий	1044	Ил	70,5	11,6	17,9	6,1	27,8	59,6	12,1	93,8	6,2	15,1	0,005	0,64	0,60
	1050	"	74,9	11,9	13,2	6,3	41,6	47,7	4,8	93,6	6,4	14,6	0,004	0,79	0,74
	1055	"	70,0	11,6	18,4	6,0	26,9	57,8	12,2	93,3	7,7	12,0	0,005	0,43	0,40
	1061	"	73,2	11,8	15,0	6,2	33,7	51,2	10,2	94,3	5,7	16,5	0,003	0,40	0,38
		Пределы	70,0-	11,6-	13,2-	6,0-	26,9-	47,7-	4,8-	92,3-	5,7-	12,0-	0,003-	0,40-	0,38-
		Илы	74,9	11,9	18,4	6,3	41,6	59,6	12,2	94,3	7,7	16,5	0,005	0,79	0,74
		Среднее	72,1	11,7	16,1	6,2	32,5	54,1	9,8	93,5	6,5	14,6	0,004	0,56	0,53

Примечание. П - пелитовый; Т - терригенный.

Таблица 34

Сравнительная характеристика ОВ почв, взвесей и донных осадков бассейна и устья р. Амазонки

Место отбора проб	Объект исследования	С _{орг}	Групповой состав ОВ, %			
			А _{хл}	А _{сп-б}	ГК	ООВ
Река	Почвы	1,6	1,6	1,6	21,5	75,3
	Взвесь	15,3	22,5	35,0	Н/о	42,6
	Илы	2,9	1,3	2,4	47,7	48,6
	Пески	0,1	7,6	6,0	Н/о	86,4
Эстуарий	Взвесь	22,5	8,9	33,7	"	52,4
	Илы	0,5	1,8	2,0	6,4	87,8

Таблица 35

Физико-химическая характеристика донных осадков р. Сев. Двина и Двинского залива

Место отбора проб	№ станции	Тип осадка	Элементный состав А _{хл} , %			Групповой состав А _{хл} , %		
			С	Н	О+N+S	масла	смолы	асфальтены
р. Сев. Двина	1	Песок среднезернистый	Н.о.	Н.о.	Н.о.	56,3	39,9	3,7
	2	То же	То же	То же	То же	41,6	52,7	5,5
	3	"	"	"	"	43,4	48,6	6,0
	4	"	81,9	11,7	7,0	62,9	33,7	2,5
	5	Алеврит	79,3	10,8	7,3	23,1	60,7	11,0
	6	"	78,1	10,0	7,8	20,4	67,9	10,1
Песок	Пределы		81,9	11,7	7,0	41,6— 62,9	33,7— 52,7	2,5— 6,0
	Среднее		81,9	11,7	7,0	51,0	43,7	4,4
Алеврит	Пределы		78,1— 79,3	10,0— 10,8	7,3— 7,8	20,4— 23,1	60,7— 67,9	10,1— 11,0
	Среднее		78,7	10,4	7,5	21,8	64,3	10,5
Двинский залив	7	Песок с глинистым илом	81,3	12,1	6,7	49,2	45,3	5,3
	8	Песок	82,3	12,3	6,7	51,6	35,4	12,8
	9	"	79,6	12,0	6,6	61,3	34,1	2,8

состава ОВ осадков является вполне закономерным и обусловлено особенностями распределения и генезиса ОВ. Так, бедные ОВ терригенные пески рек Солимоинс, Амазонки, Токантинс отличаются в то же время повышенной битуминозностью (до 18%), типичной для гидробионтного ОВ (Артемьев, Панюшевская, 1988), и отсутствием ГК (см. табл. 21). Для илов р. Негру характерны высокий уровень гумификации ОВ (до 75%) и низкая битуминозность (около 2%).

Изученные речные осадки бассейна р. Амазонки четко делятся на две основные генетические группы. К 1-й относятся обогащенные ОВ пелитовые илы рек Негру, Тромбетас, Топажос, Шингу; ко 2-й группе – бедные ОВ пески Амазонки, Солимоинс, Мадейры, Токантинс. Вероятно, основным источником ОВ осадков 1-й группы, отличающейся высокой гумификацией и низкой битуминозностью, являются продукты деструкции высших растений.

В осадках 2-й группы практически вся растворимая часть ОВ представлена битуминозными компонентами, так как ГК в них отсутствуют. ОВ в

УВ масел, %			УВ, %		Ме–Nf в ОВ, %
Ме–Nf	Ar	Ме–Nf/Ar	в осадке	в ОВ	
89,5	10,5	8,5	0,006	4,33	3,87
84,8	15,2	5,6	0,004	1,66	1,41
80,8	19,2	4,2	0,004	1,95	1,57
87,9	12,1	7,3	0,006	4,21	3,70
80,2	19,8	4,1	0,009	0,44	0,35
79,6	20,4	3,9	0,014	0,55	0,44
80,8–	10,5–	4,2–	0,004–	1,66–	1,41–
89,5	19,2	8,5	0,014	4,33	3,86
85,7	14,2	6,4	0,005	3,04	2,64
79,6–	19,8–	3,9–	0,009–	0,44–	0,35–
80,2	20,4	4,1	0,014	0,55	0,44
79,9	20,1	4,0	0,012	0,49	0,39
86,5	13,5	6,4	0,010	1,13	0,98
84,3	15,7	5,4	0,010	1,75	1,47
86,9	13,1	6,6	0,024	1,41	1,22

этих осадках более полимеризовано (в среднем содержание ООВ – 86,4%, а в осадках 1-й группы – 48,6%) и, вероятно, имеет гидробионтный генезис.

Битуминологические исследования существенно дополняются результатами физико-химических исследований осадков и почв бассейна Амазонки (табл. 33). Битумоиды речных осадков, относимых нами к 1-й группе, отличаются повышенным содержанием гетероэлементов (O + N + S), в среднем 15,7%, и их основных носителей – смол и асфальтенов. Количество асфальтеновых компонентов в среднем составляет 75,0%, тогда как в осадках 2-й группы – 52,8%. Битумоиды в осадках 1-й группы беднее маслами, в соответствии с обогащенностью кислородосодержащими соединениями, в них обнаружено крайне низкое содержание УВ в составе ОВ – в 5–6 раз меньше, чем в осадках 2-й группы.

Таким образом, данные элементного, группового и углеводородного состава битумоидов, их молекулярная структура полностью согласуются с битуминологическими характеристиками и отражают присутствие в донных осадках двух основных типов ОВ.

Сопоставление физико-химических характеристик ОВ осадков и почв (см. табл. 11, 33) позволяет отметить черты различий между ними. Данные элементного и УВ-состава свидетельствуют о том, что почвы богаче ароматическими соединениями. Очевидна также обогащенность почв кислородосодержащими соединениями, особенно асфальтенами и асфальтеновыми кислотами, количество которых достигает 51,7%, что в 6 раз больше, чем в донных осадках. Несомненно, что ОВ почв беднее маслами и УВ. Наблюдаемые различия в структуре битумоидов почв и донных осадков связаны с исходным органическим материалом, послужившим источником формирования ОВ. Для почв это преимущественно деструктурированные растительные остатки, для донных осадков – гидробионтный материал наряду с остатками высших растений.

Алевритовые илы и пески из устья р. Сев. Двины по составу ОВ и битумоида $A_{\text{ХЛ}}$ идентичны соответственно илам и пескам бассейна р. Амазонки (табл. 33–35).

1.7.4. ЛИГНИН

Лигнин – природный биополимер, синтезируемый высшими наземными растениями. Содержание лигнина в различных растениях составляет 25–30%. Так, в древесине сосны его содержание составляет 34%, в древесине бука – 22% и т.д. Так как лигнин в морских организмах практически отсутствует, он может служить в морях и океанах индикатором ОВ суши. Лигнин поступает в водоемы с речным стоком, золовыми выносами и сточными водами предприятий лесохимической и бумажной промышленности. В седиментогенезе лигнин более устойчив к биодеградации по сравнению с другими компонентами живого ОВ, например, белками, липидами, углеводами.

Немногочисленные на сегодняшний день исследования лигнина в речных и морских донных осадках позволили установить, что содержание продуктов деструкции лигнина (фенольных альдегидов, кетонов,

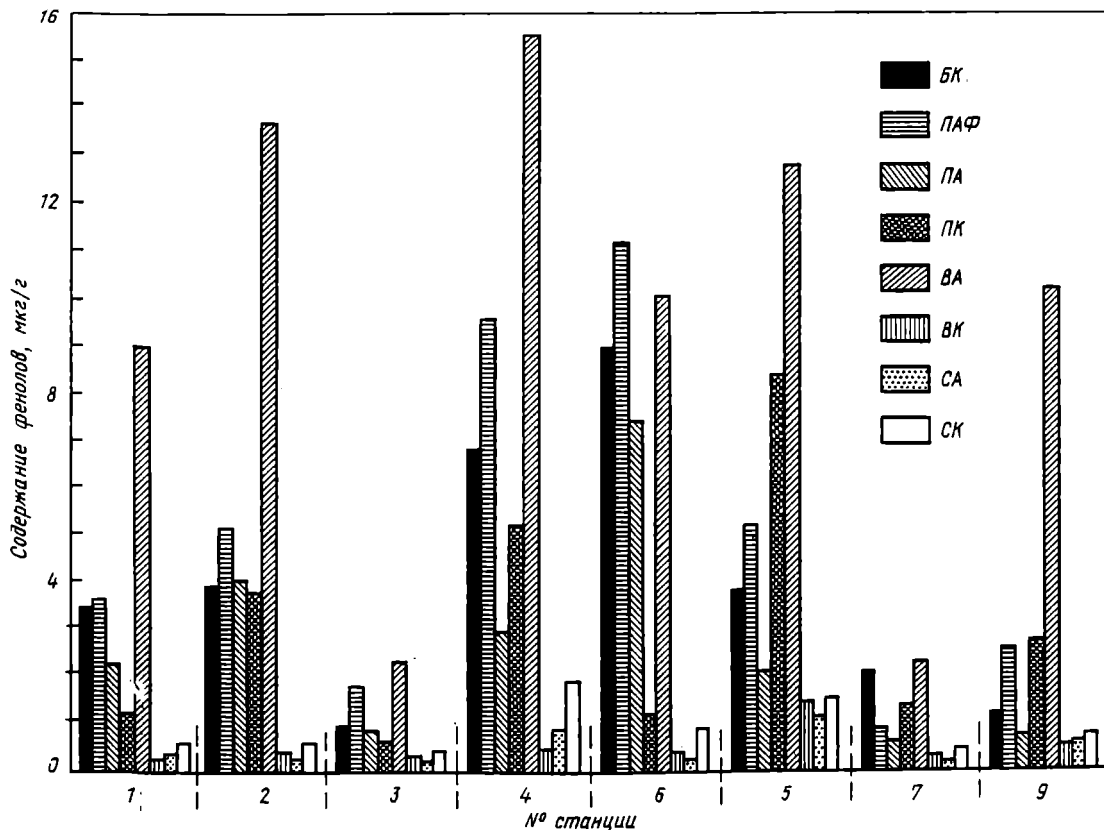


Рис. 22. Состав лигнина донных осадков на разрезе устья р. Сев. Двины—море (Пересыпкина и др., 1989)

БК — бензойная кислота; ПАФ — парацетофенол; ПА — параоксисбензальдегид; ПК — параоксисбензойная кислота; ВА — ванилиновый альдегид; ВК — ванилиновая кислота; СА — сиреневый альдегид; СК — сиреневая кислота

кислот) в ОВ донных осадков меняется от сотых долей процента до нескольких процентов.

Суммарное содержание идентифицированных фенолов в исследованных осадках устья р. Сев. Двины колеблется от 5,3 до 35,2 мкг/г воздушно-сухого осадка или от 0,06 до 2,88% от $C_{орг}$ (рис. 22). Повышенное содержание фенолов обнаружено в донных осадках четырех станций (4, 5, 6 и 2). Высокое содержание фенолов в донных осадках на станции 4, удаленной от источников техногенных загрязнений, может быть вызвано поступлением лигнина из древесины, складываемой на берегах реки, в результате вымывания их дождевыми водами. Повышенное содержание лигнина в донных осадках, отобранных на остальных трех станциях, связано, в первую очередь, с поступлением лигниносодержащих компонентов со сточными водами расположенных поблизости ЦКБ. Заметна тенденция к уменьшению количества фенолов по мере удаления от ЦКБ.

Самые низкие концентрации фенолов в донных осадках обнаружены на станциях, удаленных от мест сброса сточных вод ЦКБ.

Среди продуктов окисления лигнина преобладают ванилиновый альдегид (ВА), параоксиацетофенон и параоксисбензальдегид. Во всех изученных пробах донных осадков устья Сев. Двины и южной части Двинского залива они присутствуют в заметно больших количествах, чем остальные компоненты. Повышенное содержание ВА связано с его поступлением из хвойных деревьев, растущих на берегах Сев. Двины, а также из сточных вод ЦКБ.

Источником параоксисбензойных структур могут быть травы, а также макрофиты. Повышенное содержание ванилинового и сиреневого альдегида (СА) характерно для покрытосемянных растений (Манская, Кодина, 1975). В лигнине однодольных преобладает ванилин, в лигнине двудольных — СА.

Низкая концентрация СА в исследуемых осадках, по сравнению с ВА, может служить показателем загрязнения исследуемого района промышленными отходами, так как в процессе биodeградации в первую очередь разрушаются сиреневые структуры, а затем ванилиновые.

Лигнин попадает также в речные и эстуарные воды в процессе деструкции коры при сплаве древесины и ее хранении на воде. При выщелачивании коры в окружающую водную среду поступают также различные смолистые вещества. На хроматограмме (рис. 23) можно видеть эти высокомолекулярные компоненты, идентифицировать которые пока не удалось. Их содержание в исследованных осадках, как видно, намного превышает концентрацию фенолов в продуктах деструкции лигнина.

Основные загрязнения поступают в сточные воды при производстве целлюлозы в процессе сульфитной и сульфатной варки, промывки, отбели и обработки щелоков. В щелоках, после варки сульфитной целлюлозы, содержится 22–28% лигнина в виде лигносульфонатного комплекса (Максимов, Вольф, 1969). Сульфатный способ производства целлюлозы обуславливает наличие в сточных водах растворенного сульфатного щелочного лигнина (Богомолов, 1973; Непенин, 1963). Таким образом, в Сев. Двину со сточными водами предприятий ЦКБ поступают

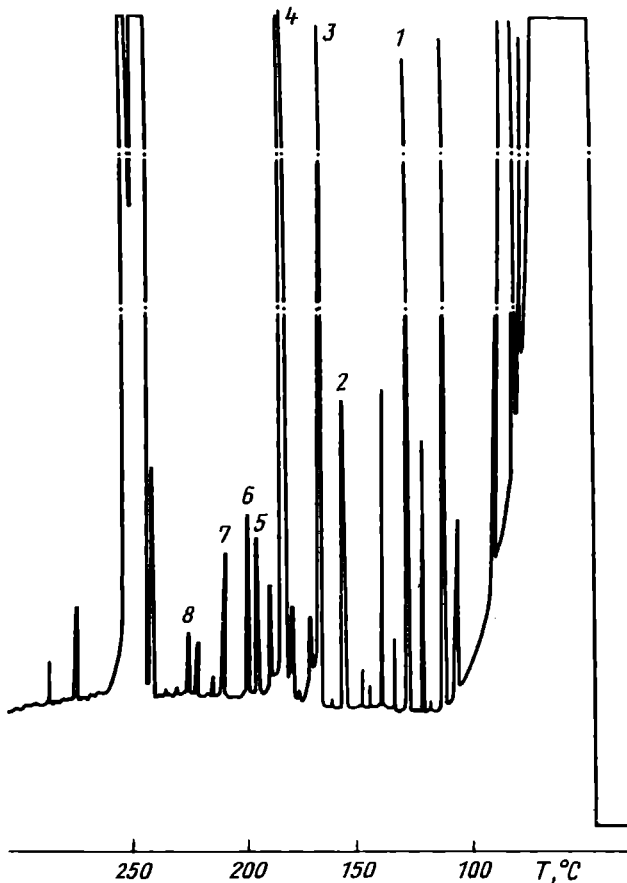


Рис. 23. Хроматограмма продуктов щелочно-нитробензольного окисления ОБ донных осадков из устья р. Сев. Двины (Пересыпкин и др., 1989)

1 – БК; 2 – ПА; 3 – ПАФ; 4 – ВА; 5 – ПК; 6 – СА; 7 – ВК; 8 – СК

лигносульфонаты и сульфатный щелочной лигнин, которые в процессе биологической очистки удаляются из сточных вод в очень незначительной степени (Максимов, Вольф, 1969). В процессе деструкции из этих продуктов могут выделяться в окружающую среду и захороняться в донных осадках различные фенолы (в зависимости от вида обрабатываемой древесины). Большое содержание ванилина в исследованных пробах донных осадков указывает на то, что обработке подвергается, главным образом, хвойная древесина.

Более низкие, по сравнению с ВА, концентрации параоксибензальдегида (ПА) в изученных пробах свидетельствуют о второстепенной роли травянистой растительности в поставке фенолов в воды р. Сев. Двины. Отношения ПА/ВА и СА/ВА в изученных пробах меняются соответственно от 0,5 до 1,9 и от 0,04 до 0,18, что указывает на постоянный источник по-

ступления ванилиновых структур, по сравнению с ПА и СА, в воды р. Сев. Двины (станции №№ 1–3). Низкие величины отношения ПА/ВА и СА/ВА приходится на донные осадки, отобранные вблизи ШКБ (станции №№ 1, 2).

Ароматические кислоты (кроме сиреневых) во всех пробах обнаружены в заметно меньших концентрациях, чем альдегиды (см. рис. 22).

Общее содержание лигнина в донных осадках, включая неидентифицированные соединения, можно определить расчетным путем, принимая, что содержание ВА составляет 6% от общего содержания лигнина в донных осадках (Gardner, Menzel, 1974). Расчеты показали, что в исследованных пробах донных осадков концентрация лигнина составляет 37–256 мкг/г воздушно-сухого осадка, или 0,7–32% от $C_{орг}$, что сопоставимо с ранее полученными данными (Бобылева, 1982; Бобылева, Пересыпкина, 1987; Hedges, Parker, 1976).

Лигнин был также нами исследован во взвеси и донных осадках бассейна р. Амазонки. Во взвеси среди фенолов преобладают ПА и ВА, которые в сумме составляют около 90% всех фенолов (рис. 24, а). В составе ВОВ – в реке, и в эстуарии – на долю лигнина (сумма фенолов) приходится не более 1% (рис. 24, б). Наиболее высокое содержание фенолов обнаружено в устье р. Амазонки, что связано со скоплением лигнинсодержащих природных объектов в низовьях реки. Повышенное содержание фенолов обнаружено также во взвеси р. Негру, в значительной степени формирующейся за счет остатков лигнинсодержащей растительности (Hedges et al., 1986).

По сравнению с речной взвесью во взвеси эстуария Амазонки содержание лигнина в составе ВОВ несколько возрастает за счет, в первую очередь, СА.

В составе фенолов донных осадков, как и во взвеси, существенно преобладают ПА и ВА, которые в сумме составляют в среднем 85%. Таким образом, по сравнению со взвесью в составе лигнина донных осадков бассейна и эстуария р. Амазонки возрастает доля СА. При этом в илах доля СА выше, а ПА – ниже, чем в песках (рис. 24, в). Каких-либо существенных изменений в составе лигнина донных осадков (илов) эстуария, по сравнению с речными илами, не наблюдается.

Содержание лигнина в донных осадках бассейна р. Амазонки составляет в среднем для песков – 20, для илов – 90 мкг/г сухого осадка. В илах эстуария абсолютное содержание лигнина меньше, чем в реке, и составляет в среднем около 40 мкг/г. Среди речных донных осадков наибольшее содержание лигнина обнаружено в р. Негру (рис. 24, г). Однако содержание лигнина в составе ОВ илов в направлении река–океан увеличивается (рис. 24, д), в среднем с 2 до 5%. Таким образом, в донных осадках прослеживается та же тенденция, что и во взвеси – накопление лигнина в составе ОВ в направлении река–эстуарий, свидетельствующая о генетическом родстве лигнина донных осадков и взвеси.

Более высокое содержание лигнина в ОВ речных песков, по сравнению с илами, связано с тем, что ОВ песков в целом более консервативно, химически инертно, в его составе сохраняются в основном устойчивые к распаду и минерализации соединения типа лигнина.

По результатам, изложенным в разд. 17, можно сделать следующие выводы.

Среди ОВ речных вод преобладают ГК и ФК, которые составляют 60–80% РОВ. Как правило, содержание ФК на порядок превышает содержание ГК. Наиболее высоким содержанием гуминовых веществ отличаются воды северных рек России и "черные" воды р. Негру (бассейн р. Амазонки). Остальная часть речного РОВ представлена АК, углеводами и другими органическими соединениями – продуктами жизнедеятельности организмов. В большинстве рек мира содержание лабильных компонентов (АК + углеводы) составляет 30% от РОВ и 15% от ВОВ.

В речных донных осадках (бассейн р. Амазонки) АК составляют в среднем 2,4% от ОВ, что в 2–3 раза выше содержания АК в современных осадках Мирового океана (Романкевич, 1977).

Суммируя данные изучения состава ОВ почв, взвеси и речных донных осадков, можно отметить следующее.

1. Природа ОВ почв и донных осадков различна: в почвах это преимущественно деструктурированные растительные остатки, в донных осадках – планктоногенный материал (наряду с остатками высших растений). Следовательно, ОВ речных донных осадков формируется в значительной степени без ощутимого влияния почвенного ОВ.

2. Состав речного ВОВ отличается от состава ОВ донных осадков прежде всего повышенным содержанием битумоидов и отсутствием ГК (по сравнению с илами). Таким образом, одна из главных особенностей трансформации ОВ в ряду речная взвесь–донные осадки – диэбитуминизация, утилизация битумоидных компонентов в поверхностном слое донных осадков под влиянием донной фауны и микроорганизмов. Битумоиды при этом трансформируются в нерастворимые комплексы ("остаточное" ОВ) и могут также образовывать сорбционные комплексы с ГК (Романкевич, 1977). Отсутствие ГК во взвеси не позволяет рассматривать взвесь как один из источников ГК в речных донных осадках. Следовательно, ГК образуются в речных терригенных илах *in situ*. Следует также отметить, что на поверхности речных донных осадков в бассейне р. Амазонки мы наблюдаем результат активно проходящего, либо сравнительно недавно завершившегося процесса гумификации, о чем свидетельствует повышенное содержание ГК в терригенных илах (особенно в илах р. Негру, см. табл. 21).

ОВ илов р. Сев. Двины характеризуется значительно меньшим содержанием ГК (примерно в 3 раза) по сравнению с илами р. Амазонки (см. табл. 18). Это свидетельствует о том, что процесс гумификации ОВ в речных донных осадках северной гумидной зоны проходит гораздо менее активно, чем в условиях тропического климата. В речных илах экваториальной гумидной зоны условия для гумификации ОВ более благоприятные, чем в северных широтах, благодаря повышенной температуре воды (в среднем 29°C в течение всего года) и более активной в связи с этим деятельностью микроорганизмов и донной фауны по трансформации ОВ в поверхностном слое донных осадков, ведущей к гумификации ОВ.

Несмотря на то что главным образом ГК образуются в процессе диаге-

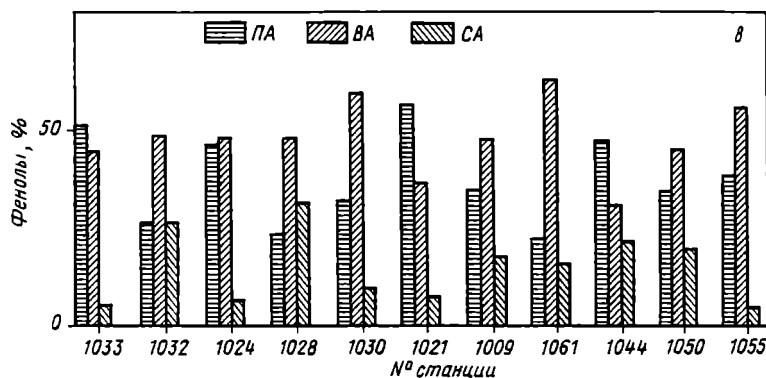
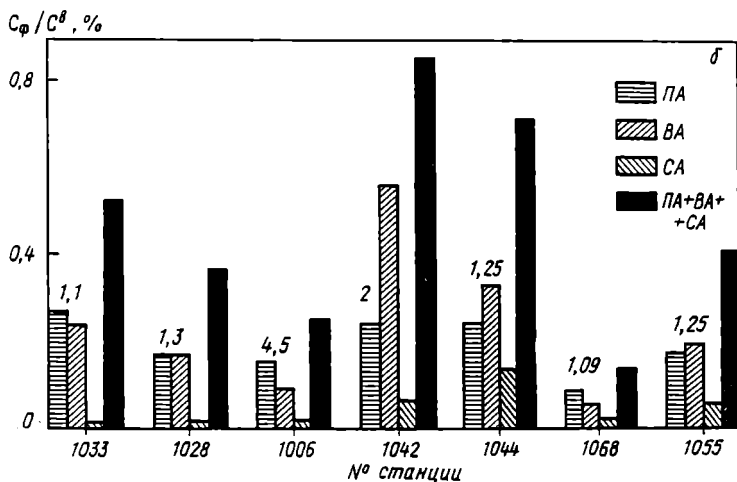
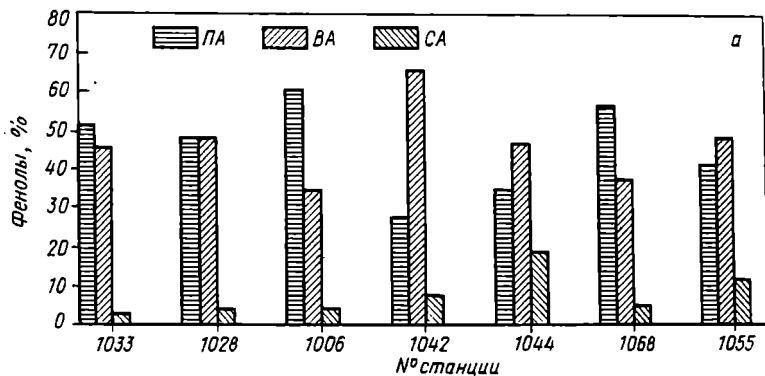
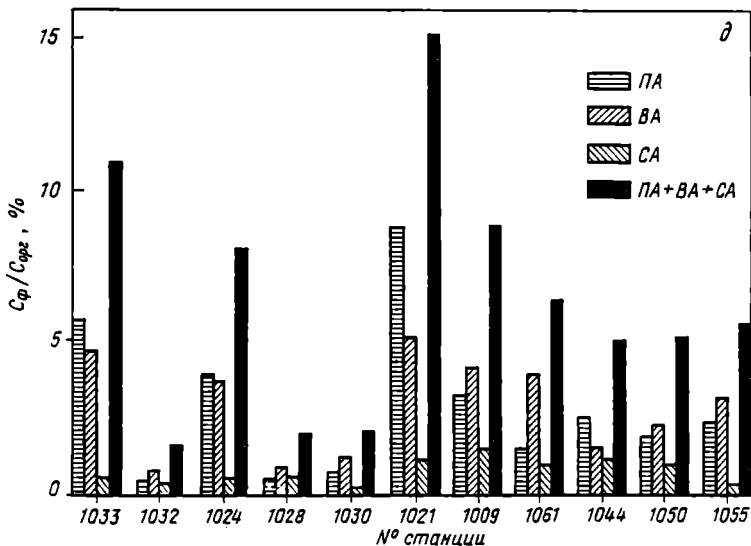
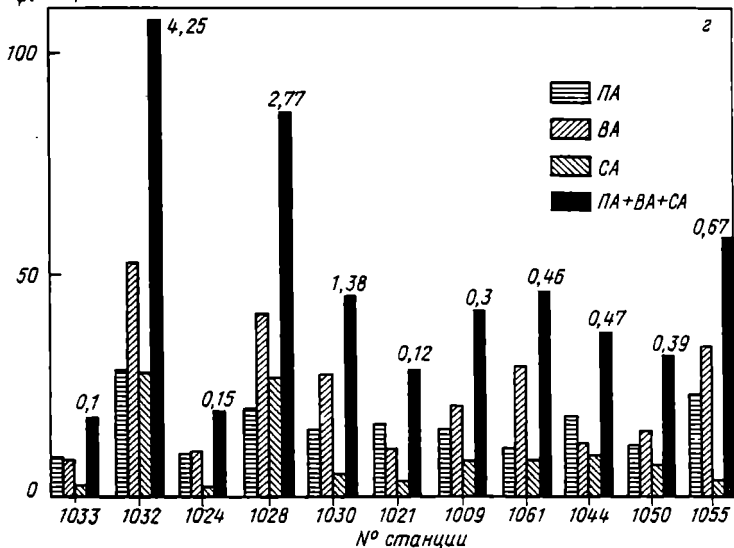


Рис. 24. Соотношение фенолов во взвеси (а) и в донных осадках (в) и содержание производных лигнина (фенолов) C_{Φ} в ВОВ (б), в донных осадках (з) и в ОВ донных осадков (д) бассейна р. Амазонки и ее эстуария

Цифры над столбцами — C^B (б) и $C_{\text{орг}}$ донных осадков (з)

Обозначения см. подпись под рис. 22

С_ф, мкг/г



нетического преобразования ОВ в поверхностном слое донных осадков, в принципе, в донных отложениях могут захороняться и ГК почвенного генезиса. Как известно, почвенные ГК переходят в речную воду с дождевыми потоками, дренирующими почву, а также непосредственно из почв в период высокой воды и находятся в речной воде в растворенной форме. В определенных условиях растворенные в воде ГК могут быть источником питания для водных организмов (Spitzky et al., 1991) и, следо-

вательно, попадать в пищевую цепь и участвовать в процессе биоседементации, входя, например, в состав пеллетных комков и т.п.

3. Независимо от климатических условий образования ОВ и в северной, и в экваториальной гумидной зонах среди речных донных осадков по составу ОВ выделяются два типа донных отложений: терригенные пески и терригенные илы. Речные пески отличаются от илов отсутствием ГК, повышенным содержанием битумоидов и остаточных ОВ, а также составом битумоида $A_{\text{хл}}$ (в битумоиде $A_{\text{хл}}$ песков более высокое содержание масел). Следовательно, можно предположить, что ОВ песков прошло стадию гумификации и находится на стадии прогрессирующего формирования комплексов ОВ, устойчивых к био- и химической деградации. ГК, видимо, полностью разрушились в резко окислительных условиях среды либо вовсе не образовывались.

Различия в составе ОВ песков и илов связаны с различиями в "среде пребывания" микроскоплений ОВ в поверхностном слое донных отложений, существенно отличающихся друг от друга по гранулометрическому составу. Известно, что микроскопления ОВ приурочены, главным образом, к глинистым осадкам (Романкевич, 1977).

Экспериментальное изучение сорбции продуктов разложения планктона, ОВ почв и древних пород показало, что глинистые минералы могут сорбировать в 3–4 раза больше ОВ, чем в них содержится (Романкевич, 1977). Подавляющая часть этого ОВ прочно соединена с глинистыми минералами и не переходит в растворимое состояние. Это способствует сохранению ОВ при микробиологической атаке на ранних стадиях диагенеза. В песках же частицы ОВ находятся в свободном состоянии и не связаны с минеральной частью донных осадков так прочно, как в глинистых илах. Вследствие этого частицы ОВ в песках в большей степени подвергаются как механическому разрушению, перемещаясь под воздействием придонных течений, турбулентного движения воды и др., так и биодеградации.

Установлено, что среди продуктов окисления лигнина и во взвеси, и в речных донных осадках преобладают ванилиновый альдегид, источником которого являются сточные воды ЦБК, а также хвойные деревья, и параоксисбензальдегид – продукт травянистой растительности. В направлении река–океан (эстуарий р. Амазонки) содержание лигнина как во взвеси, так и в донных осадках возрастает, что свидетельствует о стойкости лигнина к разрушению и его избирательному сохранению в составе ОВ.

Глава 2

ГЕОХИМИЯ РАСТВОРЕННОГО И ВЗВЕШЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОБЛАСТЯХ СМЕШЕНИЯ РЕЧНЫХ И МОРСКИХ ВОД

2.1. ОБЛАСТИ СМЕШЕНИЯ РЕЧНЫХ И МОРСКИХ ВОД – ПРОМЕЖУТОЧНОЕ ЗВЕНО В СИСТЕМЕ РЕКА–МОРЕ

2.1.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ. ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Область смешения речных и морских вод – понятие, близкое к понятию “эстуарий”. Слово “эстуарий” берет начало от латинского aestus (прилив). В английском толковом словаре сказано, что эстуарий – это широкое устье реки, где ее поток встречается с морским и которое подвергается воздействию приливов и отливов. В литературе можно найти самые разнообразные системы классификации эстуариев в зависимости от основы, которую авторы выбирают для ее создания (Fairbridge, 1980). Наиболее широко распространены две классификации, основанные соответственно на геоморфологических и гидродинамических признаках (Pritchard, 1967). Классификация, основанная на геоморфологических признаках, подразделяет эстуарии на затопленные долины рек (например, Чесапикский залив на атлантическом побережье США); эстуарии типа фиордов; эстуарии, ограниченные отмелями; эстуарии, образованные тектоническими процессами; эстуарии речных дельт (Одум, 1975).

По гидродинамическим признакам эстуарии разделяются на три основных типа: эстуарии со стабильным клином солености, где речной сток почти полностью подавляет циркуляцию (например, эстуарий р. Миссисипи); эстуарий с частичным перемешиванием вод и эстуарии с хорошо перемешиваемыми водами и незначительным изменением солености от поверхности до дна (рис. 25).

Таким образом, эстуарий – это широкое понятие, которое традиционно применяют к устьевым областям рек, прибрежным бухтам, приливным болотам (маршам), лиманам, ко всем акваториям, где морская вода перемешивается с пресной водой, поступающей с континента. С этих позиций наиболее точным определением эстуария является определение Притчарда (Pritchard, 1952, 1967a): “эстуарий – это полузамкнутое прибрежное тело воды, которое имеет свободную связь с открытым морем и внутри которого морская вода измеряемо разбавляется пресной водой, поступающей после дренажа земной поверхности”. Взяв это определение за основу, мы будем рассматривать понятие “область смешения речных и морских вод” как частный случай эстуария, когда имеет место перемешивание с морской водой не всей пресной воды, поступающей с континента, а лишь речной. В настоящей работе мы используем оба этих поня-

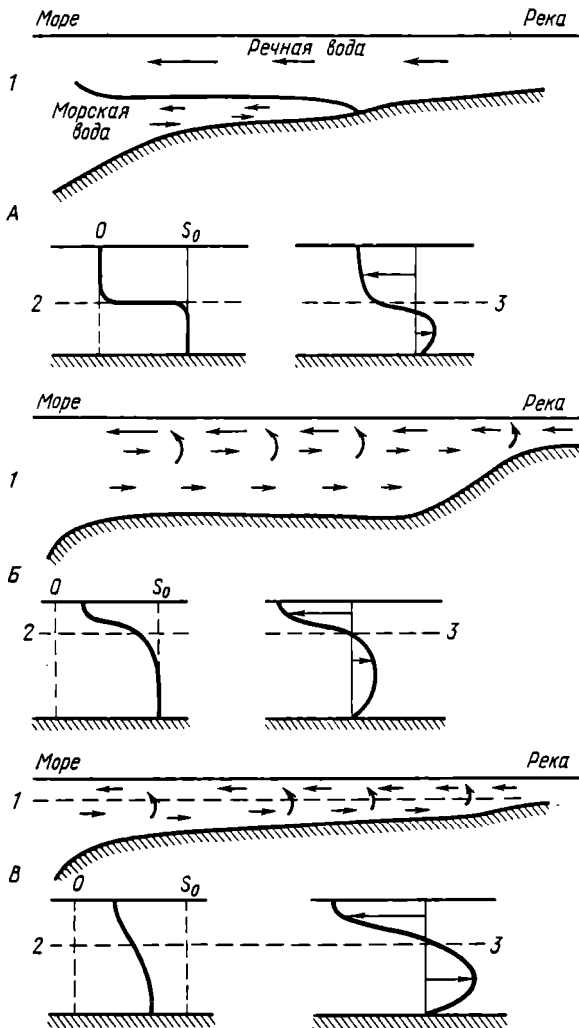


Рис. 25. Типы циркуляции вод в эстуариях (Bowden, 1975)

1 — разрез через эстуарий; 2 — профиль солености; 3 — профиль скорости; А, Б, В — типы эстуариев (см. текст)

S_0 — соленость на поверхности

тия. Однако термин "эстуарий" употребляем применительно лишь к акваториям, которые традиционно определяют как эстуарий.

Как отмечает Одум (1975), эстуарий можно рассматривать как "переходные зоны, или экотоны, между пресноводными и морскими местообитаниями". Считают, что важный вклад в продуктивность эстуариев вносит речной сток. Однако это справедливо лишь в том случае, когда речной сток богат биогенными элементами. В целом, реки не "удобряют"

эстуарии. Фактически устья рек часто менее продуктивны, чем заливы и лагуны, не имеющие крупных притоков, но обладающие хорошо развитой донной флорой. По данным Райли (Riley, 1967), накапливаемые и возобновляемые в эстуариях биогенные вещества поступают первоначально из моря. В то же время, эстуарии часто производят больше, чем могут использовать, в результате чего происходит вынос (аутвеллинг) биогенных веществ и органического детрита в океан (Одум, 1975).

Среди характерных особенностей эстуариев необходимо отметить также следующие.

1. Высокие скорости осадконакопления, в 1000–10000 раз превышающие скорости осадконакопления в океане в целом.

2. Эстуарии – арена сложных и активных химических процессов, где морская вода взаимодействует с большим набором микроэлементов и ОВ, доставляемых с огромных площадей континентальных водосборов. Сложные химические превращения имеют место и в донных осадках.

3. Эстуарии подвержены активному влиянию таких гидродинамических факторов, как морское волнение, приливные колебания уровня вод, речной сток, плотностная стратификация вод, ветровые течения и т.д.

4. Эстуарии занимают площадь 1,7 млн км², что составляет менее 0,4% поверхности океана. Однако они дают более 5% чистой первичной продукции океана (табл. 36). По концентрации чистой ПП эстуарии не знают себе равных среди морских местообитаний (табл. 37). Общая растительная масса эстуариев равна $0,63 \cdot 10^9$ т органического углерода, что составляет свыше 1/3 общей растительной массы Мирового океана. Плотность же распределения растительной массы эстуариев на 2–3 порядка величин превышает плотность распределения растительной массы открытого океана.

Оценка разнообразия условий жизни в океане и относительной вероятности концентрации жизни показала, что эстуарии по этому показателю во много раз превосходят все известные местообитания океана (Айзатуллин и др., 1979). К сожалению, в последние годы эстуарии в большинстве районов мира подвергаются такому сильному воздействию человека, что это вызывает тревогу за их будущее. Главную опасность представляет приток в эстуарии разнообразных загрязнений как в результате стока с континентов, так и вследствие их поступления из открытого моря (Аникиев, 1987). "При сложившемся сейчас критическом положении крайне важно, чтобы уникальные признаки и свойства эстуариев стали широко понятными" (Одум, 1975).

Область смешения речных и морских вод является в то же время и границей раздела речной и морской среды в системе река–море и имеет масштабы, измеряемые как десятками метров, так и десятками, а иногда и сотнями километров. Внутри области смешения речных и морских вод существуют собственные гидродинамические, физико-химические и биологические процессы, характеризующиеся большой изменчивостью во времени и пространстве. Ритм изменчивости гидродинамического режима в системе река–море задают приливы, сезонные вариации речного стока и ветра. В области смешения речных и морских вод возникают

Таблица 36

Эстуарии в системе Мирового океана

Параметр	Величина	Автор
Площадь поверхности Земли	$510 \cdot 10^6 \text{ км}^2$	Лисицын, 1974
Площадь Мирового океана	$361 \cdot 10^6 \text{ км}^2$	
Площадь эстуариев	$1,7 \cdot 10^6 \text{ км}^2$	
Объем Мирового океана	$1370323 \text{ тыс. км}^3$	Woodwell et al., 1973
Объем речных вод	$1,2 \text{ тыс. км}^3$	
Объем речного стока в океан с суши	$35550 \text{ км}^3/\text{год}$	Лисицын, 1974
Валовая первичная продукция фитопланктона	$30 \cdot 10^{15} \text{ г С/год}$	Романкевич, 1977
Чистая первичная продукция открытого океана	$187 \cdot 10^{15} \text{ г С/год}$	Woodwell et al., 1973
Первичная продукция фитобентоса	$0,1 \cdot 10^{15} \text{ г С/год}$	Романкевич, 1977
Чистая первичная продукция эстуариев	$1,4 \cdot 10^{15} \text{ г С/год}$	Woodwell et al., 1973

Таблица 37

Чистая первичная продукция в различных зонах океана (McLusky, 1981)

Параметр	Открытое море	Береговая зона	Районы апвеллинга	Эстуарии (и коралловые рифы)
Доля поверхности океана, %	90	9,4	0,1	0,5
Чистая ПП, г С/(м ² · год)	50	100	300	1000
Чистая ПП, 10 ⁹ г С/год	16,3	3,6	0,1	2,0

градиенты физико-химических параметров, которые являются составной частью геохимического барьера в системе река-море. При переходе от речной воды к морской изменяются соотношение между компонентами основного солевого состава, ионная сила раствора, концентрация и состав взвеси, ОВ и т.д.

Отличительной особенностью эстуариев с частично перемешанными и хорошо перемешанными водами является наличие так называемого "турбидитного максимума", или повышенной концентрации взвеси в придонном слое вод и скопления ее на дне, как правило, в средней части эстуария. Это связано с характером циркуляции вод в эстуариях названного типа. Пресноводный сток образует направленный к морю поток в верхнем слое вод, а нижний слой водной толщи занят морской водой, поток которой направлен в сторону суши. Речные частицы, которые опускаются в этот слой, подхватываются потоком, направленным в сторону суши, и осаждаются на поверхности донных эстуарных осадков (Martin, Gordeev, 1986).

2.1.2. ГИДРОЛОГИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Взаимодействие речных и морских вод происходит в каждом эстуарии по-разному, что приводит к своеобразным особенностям гидрологического и гидрохимического режима вод. Однако существуют и общие для областей смешения речных и морских вод и эстуариев закономерности формирования режима их вод. Физические и химические процессы в эстуариях взаимообусловлены, и без глубокого изучения вопросов гидрологии и гидрохимии в этих акваториях нельзя достаточно полно объяснить и другие явления: биологические, физические, геохимические и др., так как динамика вод есть энергетическая основа переноса и взаимодействия растворенных веществ (Симонов, 1969). Было бы ошибочным полагать, что изменения концентрации растворенных веществ в эстуариях обусловлены только динамикой вод. Исключительно большое значение имеют химические превращения в водах эстуариев благодаря изменяющейся с изменением солёности степени насыщенности вод карбонатами, взаимной хемосорбции на границе вода-взвесь и выпадению образовавшихся агрегатов в осадок (Алекин, Моричева, 1959, 1961). Поэтому процесс смешения пресных и морских вод более сложный, чем обычное механическое перемешивание солей, растворенных в воде.

Проблема химического взаимодействия речных и морских вод тесно связана и с вопросами изучения процессов осадконакопления в условиях смешения речных и морских вод.

Теоретически установлено и подтверждено наблюдениями, что "превращение речной воды в морскую происходит так, что основной качественный скачок осуществляется в диапазоне солёности от 1 до 2‰ при минерализации речной воды до 0,25 г/л. При этом существенно, что область скачка определяется независимо от величины солёности морской воды и носит характер достаточно общей закономерности.

Величина активной реакции pH в областях смешения речных и морских вод изменяется по мере перемешивания от значений, характерных для речной воды, до более высоких величин в морской воде. Так как в перемешивании участвуют глубинные солёные воды с повышенными значениями pH, в области смешения вод на поверхности отмечаются локальные экстремумы, обусловленные динамическими причинами.

Для областей смешения речных и морских вод характерна трансформация солевого состава материковых вод. При смешении речной гидрокарбонатной воды (состав ионов: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ и $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+$) и морской воды (состав ионов: $\text{Cl}^- + \text{Br}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ и $\text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$) в этих регионах, особенно в крупных заливах и лиманах, прослеживаются все промежуточные этапы ионных соотношений (рис. 26). Как видно, переход гидрокарбонатных донских вод в хлоридно-натриевые морские происходит в основном при солёности 1–2‰. Аналогичные изменения ионного состава при смешении речных и морских вод имеют место и в других морях (Алмазов, 1962, 1967; Пахомова, Затучная, 1966). Поэтому гидрохимической границей между речными и морскими водами считают изохалину 2‰, хотя преобразование ионного состава воды активно протекает до 6‰, продолжая изменяться в меньшей степени до

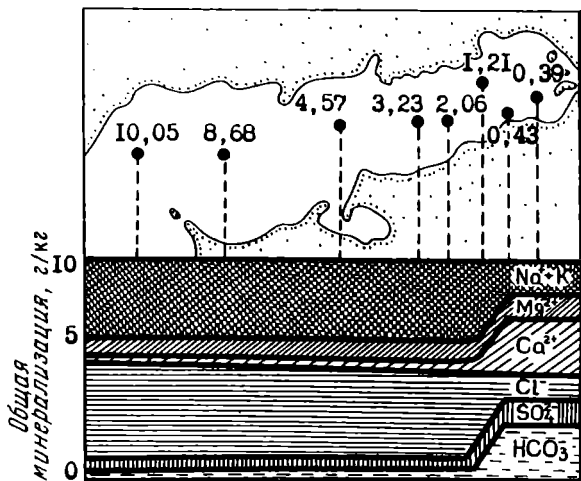


Рис. 26. Изменение ионного состава воды Таганрогского залива при смешении речных и морских вод (Щурикова, Шульгина, 1964)

Цифры у точек — соленость в местах отбора проб

10%. В более соленых водах ионный состав воды практически не меняется (рис. 26, 27).

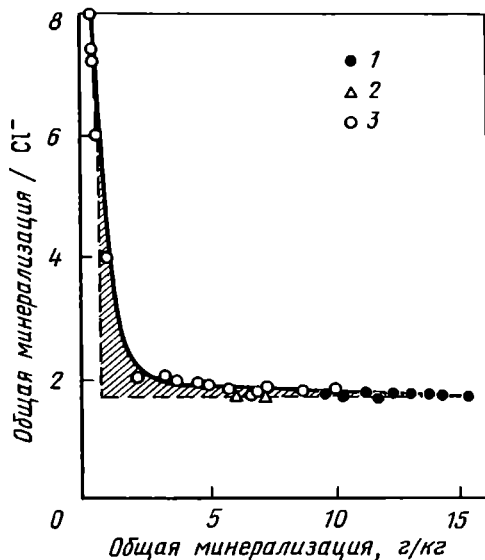
Гидрохимические параметры испытывают значительные временные колебания в эстуариях, связанные с изменениями величины речного стока, сгонно-нагонными явлениями, и условная гидрохимическая граница раздела речных и морских вод может менять свое положение в пространстве в зависимости от гидро- и метеорологических условий.

Одним из основных факторов, формирующих гидрохимический и геохимический режимы областей смешения речных и морских вод, является речной сток. Однако главную роль в формировании биологического, химического, биогеохимического режимов областей смешения вод играют процессы перемешивания пресной и соленой воды, которые, по сути дела, формируют специфическую природную среду, отличающуюся как от реки, так и от моря.

При смешении речных и морских вод имеет место не только изменение солености, но и соотношение концентраций отдельных ионов, особенно тех, что доминируют в речной или в морской воде. Так, при опреснении морской воды резко уменьшается относительное содержание HCO_3^- и иона кальция (Алмазов, 1962). На изменение солености в рассматриваемых областях влияют также испарение, выпадение атмосферных осадков, жизнедеятельность водных организмов. Жизнедеятельность водных организмов, процессы фотосинтеза, в которых участвуют водные растения (фитопланктон, высшая водная растительность), оказывают существенное влияние на гидрохимический режим областей смешения речных и морских вод. В табл. 38 приведены данные о содержании кислорода и величины pH в поверхностном слое воды устьевых областей Северного

Рис. 27. Соотношение между общей минерализацией и отношением ее к хлору в Азовском море (Цурикова, Шульгина, 1964)

1 — открытое море; 2 — прикубанский район; 3 — Таганрогский залив; заштрихована область смешения речных и морских вод



Причерноморья. В низовьях рек, а также в приустьевом взморье, где фитопланктон развит относительно слабо, верхние пределы содержания в воде кислорода обычно не превышают 100% насыщения, а величина pH — 8,6. В открытых лиманах, где фитопланктон очень развит, содержание кислорода в результате фотосинтетических процессов достигает 190% насыщения, растворенная углекислота полностью исчерпывается и pH увеличивается до 9.

Влияние речных вод на состав воды, образующейся в результате их смешения с морской, быстро падает по мере разбавления. Так, при 5%, т.е. когда морская вода занимает только 1/7 от общего объема воды,

Таблица 38

Содержание растворенного кислорода и pH в поверхностном слое вод устьевых областей Северного Причерноморья (Алмазов, 1962)

Место отбора проб	Кислород		pH
	мг/л	%	
Низовья			
Дуная	7-12	85-95	7,7-8,4
Днестра	6-14	65-95	7,8-8,5
Днепра	6-15	75-105	7,6-8,6
Ю. Буга	-	-	7,2-8,3
Днестровский лиман	7-17	80-190	8,1-8,9
Днепро-Бугский лиман	7-17	80-190	7,6-9,9
Северо-западная часть Черного моря	4-13	80-105	7,8-8,7

обнаружено только 2% растворенных солей речного генезиса, 98% - морского (Eisma, 1988).

Обычно концентрация силикатов, соединений азота и фосфатов в реке выше, чем в морской воде. Они поступают в речную воду из выветрелых пород и почв, а азотистые соединения частично поступают из атмосферы и с дождевыми водами. Наряду с другими факторами (солнечный свет, вода, CO₂, некоторые металлы и др.) эти, так называемые питательные вещества необходимы для роста растений. Фосфаты и нитраты с CO₂ необходимы для образования ОВ, силикаты - для образования скелетов диатомей, радиолярий и т.п. Так как питательные соли необходимы для роста планктона, фосфаты и нитраты часто ведут себя неконсервативно во время эстуарного перемешивания.

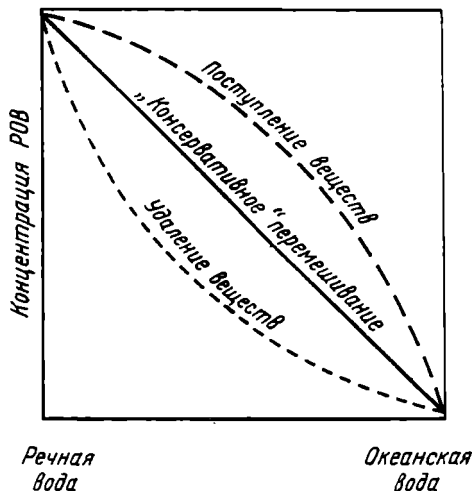
Так как реки вносят существенный вклад в поставку питательных веществ в море, устья рек и прилегающие прибрежные воды обычно являются регионами с относительно высоким содержанием питательных веществ и высокой биопродукцией. В большинстве эстуариев и устьевых взморий наблюдается и повышенное содержание взвеси. Мутность вод препятствует проникновению света в воду и сдерживает рост планктона. Кроме того, в условиях бурного и быстрого (по времени) перемешивания вод планктонные сообщества не имеют достаточно времени для роста, так как условия в водной толще изменяются слишком быстро. В таких регионах популяции водорослей имеют шанс размножиться на достаточном удалении от устья реки, где перемешивание вод слабое. Именно по этим причинам (высокая мутность и сильное перемешивание) максимум III часто обнаруживают на некотором расстоянии от устья реки.

2.1.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Поведение растворенных компонентов при смешении пресных и морских вод может быть "консервативным", тогда оно определяется исключительно разбавлением вод низкой и высокой солености с различными концентрациями элементов, либо "неконсервативным", при котором имеют место процессы удаления или добавления вещества в результате физико-химических процессов и (или) биологических (рис. 28). Если некий компонент, присутствующий в речной или морской воде, консервативен, т.е. изменяет суммарную концентрацию только в результате физического перемешивания, его суммарная концентрация будет иметь прямую линейную зависимость от солености (или хлорности). Однако, если компонент удаляется или добавляется в водную среду в результате неких процессов (физических, химических, биологических), будет иметь место отклонение от теоретической кривой линии разбавления (в зависимости от солености). Таким образом, изменение суммарной концентрации компонента как функции солености позволит обнаружить, ведет ли себя компонент консервативно или нет.

Крупные (более 1-2 мкм) частицы, поступающие в эстуарий, сохраняют свои размеры, и их осаждение управляется гидродинамическими факторами. Что касается частиц меньшего размера и коллоидов, их поведение

Рис. 28. Схема "поведения" РОВ при смешении речных и морских вод (Eisma, 1988)



управляется процессами, вызывающими коагуляцию и в некоторых случаях последующую дисагрегацию флокулированного материала.

Установлено, что твердые частицы размером менее 1–2 мкм, главным образом глины и коллоиды, в пресных водах обычно имеют избыточный отрицательный поверхностный заряд, в результате чего между такими частицами преобладают отталкивающие силы. Этот заряд балансирует двойным слоем положительных ионов, толщина которого зависит, в первую очередь, от ионной силы воды, а также температуры и pH. Когда заряженная частица поступает в раствор высокой ионной силы, двойной электрический слой сжимается и поверхностный отрицательный заряд нейтрализуется (благодаря сорбции катионов двойного слоя). Уменьшение отталкивающего барьера между частицами создает более тесный контакт между ними и способствует образованию агрегатов (Eisma, 1981) или новообразованию взвешенных частиц. Чем выше их концентрация, тем чаще столкновения между ними. Переход к положительным зарядам встречается при соленостях, характерных для ранних стадий перемешивания (2–10‰) (Martin et al., 1971).

Процесс укрупнения частиц в дисперсных системах с жидкой или газообразной дисперсной средой называют флокуляцией. В основном подвергается флокуляции коллоидное ОВ речного генезиса. Процесс флокуляции характерен и для гидроксидов железа, которые вследствие этого удаляются из раствора вместе с ОВ и связанными с ними микроэлементами (Sholkovitz, 1976, 1978). Установлено, что флокуляция является главным механизмом для извлечения растворенных элементов во время эстуарного перемешивания (Sholkovitz et al., 1978; Sholkovitz, Copland, 1981). Явление флокуляции ОВ речного генезиса в присутствии морской воды было обнаружено еще в 40-х годах (Скопинцев, 1946, 1947), однако детально было исследовано значительно позднее, впервые Шелковицем и его коллегами (1976, 1978, 1980, 1981). Эксперименты Шелковица показали, что флокуляция имеет место в воде в диапазоне солености от 0 до 15–20‰, что важную роль в контроле неконсервативного поведения неорганических компонентов играет РОВ. Изучение механизма флокуляции показало, что она происходит в результате электростатических и химических взаимодействий главных морских солей с речным коллоидным гуминовым веществом (Eckert, Sholkovitz, 1976; Pemp-

kowiak et al., 1979; Pempkowiak, Kupryszewski, 1980; Pocklington, Pempkowiak, 1983).

Результаты лабораторных экспериментов Шелковица позднее были подтверждены как более совершенными лабораторными экспериментами, так и целым рядом натуральных наблюдений. Было показано, что ОВ не только способно переходить из растворенной во взвешенную форму в областях смешения речных и морских вод (Sholkovitz et al., 1978; Eisma et al., 1978, 1980, 1983; Артемьев и др., 1981, 1984, 1986, 1987), но и способствует коагуляции неорганических компонентов (Sholkovitz, 1976; Артемьев, 1983; Eisma, 1981; Артемьев и др., 1982; Демина, Артемьев, 1984). Обнаружено также, что некоторые виды планктонных водорослей способны образовывать агрегаты с глинистыми частицами в присутствии электролита (Avnimelech et al., 1982).

Получение данных о количестве РОВ, подвергающегося флокуляции при смешении речных и морских вод, крайне важно для оценки реальных поступлений как растворенных, так и взвешенных ОВ из рек в моря и океаны. Учитывая важную роль ОВ в процессах образования комплексов с неорганическими компонентами, растворенными в воде (металлы, глинистые частицы), такие данные необходимы по сути для расчетов поступлений всех материалов с речным стоком в Мировой океан.

Юрковский и Ругайне (1986) предлагают интерпретировать образование флокул при смешении речной и морской воды как "индуцируемую катионами коагуляцию отрицательно заряженных коллоидов терригенного гумуса, связанных с железом и другими элементами". Поскольку для стабилизации железа в растворе достаточно небольшого количества РОВ, а на долю железа приходится не менее 1/3 общей массы флокул (Boyle et al., 1974, 1977), относительные "потери" РОВ за счет коагуляции в эстуариях, как считают Юрковский и Ругайне (1986), должны быть относительно низкими. По данным этих исследователей, в Рижском заливе флокулирует около 10% от общей суммы растворенных окрашенных ОВ.

При взаимодействии растворенного и взвешенного материала во время перемешивания в эстуариях происходит адсорбция растворенного материала на твердых частицах: литогенных минералах, живом и детритном материале – либо высвобождение материала в раствор из взвешенных фаз путем растворения, десорбции и респираторных биологических процессов. Баланс процессов сорбции и десорбции в эстуариях пока недостаточно разработан. Свежевынесенные частицы, такие, как глина и гидроксиды железа, могут адсорбировать многие компоненты из раствора. В эстуарии, при вхождении частиц речного генезиса в более соленые воды могут высвободиться некоторые материалы, которые они адсорбировали на более ранней стадии, при выветривании и в процессе переноса.

На сегодняшний день, к сожалению, мало что известно о масштабах осаждения в эстуариях материала, поступающего с речным стоком, и механизмах этого явления. Необходимо также решить ряд проблем поведения ОВ в эстуариях, связанных с процессом флокуляции, сорбции и десорбции элементов и химических соединений при перемешивании вод.

2.1.4. ИСТОЧНИКИ ОБ. БИОПРОДУКЦИЯ, МИКРООРГАНИЗМЫ

Основные источники ОБ и пути его преобразования в эстуариях показаны на рис. 29. Оценка вклада атмосферных осадков в поставку ОБ в эстуарии мало достоверна из-за отсутствия надежных данных о концентрации ОБ в дождях (Lefne, Ruardij, 1988). Практически невозможно измерить и поток ОБ на разрезе эстуарий-море. Можно лишь предположить, что поток речного ОБ в эстуарий не будет таким же, как поток ОБ из эстуария в море.

На концентрацию ОБ в эстуарии постоянно влияют гидродинамические и гидрометеорологические факторы (течения, приливы, отливы, ветер), физические, химические, биологические взаимодействия между органическим и неорганическим материалом. В целом в эстуариях содержится больше живых организмов, чем в любом другом районе моря или океана (Wolff, 1980). По этой причине организмы воздействуют на химию эстуариев сильнее, чем в других частях моря. Между морем и прилегающим эстуарием активно мигрируют многие животные: рыбы, тюлени, киты, моллюски и др. Некоторые разновидности рыб откладывают икру в пресной воде, а взрослые особи живут в эстуарии или море (anadromous). В противоположность этому, другие разновидности рыб откладывают икру в море, а живут в пресной воде (katadromous).

Основными экологическими группами фотосинтезирующих первичных продуцентов в эстуариях являются: фитопланктон, фитобентос, сосудистые растения (морские травы). Фитопланктон в эстуариях обычно представляет собой смесь фитопланктона из прилегающих морей и впадающих в эстуарий рек. Многие разновидности фитопланктона способны расти и размножаться в водах с довольно широким диапазоном солености, имея, однако, характерные оптимальные условия для полноценного функционирования (Wolff, 1980).

Величина ПП в эстуариях зависит от времени пребывания в них воды. Чем оно дольше, тем с большей интенсивностью идет развитие автохтонного эстуарного планктона. Если же время пребывания воды в эстуариях мало, то морской и пресноводный планктон отмирает, в результате чего наблюдается низкая величина ПП. В эстуариях с малым временем пребывания воды интенсивное вымирание фитопланктона, как следует ожидать, встречается на промежуточных соленостях воды, для которых характерны и низкие значения ПП.

Эти предположения подтвердились при измерении ПП в одном из эстуариев Нидерландов (табл. 39). Другой причиной низкой ПП в солоноватых водах эстуария может быть также и повышенная мутность вод. Факторами, сдерживающими развитие и рост фитопланктона, могут быть также температура воды, недостаток света, биогенных элементов, процессы смешения вод и взаимодействие этих факторов. При этом надо иметь в виду, что различные виды фитопланктона требуют разных количеств и соотношений биогенных элементов. Питательные соли, лимитирующие рост одних видов, могут быть полезны для других видов. Потребление (выедание) фитопланктона зоопланктоном и зообентосом также может ограничивать величину ПП.

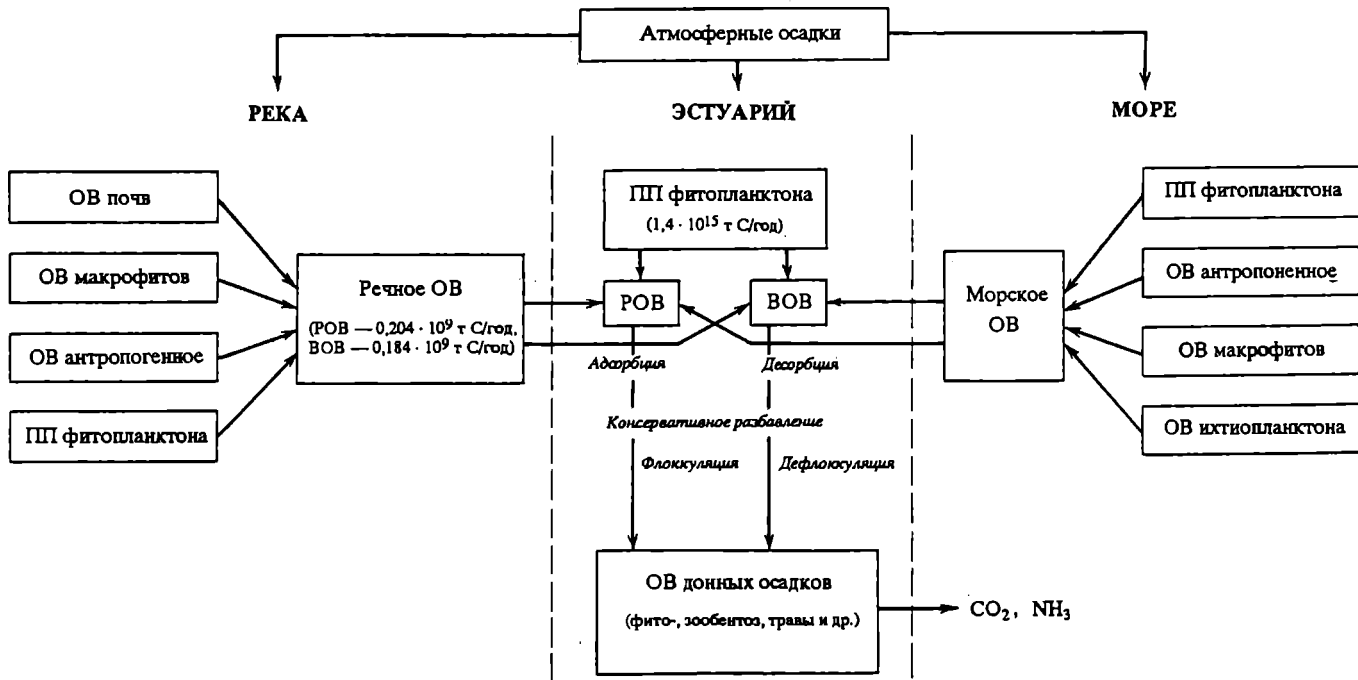


Рис. 29. Пути поступления и преобразования ОВ в системе река—эстуарий—океан
Составлена автором с использованием данных Mantoura, 1986; Laane, Ruardij, 1988

Таблица 39

Первичная продукция фитопланктона в эстуарии на юго-востоке Нидерландов (Wolff, 1980)

Соленость, ‰	Содержание ПП	
	потенциальная, мг С/(м ³ ·2 ч)	in situ, мг С/(м ² ·2 ч)
< 1 (пресная вода)	75	310
3	20	90
16	16	175

Таблица 40

Первичная продукция фитопланктона в эстуариях (Wolff, 1980)

Эстуарий	Содержание ПП, г С/(м ² ·год)	Эстуарий	Содержание ПП, г С/(м ² ·год)
Лонг Айленд, США	380	Море Уодден, Нидерланды	100–200
Залив Кочин, Индия	124	Эстуарий р. Эмс, Нидерланды	13–55
Залив Св. Маргариты, Канада	190	Эстуарий Гревелинген, Нидерланды	146–200
Лох Этайв, Шотландия	70		

Таблица 41

Первичная продукция фитобентоса в эстуариях (Wolff, 1980)

Эстуарий	Содержание ПП, г С/(м ² ·год)	Эстуарий	Содержание ПП, г С/(м ² ·год)
Сапело Айленд, США	180	Эстуарий Ютан, Шотландия	31
Фиорды Дании	116	Южная Новая Англия, США	81
Море Уодден, Дания	115–173	Море Уодден, Голландия	101±39
Фэлс бей, США	143–226	Делавер, США	160

Рост и развитие фитопланктона являются одним из главных биологических процессов, воздействующих на химию эстуариев. В результате фотосинтеза уменьшается концентрация CO₂, фосфатов, нитратов, аммиака, иногда кремния. В то же время возрастает содержание кислорода, часто до перенасыщения. Как показали измерения, величина ПП в эстуариях меняется в пределах 10–400 г С / (м²·год) (табл. 40).

Фитобентос в эстуариях образует неоднородную группу, включающую в себя и одноклеточные диатомовые, и многоклеточные растения длиной

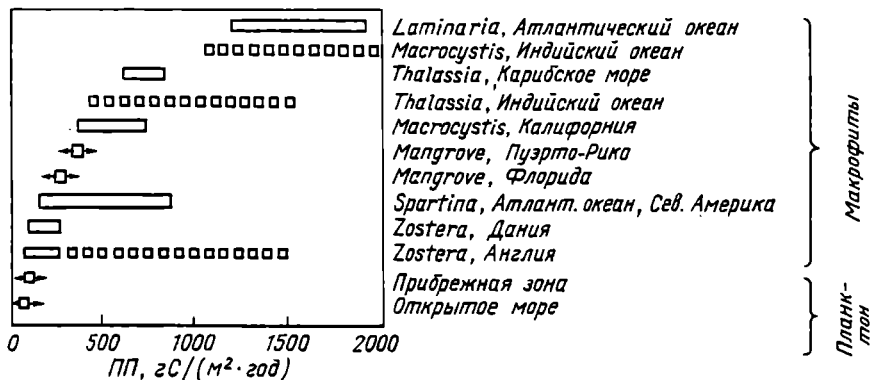


Рис. 30. Продукция фитопланктона и основных морских макрофитов в эстуариях (Mann, 1972)

в несколько метров. Данные о ПП фитобентоса в эстуариях приведены в табл. 41.

Морские травы (макрофиты) – это сосудистые растения, живущие под водой в прибрежных водах и эстуариях. Такие, как *Zostera*, *Thalassia*, *Cymodocea*, растут при высоких соленостях, а *Ruppia* и *Zannichellia* характерны для солоноватых вод. Биомасса морских трав может быть очень высокой, до 2000 г С / (м²·год) (рис. 30). Манн (Mann, 1972) в своем обзоре о продуктивности морских трав указывает величины от 58 до 1500 гС / (м²·год). Наиболее высокие величины продукции морских трав характерны для тропических и субтропических вод. Высокие величины продукции делают морские травы главным продуцентом ОВ в некоторых эстуариях. Так, например, по данным (Barsdata et al., 1974), 90% ПП в лагуне Айзембек (Аляска) дают водоросли *Zostera*. В умеренных широтах продукцию обычно дают такие макроводоросли, как *Macrocystis*, *Laminaria*, *Fucus* и *Ascophyllum*, и морские травы, такие, как *Spartina*, *Zostera* и *Thalassia*. В тропических эстуариях доминируют мангры. В результате вегетации макрофитов в воду эстуариев выделяется большое количество РОВ и ВОВ (Sieburth, Jensen, 1970). Количество С^p, выделяемого макроводорослями, достигает 7–15 г С / (м²·сут).

Как показали исследования (Wood, 1974), в прибрежных экосистемах и эстуариях важную роль в различных участках пищевой цепи играют микроорганизмы, которые могут быть основными консументами ОВ. В морях наибольшее количество микроорганизмов обнаружено в устьях рек и областях смешения речных и морских вод.

Воздействие речного стока на продукцию микроорганизмов сказывается на расстоянии в десятки и сотни километров от устьевых рек (Zobell, 1946; Лебедева, 1958; Новожилова, 1973). Повышенное содержание микроорганизмов в водах устьевых областей, эстуариев, областей смешения речных и морских вод, так же как и высокая биомасса фито- и зоопланктона в этих регионах (Алдакимова и др., 1977), обусловлены обильным

поступлением с речным стоком минеральных и органических веществ, хорошей аэрацией и прогревом вод.

Живые организмы, растения изменяют биохимические параметры среды в эстуариях, выделяя в нее продукты обмена веществ, различные органические соединения, потребляя макро- и микроэлементы, воздействуя тем самым на вещественный состав взвеси и донных осадков.

2.1.5. ОСАДКОНАКОПЛЕНИЕ И ОСАДКООБРАЗОВАНИЕ

В пределах береговой зоны и шельфа участками максимального осадконакопления терригенного материала являются дельтовые или устьевые области. Именно в дельтах отмечаются наиболее интенсивные скорости современного осадконакопления, а мощности отложений древних дельт часто превышают 10 км (дельта Иравади, Бенгальская и др.) (Чистяков, Щербаков, 1983).

Процессы осадконакопления в областях смешения речных и морских вод зависят от физико-географической обстановки, складывающейся на водосборах, а также от гидродинамического режима, благодаря которому осуществляется равнонаправленное перемещение водных масс с различным солевым составом и соленостью. В границах авандельты, где обычно располагается область смешения речных и морских вод, скачкообразное уменьшение скорости речных течений обуславливает накопление плохо сортированных, преимущественно терригенных донных отложений широкого диапазона крупности – от песка до глинистого ила. Интенсивность седиментации взвешенных и влекомых наносов в дельтах и на предустьевых взморьях крайне неравномерная и определяется распределением по рукавам твердого и жидкого стоков, характером подводного склона, другими морфологическими особенностями, гидродинамическим режимом (Чистяков, 1980).

Основными гидродинамическими параметрами, определяющими судьбу терригенного материала, являются стоковые течения, волнение, сгоны и нагоны. В областях смешения речных и морских вод имеет место огромная по своим масштабам аккумуляция и переработка материала, поступившего с речным стоком. А.П. Лисицыным устьевые области были отнесены к первому глобальному поясу лавинной седиментации. Лавинная седиментация – процесс очень быстрого накопления осадочного материала на дне водоемов, который приводит к возникновению новых свойств осадочных образований... Такие процессы происходят в дельтах, эстуариях, лиманах, краевых морях – ловушках осадочного вещества (Лисицын, 1982).

Почти четверть века назад было высказано мнение, что в устьях рек и на периферии океана осаждается около 80% речного стока (Виноградов, 1967). Оценивая потери взвешенного вещества рек в дельтах, большинство авторов пришло к выводу о том, что более 50% речной взвеси осаждается в устьях рек и не проникает в моря и океаны (Соколов, 1980), а по данным Лисицына – около 92%.

Многочисленные данные о распределении взвеси в морях и океанах показали, что концентрация ее максимальна вблизи устьев рек (Лисицын,

1982). Скорость осадконакопления в этих регионах на 1–2 порядка выше, чем в пелагиали, и достигает десятков сантиметров в тысячу лет. Очень важно и то обстоятельство, что при лавинной седиментации ОВ не успевает разложиться в толще вод и в поверхностном слое донных осадков. Вблизи устьев рек к терригенному ОВ добавляется ОВ морского генезиса, что в конечном итоге приводит к заметному обогащению отложений разнообразными ОВ.

Высокие скорости седиментации, быстрое накопление огромных масс материала в областях смешения речных и морских вод приводит к изостатическому погружению осадочных образований и повышению в них температуры. Происходит термобарическое превращение ОВ, термокатализ, и при определенном сочетании температуры (60–200°C) и глубины (более 1,5 км) в осадочной толще начинается нефтеобразование, а затем и газообразование (Вассоевич и др., 1970, 1972; Соколов, 1980). Области лавинной седиментации в ряде случаев становятся нефте- и газоносными, что и определило значительную активизацию их исследований в последние годы (Лисицын, 1982).

2.2. МЕХАНИЗМ ТРАНСФОРМАЦИИ РАСТВОРЕННОГО И ВЗВЕШЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ОБЛАСТИ СМЕШЕНИЯ РЕЧНЫХ И ОКЕАНСКИХ ВОД (ЭСТУАРИЙ р. АМАЗОНКИ–АТЛАНТИЧЕСКИЙ ОКЕАН)

2.2.1. ГИДРОЛОГИЯ, ГИДРОХИМИЯ, ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ВЗВЕСЬ, БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Распространение потока вод р. Амазонки, вливающегося в Атлантический океан, обуславливается, главным образом, двумя факторами: во-первых, Гвианским течением, движущимся на северо-запад над континентальным склоном и внешним шельфом, во-вторых, приливами. По данным (Meade et al., 1979), средняя скорость течения уменьшается к северо-западу от устья р. Амазонки с 1,8 до 0,4 м/с на 4° с.ш.

Приливные течения направлены в основном поперек шельфа, особенно в верхнем слое. Сильнее всего они вблизи устья – 1,2 м/с, к северо-западу скорость приливных течений уменьшается. Для исследования влияния прилива на изменчивость различных характеристик в эстуарии р. Амазонки в период проведения в 1983 г. советских экспедиционных исследований в р. Амазонке и ее эстуарии (март–апрель 1983 г.) была выполнена суточная станция (рис. 31, 32). Прилив в это время был сизигийным, изменение уровня составляло 3,5 м. На рис. 32 отчетливо видно, что подавляющую часть времени всю толщу вод занимают речные воды (солености менее 1‰). Лишь в моменты максимального уровня со стороны океана приходят распресненные воды с соленостью 6–7‰, которые сохраняются на поверхности в течение 1,5 ч. Изменение солености, как видно, происходит скачком: фронт, выделяющийся по цвету, солености и другим характеристикам, приходит в самом конце подъема вод со стороны океана.

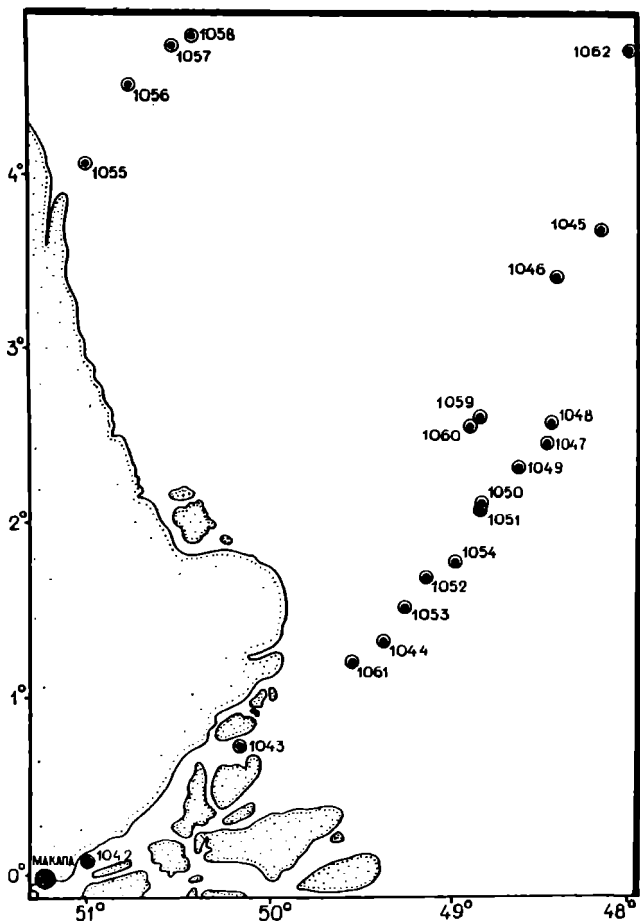


Рис. 31. Местоположение станций отбора проб в эстуарии р. Амазонки (март—апрель 1983)

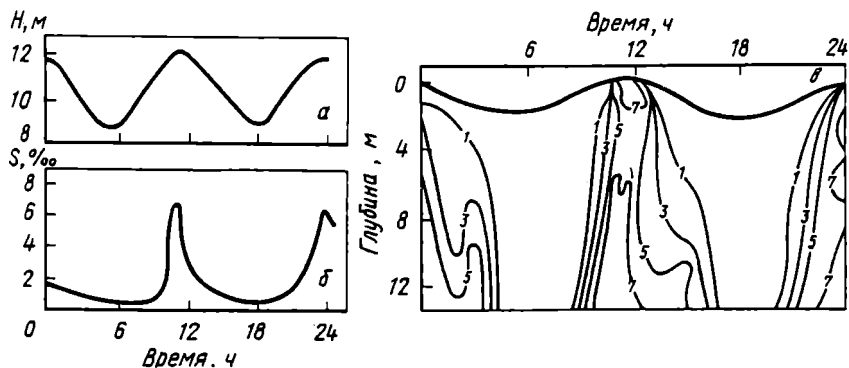


Рис. 32. Суточный ход изменения уровня воды H (а) и солёности на поверхности S (б) и с глубиной (в) на станции 1044 (см. рис. 31) (Гордеев и др., 1988)

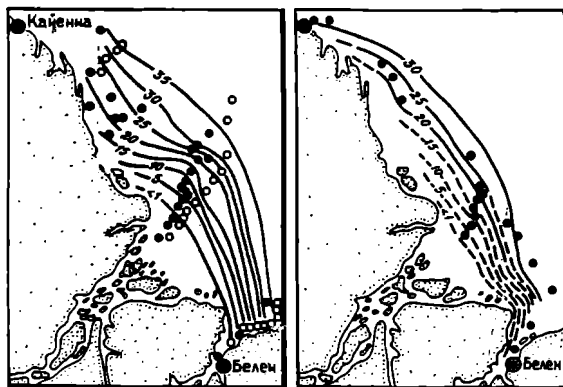


Рис. 33. Распределение солености (в ‰) на поверхности вод в эстуарии р. Амазонки в сезоны высокой (а) и низкой (б) воды (Монин и др., 1986)

На рис. 33 показаны карты-схемы распределения солености на поверхности для сезонов высокой и низкой воды. В сезон высокой воды изохалина 35‰ находится на расстоянии 270 км от устья реки. В сезон низкой воды, из-за уменьшения речного стока, область перемешанных вод (соленость 1–30‰) смещается в сторону реки примерно на 50 км, но в устье реки соленые воды не проникают. На рис. 34, а, б показано распределение солености и условной плотности на основном разрезе река–океан в эстуарии р. Амазонки в сезон высокой воды. Вблизи устья наклон изохалин гораздо меньше, чем вдали от него. В этой области происходит интенсивное турбулентное перемешивание, вызванное взаимодействием потока речной воды и мощных приливных течений. Здесь регистрируются минимальные вертикальные градиенты солености и условной плотности. Максимальные значения как вертикальных, так и горизонтальных градиентов на рассматриваемом разрезе зарегистрированы вблизи станций 1049, 1050 в средней части разреза. Вертикальные градиенты солености и условной плотности распределены здесь почти равномерно по всей 20-метровой толще вод и составляют примерно 1‰ и 0,8 ед. условной плотности на 1 м.

На рис. 34, в хорошо видно проявление сложных процессов перемешивания вод, характеризующееся чередованием слабо и сильно насыщенных кислородом вод. Удаляясь от берега, речные воды постепенно насыщаются кислородом до 100% на расстоянии 250 км от устья. В водах с соленостью около 15‰ наблюдается зона вод, перенасыщенных кислородом (до 110%), связанная с повышенной биопродуктивностью.

В водах эстуария Амазонки, удаленных от устья, горизонтальные градиенты солености незначительны, но в то же время резко возрастают вертикальные градиенты (рис. 35). Их максимальные значения для солености и условной плотности составляют 3‰ от 1 ед. условной плотности на 1 м.

Температура воды в р. Амазонке и прилегающих районах Атланти-

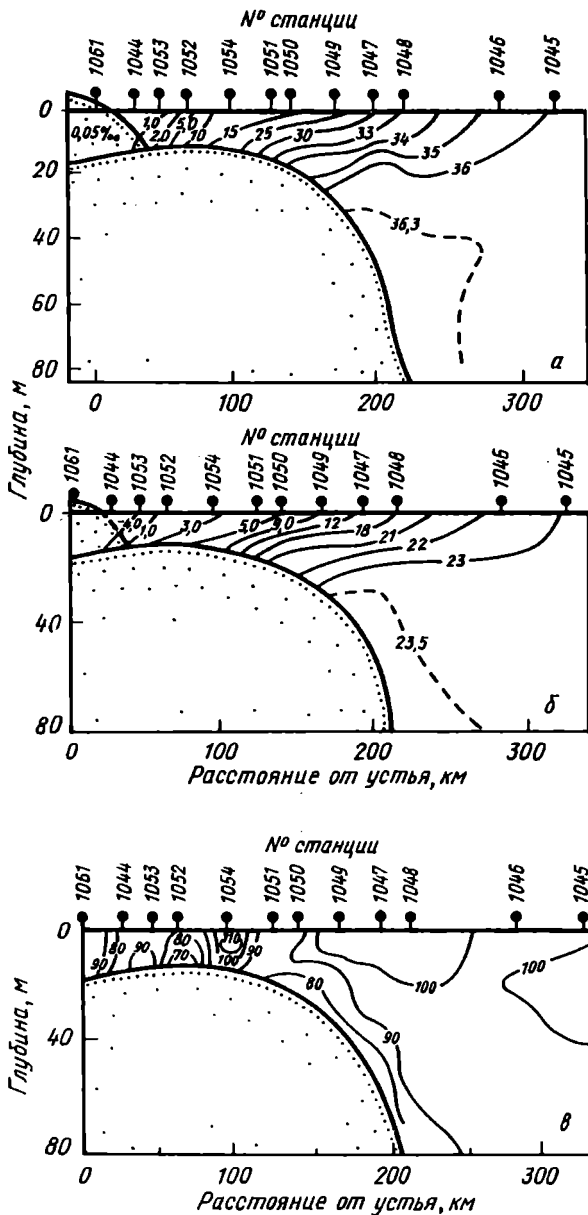


Рис. 34. Распределение солёности (в ‰) (а), условной плотности (б) и кислорода (в ‰) (в) на разрезе устье р. Амазонки—океан (см. рис. 31) (март—апрель 1983)

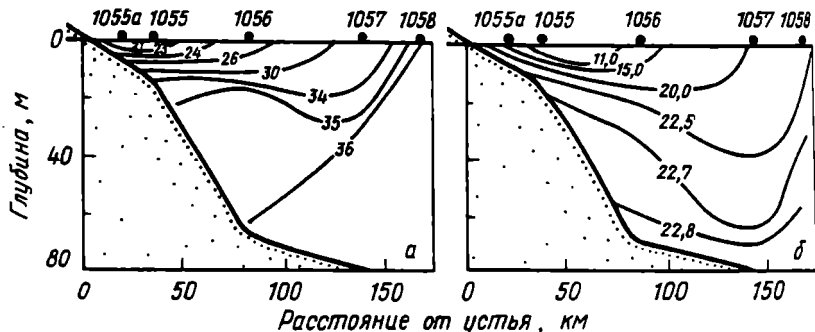


Рис. 35. Распределение солености (а) и условной плотности (б) на разрезе континент—океан в северо-западной части эстуария р. Амазонки (см. рис. 31) (март—апрель 1983)

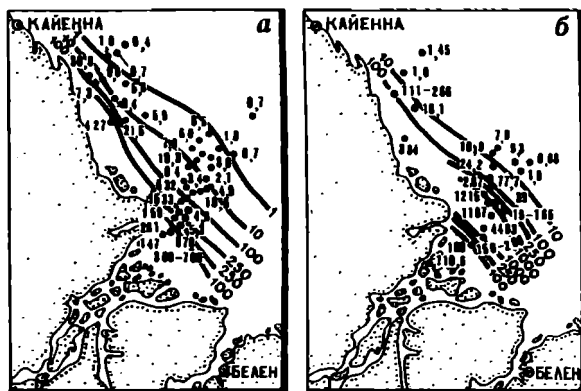


Рис. 36. Распределение взвеси (в мг/л) в поверхностных (а) и придонных водах (б) в период высокой воды в эстуарии р. Амазонки (Монин и др., 1986)

ческого океана составляет $29 \pm 1^\circ\text{C}$. Значения pH в устье Амазонки составляют 7,4 и меняются в пределах 7,4–8,2 во всей области смешения речных и морских вод.

Амазонка выносит в Атлантический океан ежегодно $1,2 \cdot 10^9$ т осадочного материала (Meade et al., 1985). Распределение взвеси в поверхностном слое вод эстуария Амазонки в период высокой воды показано на рис. 36. Для сезона низкой воды принципиальный характер распределения взвеси не меняется (Gibbs, 1973). Характерная черта распределения — вытянутость изолиний вдоль берега в северо-западном направлении аналогично изолиниям солености. В области внутреннего шельфа над приустьевым баром обращает на себя внимание зона повышенных концентраций взвеси со значениями на поверхности вод 200–400, а в придонном слое — 1500–4000 мг/л, что намного превышает концентрацию взвеси в устье р. Амазонки (110 мг/л). По оптическим характеристикам эти воды

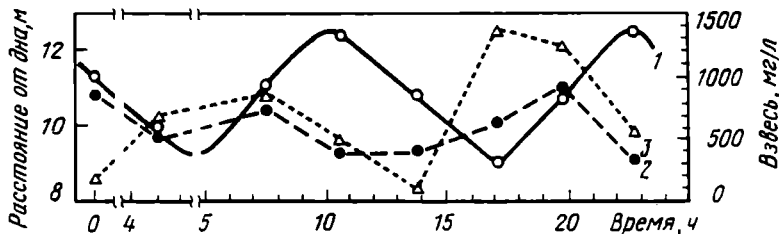


Рис. 37. Суточные изменения концентраций взвеси в эстуарии р. Амазонки (Гордеев и др., 1988)

1 — уровень воды океана; 2 — концентрация взвеси на поверхности; 3 — то же в 1 м от поверхности дна

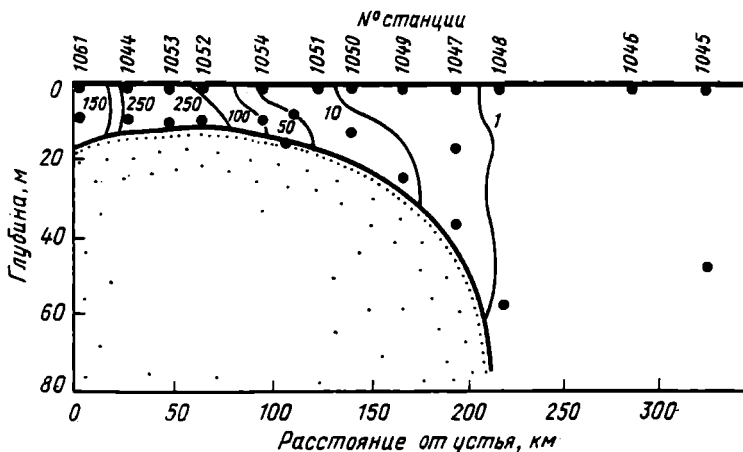


Рис. 38. Вертикальное распределение взвеси (в мг/л) на разрезе устье р. Амазонки—океан (март—апрель 1983)

можно характеризовать как исключительно мутные. Можно предполагать, что причина их возникновения — взмучивание донных осадков сильными турбулентными движениями при взаимодействии потока речной воды и мощных приливных течений.

Процессы взмучивания донных осадков четко прослеживаются на суточной станции № 1044, (см. рис. 31). На рис. 37 показаны изменения концентрации взвеси в поверхностном и придонном слоях вод в связи с изменением уровня в течение приливо-отливного цикла. Видно, что концентрация взвеси в зависимости от фазы прилива изменяется на поверхности более чем в 2 раза, а у дна — более чем на порядок.

По цвету в эстуарии р. Амазонки выделяют четыре типа вод (Монин, Копелевич, 1983): желто-коричневые, желтые, зеленые и голубые. Желто-коричневые воды находятся над внутренней частью приустьевых бара и отличаются максимальными значениями концентрации взвеси и оптических характеристик. Соленость этих вод не превышает 1‰. При пере-

Таблица 42

Гранулометрический состав речной и океанской взвеси в бассейне и эстуарии р. Амазонки (Монин и др., 1986)

Место отбора проб	№ станции	Содержание фракций (в мм), %				Гранулометрический тип по классификации Безрукова и Ли-сицына
		0,1	0,1-0,05	0,01	0,001	
р. Мадейра	1021	0,34	23,90	75,76	15,12	Пелитовый ил
	1022	0,15	25,00	74,85	14,98	То же
р. Шингу	1041-1	0,11	38,29	61,60	7,21	Алевритово-пелитовый ил
р. Амазонка, у Обидуса	1015	2,12	22,38	75,50	20,93	Пелитовый ил
р. Амазонка, ниже Сантарена	1040	0,35	30,90	68,75	8,61	Алевритово-пелитовый ил
Зона река-океан	1044-4	0,10	5,10	94,80	39,20	Пелитовый ил
	1061	1,75	17,38	80,97	13,95	То же

ходе к желтым водам соленость скачкообразно увеличивается до 5-6‰, значения оптических характеристик уменьшаются. Граница между желтыми и зелеными водами резкая, ее положение примерно соответствует окончанию приустьевого бара и началу заметного возрастания глубин. Следует отметить, что речь идет о среднем положении границ и зон, которое может меняться в зависимости от фазы прилива и смещаться на десятки километров. На границе между желтыми и зелеными водами происходит очередное скачкообразное изменение оптических характеристик в сторону их уменьшения. В зоне зеленых вод происходит дальнейшее уменьшение концентрации взвеси и оптических показателей (ослабления, рассеяния, поглощения). Переход от зеленых к голубым водам происходит плавно.

На рис. 38 показано вертикальное распределение взвеси на разрезе устье р. Амазонки-океан. Сравнивая эти данные с распределением солености (см. рис. 34), можно отметить, что концентрация взвеси на поверхности от значений 100-150 мг/л вблизи устья Амазонки возрастает до 300-700 мг/л в зоне сильного взмучивания донных осадков и затем падает до 5-10 мг/л в водах с соленостью около 10‰. При дальнейшем увеличении солености концентрация взвеси постепенно снижается до 1 мг/л и ниже. Из рис. 40 также видно, что придонный слой вод на разрезе устье р. Амазонки-океан гораздо более мутный, чем поверхностный, что связано как со взмучиванием поверхностного слоя донных осадков, так и с осадением взвеси из поверхностного слоя вод.

В значительной степени изменения концентрации взвеси в эстуарии р. Амазонки связаны с процессами механической и минералогической дифференциации взвешенного материала. Сравнение результатов анализов гранулометрического состава речной и океанской взвесей (табл. 42)

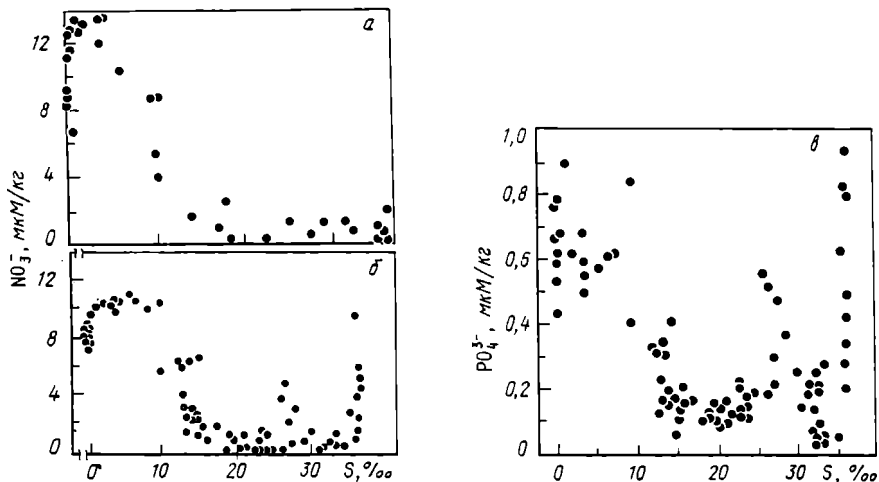


Рис. 39. Зависимость содержания нитратов (а, б) и фосфатов (в) от солености в эстуарии р. Амазонки по данным экспедиции ИО АН СССР в 1983 г. (а) и по данным Edmond et al., 1981 (б, в)

показывает, что взвесь Амазонки соответствует пелитовым и алевритово-пелитовым илам. В гранулометрическом спектре океанской взвеси повышенное содержание пелитовой фракции (менее 0,01 мм), больше, чем в речной взвеси субколлоидного вещества (частицы менее 0,001 мм), а алевритовых частиц меньше. Основную часть взвеси составляют глинистые минералы, среди которых преобладают каолинит, монтмориллонит, а тяжелых фракций (плотность более 2,9 г/см³) очень мало. В Амазонке они представлены амфибол-пироксен-эпидот-цирконовой ассоциацией, имеются также черные непрозрачные минералы. Во взвеси эстуария р. Амазонки резко снижается количество тяжелых металлов. Такие минералы, как циркон, эпидот, пироксены, роговая обманка, гранат, рутил, турмалин, были встречены в виде единичных зерен, а черные рудные минералы обнаружены в несколько большем количестве (Монин и др., 1986).

Для распределения нитратов в бассейне и эстуарии р. Амазонки характерны следующие особенности: значительные колебания в пресных водах, максимум при солености вод около 5‰, резкое падение концентраций в диапазоне солености 10–15‰ (в результате активного усвоения фитопланктоном) и сравнительно низкие и маломеняющиеся концентрации при солености от 15‰ и выше (рис. 39, а, б).

Поведение фосфатов в эстуарии р. Амазонки во многом похоже на поведение нитратов, но для них характерен большой разброс данных на графике зависимости фосфаты–соленость (рис. 39в), а также относительная обогащенность вод соленого клина фосфатами. Баланс между растворенным и взвешенным материалом показал, что почти весь фосфор, по-видимому, переходит в раствор в водах соленого клина или на

поверхности донных осадков (Edmond et al., 1981). Взвешенный фосфор обнаружен в повышенных концентрациях при солености около 10‰, причем обогащенность взвеси фосфором наибольшая в сравнении с другими макрокомпонентами (Sholkovitz, Price, 1980).

2.2.2. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПОВЕДЕНИЕ C^P И C^B В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОЛЕННОСТИ ВОД

Одной из задач наших исследований в эстуарии р. Амазонки и прилегающих районах Атлантического океана было установление закономерностей поведения POB и BOB в зависимости от солености вод. Как отмечалось, отклонения от простого разбавления речного OB океанскими водами могут быть вызваны как физико-химическими, так и биологическими процессами. Среди физико-химических процессов основную роль играет флокуляция POB , выносимых речным стоком, в присутствии солей морской воды, среди биологических – продуцирование OB фитопланктоном.

2.2.2.1. Результаты эксперимента по перемешиванию вод р. Амазонки

Для того чтобы оценить роль флокуляции в процессах преобразования OB в области смешения вод р. Амазонки и Атлантического океана, нами был выполнен эксперимент по перемешиванию речных и

Таблица 43

Органический углерод в пробах эксперимента по перемешиванию вод р. Амазонки и Атлантического океана (Артемьев, Лазарева, 1986)

Речная вода: океанская вода	S, %	C^P , мг/л	$C-C^P$, мг/л	C^{**} , мг/л	C^P/C , %
Речная вода	0,01	0,0	4,2	4,2	0,0
40:1	0,9	0,2	4,2	4,4	4,7
15:1	2,4	0,0	3,5	3,5	0,0
4:1	7,1	1,0	2,6	3,6	27,7
3:1	8,9	0,8	2,8	3,6	22,2
2:1	11,7	0,4	3,1	3,5	11,4
1,7:1	14,0	0,5	2,3	2,8	17,8
1:1	18,6	0,3	2,2	2,5	12,0
1:3	27,5	0,3	2,2	2,5	12,0
Океанская вода	36,4	0,0	1,2	1,2	
Среднее		0,3	2,8	3,2	10,8

* C^P – органический углерод во флокулах; ** C – органический углерод в перемешанной воде.

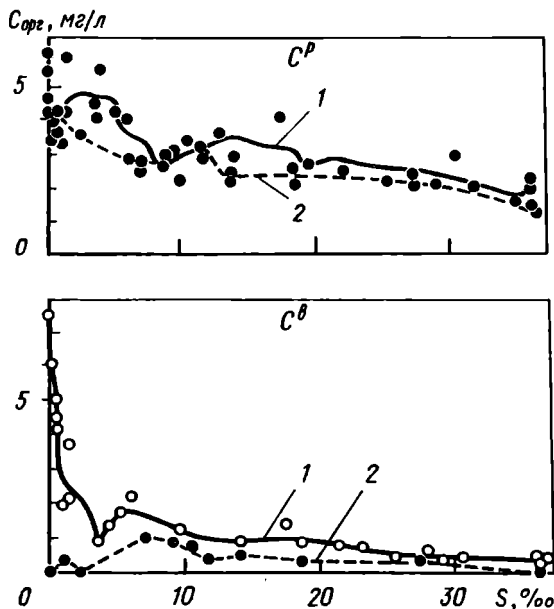


Рис. 40. Зависимость концентраций C^P и C^B от солености в эстуарии р. Амазонки (Артемьев, Шапиро, 1987)

1 — натурные измерения; 2 — экспериментальные данные

океанских вод и сравнительный анализ полученных данных с результатами натуральных наблюдений. Эксперимент был проведен в период экспедиции 9-го рейсе НИС "Профессор Штокман" по методике (Sholkovitz, 1976). Параллельно были выполнены и натурные наблюдения.

Результаты эксперимента показали, что процесс образования органических флюкул идет на всех стадиях перемешивания вод, от слабосоленых (менее 1‰) до практически океанских (около 30‰). Как видно из рис. 40 и табл. 43, наиболее интенсивно процесс образования флюкул протекает в интервале солености 5–10‰. Содержание органического углерода во флюкулах ($C^Ф$) меняется от 0,0 до 1,0 мг/л и достигает максимума при солености 7,1‰, составляя 27,7% от содержания углерода в пробе перемешанной воды.

Образующиеся в результате искусственного перемешивания речных и океанских вод органические флюкулы составляют 0,0–27,7%, в среднем 10,8% от общего содержания органического углерода в пробе. Так как данные эксперимента удовлетворительно коррелируют с результатами натуральных наблюдений (коэффициент корреляции 0,7–0,8), можно утверждать, что процесс образования флюкул имеет место не только при искусственном перемешивании пресных и соленых вод, но и в натуральных условиях.

Наши экспериментальные данные по перемешиванию вод р. Амазонки и Атлантического океана хорошо согласуются с результатами экспери-

Таблица 44

Изменения концентраций растворенного органического углерода (C^P) - "устойчивого" C^P ($C^P_{уст}$), "лабильного" C^P ($C^P_{л}$) и углерода гуминовых кислот ($C_{ГК}$) при смешении вод р. Вислы и Балтийского моря (Pempkowiak, 1985)

Объект исследования	S, %	C^P		$C^P_{уст}$		$C^P_{л}$		$C_{ГК}$	
		мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
Речная вода	-	8,6	100	6,1	100	2,5	100	3,8	100
Речная вода	3	-	-	-	-	2,6	104	3,5	92
+									
морская вода	5	7,4	86	5,0	82	2,4	96	3,0	80
	7	-	-	-	-	2,3	91	2,5	66
	9	6,6	77	4,2	70	2,2	88	2,3	60

мента по смешению речных вод Вислы и Балтийского моря (табл. 44), где также показано, что более 20% C^P при смешении речных и морских вод превращается в C^B (в основном ГВ). Лабильное ОВ и устойчивое к распаду и минерализации "негуминовое" ОВ флокулируют в незначительном количестве, соответственно 12 и 7% (Pempkowiak, 1985).

2.2.2.2. Особенности поведения C^P и C^B в природных условиях. "Потери" речного ОВ в эстуарии

Для достоверной оценки характера поведения C^P и C^B при смешении речных и морских вод ("консервативный", "неконсервативный") полученные в природных наблюдениях данные подвергали сглаживанию методом скользящего среднего по трем и пяти точкам (Артемьев, Шапиро, 1987). Из рис. 42 видно, что результирующая кривая распределения C^P в изученных водах в зависимости от солёности не соответствует линии простого разбавления, уравнение которой, полученное методом наименьших квадратов, имеет вид $C^P = 4,46 - 0,078S$.

Для доказательства существенности отклонений была проведена статистическая оценка нуль-гипотезы о том, что натурные данные укладываются на прямую простого разбавления. Расчеты, выполненные по методике (Львовский, 1982), показали, что гипотезу о простом разбавлении можно отклонить с 95%-ной доверительной вероятностью.

Таким образом, не подтверждаются представления о консервативном поведении РОВ в областях смешения речных и морских вод (Sholkovitz, 1978; Laane, 1982, 1984; Fox, 1983; Mantoura, 1986; Mantoura, Woodward, 1983; Michaels et al., 1986). К тому же анализ проведенных в названных работах фактических данных не позволяет полностью согласиться с выводами авторов по целому ряду причин (неравномерной изученности разрезов река-море, отсутствия параллельных с C^P определений C^B , недостаточного для надежной интерпретации полученных данных количества отобранных проб воды на разрезах и др.). Как показывают наши исследования, а также данные ряда зарубежных исследователей, консер-

Таблица 45

Интегральные потери растворенного и взвешенного органического углерода в области смешения вод р. Амазонки и океана в зависимости от солености вод

Зона	S, ‰	"Потери", % от речного РОВ	Зона	S, ‰	"Потери", % от речного ВОВ
I	0,05	8	I	0,05	10
	0,12	1		0,12	0
	0,37	18		0,35	17
	0,62	25		0,52	31
	0,90	21		0,70	46
II	1,38	10	II	0,93	54
	2,18	4		1,39	61
	2,92	0		2,18	68
	3,77	0		2,92	71
III	4,48	2	III	3,77	78
	5,11	5		4,48	77
	6,05	16		5,47	73
	7,38	27		7,09	73
	8,58	36		8,99	75
IV	10,04	34	IV	11,59	79
	11,04	30		14,14	79
	12,88	21		V	16,60
14,88	12	19,03	75		
V	16,68	16	21,10		78
	18,50	18	23,34	82	
	20,17	23	25,51	83	
	21,74	21			
	23,68	23			
	25,59	25			

вативное поведение РОВ в эстуариях может иметь место, но это, скорее, исключение, чем правило.

Содержание C^P и C^B по мере удаления от устья р. Амазонки в океан в целом уменьшается, в среднем соответственно от 5,0 до 2,0 и от 6,7 до 0,4 мг/л (см. рис. 40). В начальной стадии перемешивания вод (в интервале солености от не менее 1 до 12‰) имеет место чередование повышенных и пониженных концентраций C^P и C^B . При этом, как правило, увеличение концентрации C^P сопровождается уменьшением C^B , и наоборот. Чтобы количественно оценить наблюдаемые флуктуации в поведении ОВ на разных этапах перемешивания вод и выяснить их природу, были выполнены расчеты "потерь" и "новообразований"¹ РОВ и ВОВ в натуральных условиях и проведено сопоставление полученных данных с результатами лабораторного эксперимента.

¹ Условные термины, фактически означающие переход ОВ из одной формы в другую под влиянием физических, химических и биологических процессов (В.А.)

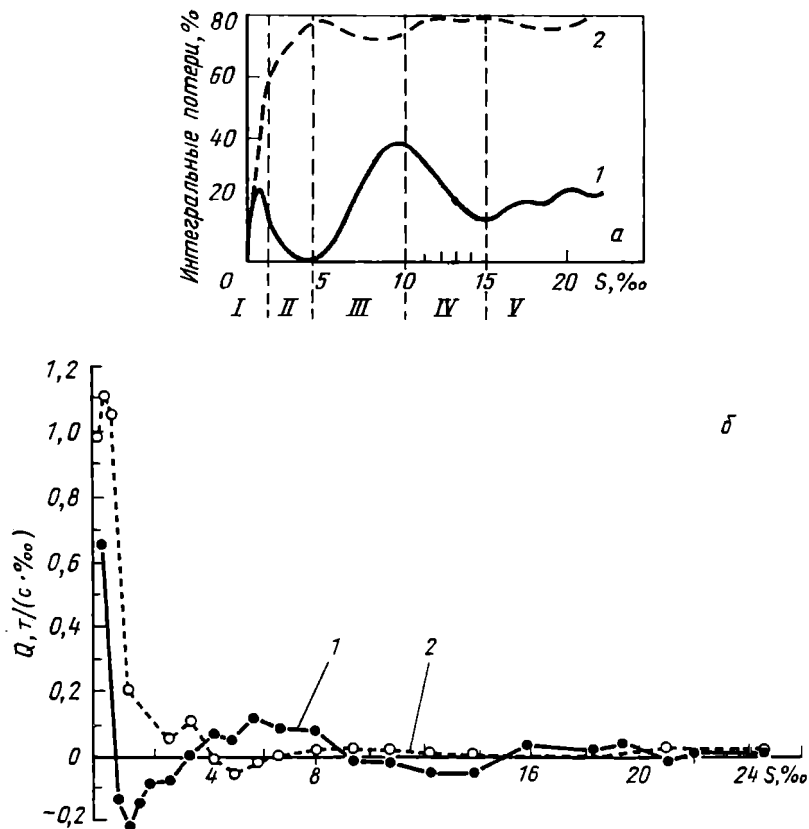


Рис. 41. Интегральные "потери" (а) и интенсивность дифференциальных "потерь" Q (б) речного РОВ (1) и ВОВ (2) в процессе перемешивания вод р. Амазонки и океана (Артемьев, Шапиро, 1987)

I-V — см. текст

Имеющиеся на сегодняшний день единичные сведения о подсчетах "потерь" растворенных веществ, выносимых речным стоком в океан, основаны на одномерной модели (Boyle et al., 1974; Officer, 1979), пригодной для эстуария, в котором диффузионный поток вещества считается направленным вдоль по осевому течению. Для исследуемых вод эстуария р. Амазонки такая модель вряд ли может быть применима, так как Гвианское течение приводит к "вытягиванию" факела перемешанных вод вдоль берега (Gibbs, 1970), а значит, и интенсивность поперечной диффузии оказывается значительно более продольной.

Нами предложена стационарная квазиодномерная модель, учитывающая, наряду с адвективными, потоки, обусловленные поперечной к течению турбулентной диффузией (Артемьев, Шапиро, 1987).

Интегральные "потери" речного РОВ и ВОВ в зависимости от солёности показаны в табл. 45 и на рис. 44, а. На рис. 41, б показаны "дифференци-

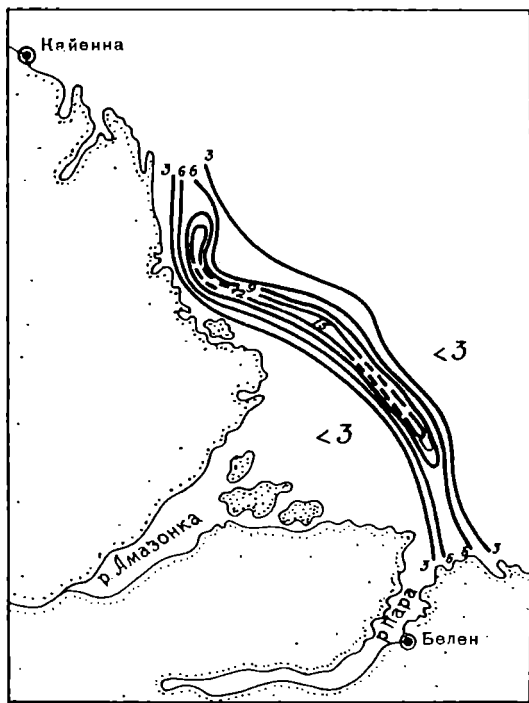


Рис. 42. Распределение хлорофилла (в мг/м^3) на поверхности вод эстуария р. Амазонки в сезон высокой воды (Монин и др., 1986)

альные потери" ОВ. Как видно, и для РОВ, и для ВОВ "потери" (положительные значения Q) чередуются с "новообразованием" ОВ.

В зависимости от направленности этих процессов в области смешения вод р. Амазонки и океана можно выделить 5 зон. В первой зоне в водах с соленостью 0,01–1‰ имеют место "потери" как РОВ, так и ВОВ (в результате перехода во взвешенную форму в процессе флокуляции, осаждения на дне и т.д.), достигающие соответственно 25% (1-й максимум "потерь" РОВ) и 54% от исходного речного ОВ¹. Во второй зоне, в водах с соленостью 1–4‰, наблюдается "новообразование" РОВ ("потери" убывают до нуля), хотя при этом "потери" ВОВ продолжают возрастать, до 78% в водах с соленостью около 4‰. Основным источником РОВ в этой зоне является, по-видимому, ОВ, поступившее из взвеси в процессе десорбции. Дополнительным источником ОВ, как РОВ, так и ВОВ, в исследованных нами водах, могла быть первичная продукция фитопланктона. Однако, как показали оптические исследования, проводившиеся в нашей экспедиции (Монин, Копелевич, 1983), благоприятные условия для развития фитопланктона в эстуарии Амазонки создаются в прозрачных

¹Здесь и ниже в процентах указана величина относительных "потерь", рассчитанных по (Boyle et al., 1974).

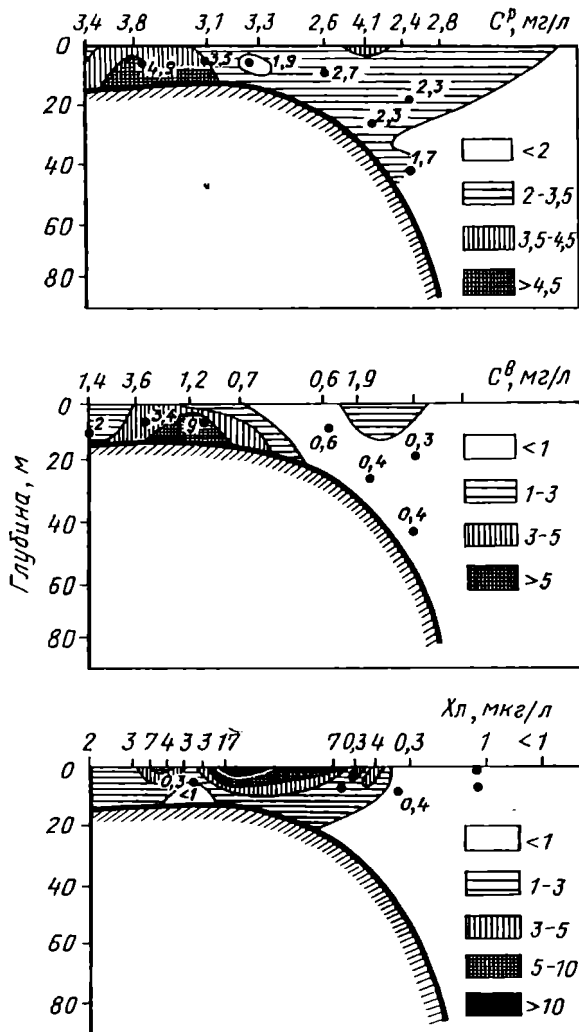


Рис. 43. Вертикальное распределение C^P , C^B и хлорофилла (Хл) на разрезе устья р. Амазонки—океан (Монин и др., 1986)

(“зеленых”) водах, с соленостью более 15‰, где обнаружен максимум поглощения хлорофилла “а” (рис. 42, 43).

В третьей зоне, в водах с соленостью от 4 до 10‰, вновь возрастают “потери” РОВ (до 36%), но в то же время уменьшаются “потери” ВОВ. Как показывает сопоставление данных натуральных наблюдений и эксперимента, одним из источников ВОВ в данном случае является флокуляция РОВ. Как видно из табл. 43 и рис. 40, процесс образования органических флокул идет на всех стадиях перемешивания, от слабосоленых до океанских вод, но наиболее интенсивно — в водах с соленостью 7–9‰. Так как

данные эксперимента удовлетворительно коррелируют с результатами натуральных наблюдений, можно утверждать, что процесс образования флокул имеет место не только при искусственном перемешивании пресных и соленых вод, но и в натуральных условиях. Взвешенные органические частицы, образованные в результате флокуляции, могут составлять до 60% ВОВ. Как видно из рис. 41, "потери" РОВ в третьей зоне не полностью компенсируются новообразованием ВОВ. По-видимому, часть образовавшихся в результате флокуляции взвешенных частиц опустилась на дно и захоронилась в донных осадках.

В четвертой зоне, в водах с соленостью 10–15%, снова наблюдаются возрастание РОВ и убыль ВОВ, как, вероятно, результат процессов десорбции. И, наконец, в пятой зоне (соленость вод более 15‰) процессы трансформации ОВ практически полностью нивелируются.

Расчеты потерь речного ОВ в области смешения вод р. Амазонки и Атлантического океана показывают, что в океан в итоге поступает 75% речного РОВ и 20% речного ВОВ.

2.2.2.3. Первичная продукция

Биологическая продуктивность вод, как известно, определяется главным образом двумя факторами: поступлением солнечной радиации, необходимой для осуществления процесса фотосинтеза, и наличием в фотическом слое биогенных элементов (питательных веществ). Количество солнечной энергии, поступающей на поверхность воды в тропическом поясе, достаточно велико, однако проникновение этой энергии в водную толщу зависит от качества и количества содержащихся в ней веществ, определяющих, в свою очередь, гидрооптические характеристики (Копелевич, 1983).

Как отмечалось выше, желто-коричневые и желтые воды эстуария р. Амазонки (до солености 12‰) характеризуются повышенной мутностью из-за обильного поступления речной взвеси и интенсивного взмучивания поверхностного слоя донных осадков сильными турбулентными движениями воды. В зоне зеленых вод, удаленных от устья реки более чем на 100 км, значительно уменьшается концентрация взвеси, увеличивается прозрачность воды, что создает благоприятные условия для развития фитопланктона. Существование в эстуарии р. Амазонки вод с повышенной продуктивностью фитопланктона, но значительно удаленных от устья реки, отмечалось в литературе и ранее (Edmond et al., 1981). По данным французской экспедиции на судне "Калипсо" (май 1983 г.), наиболее высокая концентрация хлорофилла (более 20 мг/м³) отмечена в прозрачных (зеленых) водах эстуария с соленостью 10–12‰ (см. рис. 44), когда значения показателя вертикального ослабления света резко уменьшаются и вода становится доступной для проникновения солнечного света. Интенсивное цветение водорослей в эстуарии р. Амазонки при солености около 10‰ отмечено и в работе (Cai et al., 1988). Наличие фитопланктона в этих же водах обнаружено и по спектрам поглощения света, появлению максимума поглощения хлорофилла "а" при 675–678 нм (Монин, Копелевич, 1983). По-видимому, с

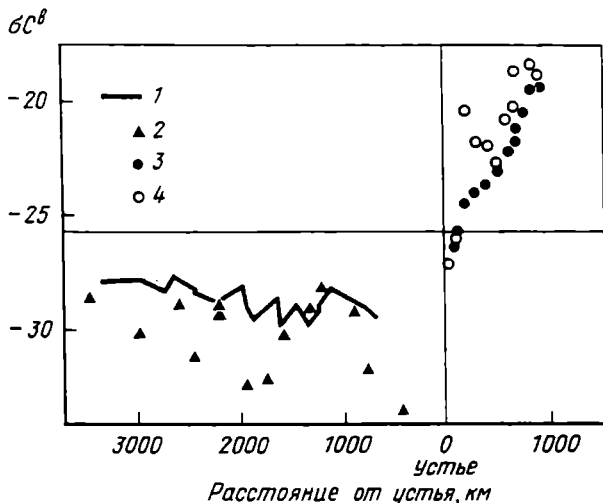


Рис. 44. Изменение $\delta^{13}C$ в водах бассейна р. Амазонки и ее эстуария (Cai et al., 1988)

1 — р. Амазонка; 2 — притоки; 3 — дно; 4 — поверхность

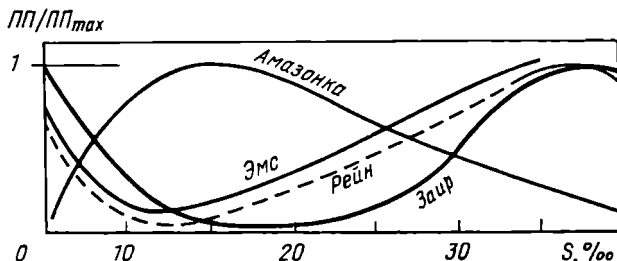


Рис. 45. Зависимость отношения PP/PP_{max} от солености в эстуариях (Eisma, 1988; Cadee, 1982)

развитием фитопланктона в зеленых водах эстуария р. Амазонки связано и повышенное содержание в них C^P (см. рис. 40).

Таким образом, благоприятные условия для развития фитопланктона в эстуарии одной из крупнейших рек мира Амазонки возможны лишь на значительном удалении от устья реки. Вблизи устья, в условиях быстрого и сильного перемешивания вод, планктонные сообщества к тому же не имеют достаточно времени для роста и поэтому вынуждены размножаться вдали от устья реки, где перемешивание вод ослабевает (Eisma, 1988). На рис. 44 показано изменение $\delta^{13}C$ для C^P от главного русла и притоков р. Амазонки, где эти значения в среднем составляют $-29,3\%$, до эстуария р. Амазонки, где значения $\delta^{13}C$ возрастают до -18% , характерных для морского планктона. Воды эстуария, наиболее благоприятные для развития фитопланктонных организмов, могут

располагаться на различном удалении от устья реки. При этом определяющим фактором является прозрачность вод, их доступность для прохождения солнечного света, а не наличие повышенных концентраций биогенных элементов (Eisma, 1988). Как видно из рис. 45, повышенные величины ПП могут встречаться как в средней части эстуария (р. Амазонка), так и на его периферии (р. Заир) и за его пределами (р. Эмс, р. Рейн).

Результаты эксперимента по перемешиванию вод р. Амазонки и океана, данные натурных наблюдений в эстуарии р. Амазонки показали, что процесс преобразования РОВ в ВОВ в результате флокуляции идет на всех стадиях перемешивания вод, но наиболее активно – в водах с соленостью 5–10%.

Расчеты показали, что поведение C^p в изученных водах в зависимости от солености не соответствует линии простого разбавления, а имеет "неконсервативный" характер в результате его перехода во взвешенную форму и обратно в растворенную на разных стадиях перемешивания речных и океанских вод под влиянием физико-химических процессов (флокуляция, адсорбция–десорбция).

С помощью разработанной модели дана оценка "потерь" речного ОВ при смешении речных и океанских вод: для РОВ – 25%, для ВОВ – 80%.

Сравнительное рассмотрение факторов, определяющих поведение ОВ в эстуарии р. Амазонки, показало, что физико-химические процессы (флокуляция, адсорбция–десорбция) в первую очередь ответственны за изменение в соотношении РОВ и ВОВ на начальных этапах перемешивания вод в водах с соленостью до 10‰. Влияние же биологических процессов, главным образом первичного продуцирования ОВ организмами фитопланктона, на изменение концентраций и трансформацию ОВ в эстуарии р. Амазонки активно проявляется лишь на значительном удалении от устья реки, в прозрачных, доступных для проникновения света водах.

В области смешения вод р. Амазонки и океана выделены зоны, соответствующие разным стадиям перемешивания вод и характеризующиеся различной интенсивностью и направленностью процессов трансформации форм (растворенная, взвешенная) и состава ОВ.

2.3. Поведение взвешенного органического углерода, микроэлементов и величины первичной продукции на разных этапах перемешивания вод (Темрюкский залив)

2.3.1. БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ПЕРВИЧНАЯ ПРОДУКЦИЯ. ВЗВЕСЬ

В период наших исследований в Темрюкском заливе, в области смешения вод р. Кубани и морских вод (Артемьев и др., 1982), наблюдалась отчетливая смена на поверхности изучаемой акватории пресных (менее 1‰), перемешанных (1–11‰) и соленых вод (более 11‰) (рис. 46). Такое распределение солености в поверхностных водах изученного региона наблюдают при южных и юго-восточных ветрах (рис. 47). Воды р. Кубани при этом вклиниваются в сторону залива на 1–2 км (рис. 46, 47).

Для распределения нитратов и фосфатов в области смешения вод р. Кубани и Темрюкского залива в зависимости от солености характерно снижение их содержания по мере перехода от речных к морским водам (от 50 до 5 мкг/л). Повышенные концентрации питательных солей в устье

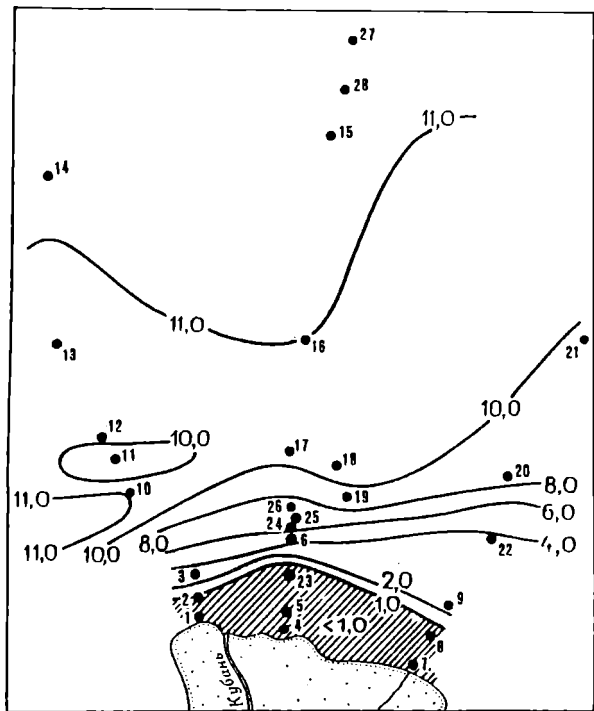


Рис. 46. Местоположение станций отбора проб и соленость (в ‰) в области смешения вод р. Кубань–море (апрель–май 1979 г.) (Артемьев и др., 1982)

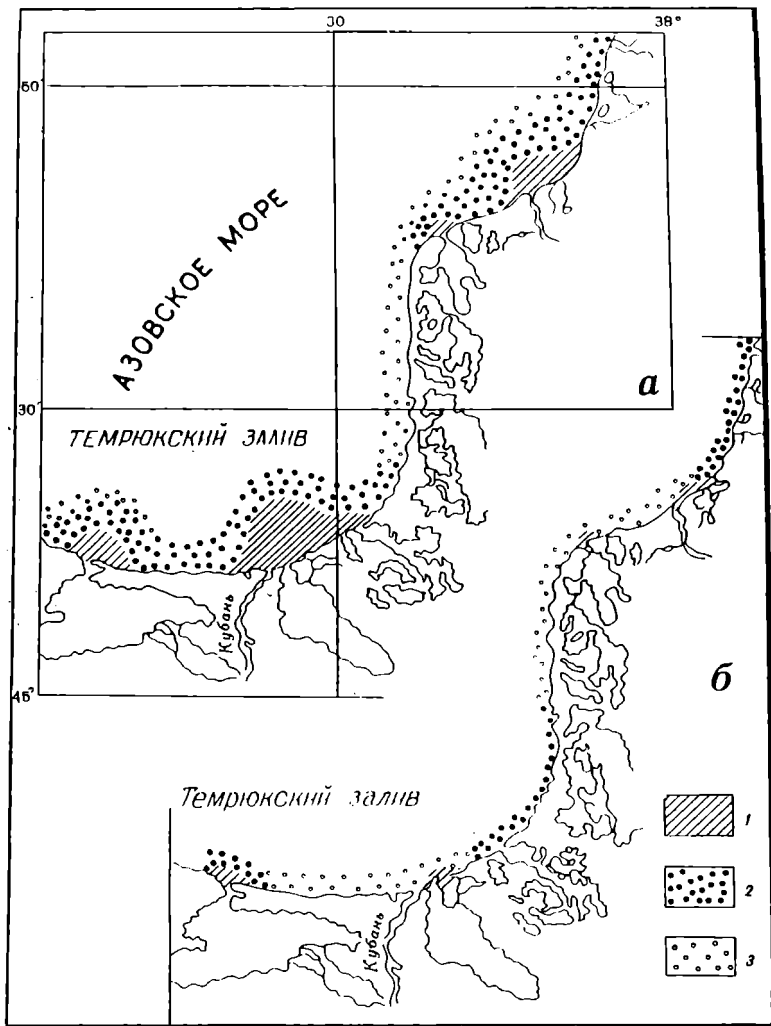


Рис. 47. Распределение речной и морской воды в системе устья р. Кубань—море при юго-восточном (а) и северо-западном (б) ветрах

1 — речная вода; 2 — смесь речной и морской воды; 3 — морская вода

р. Кубани могли бы стимулировать активное продуцирование ОВ организмами фитопланктона, как это наблюдалось, например, в Таганрогском заливе (см. следующий раздел). Однако жизнедеятельности фитопланктона в Темрюкском заливе на ранних стадиях перемешивания речных и морских вод, как и в эстуарии р. Амазонки, препятствует повышенная мутность вод (рис. 48, а, б). Вследствие этого величина ПП не достигает здесь высоких значений, а возрастает до максимальных величин в середине области смешения речных и морских вод при солёности вод

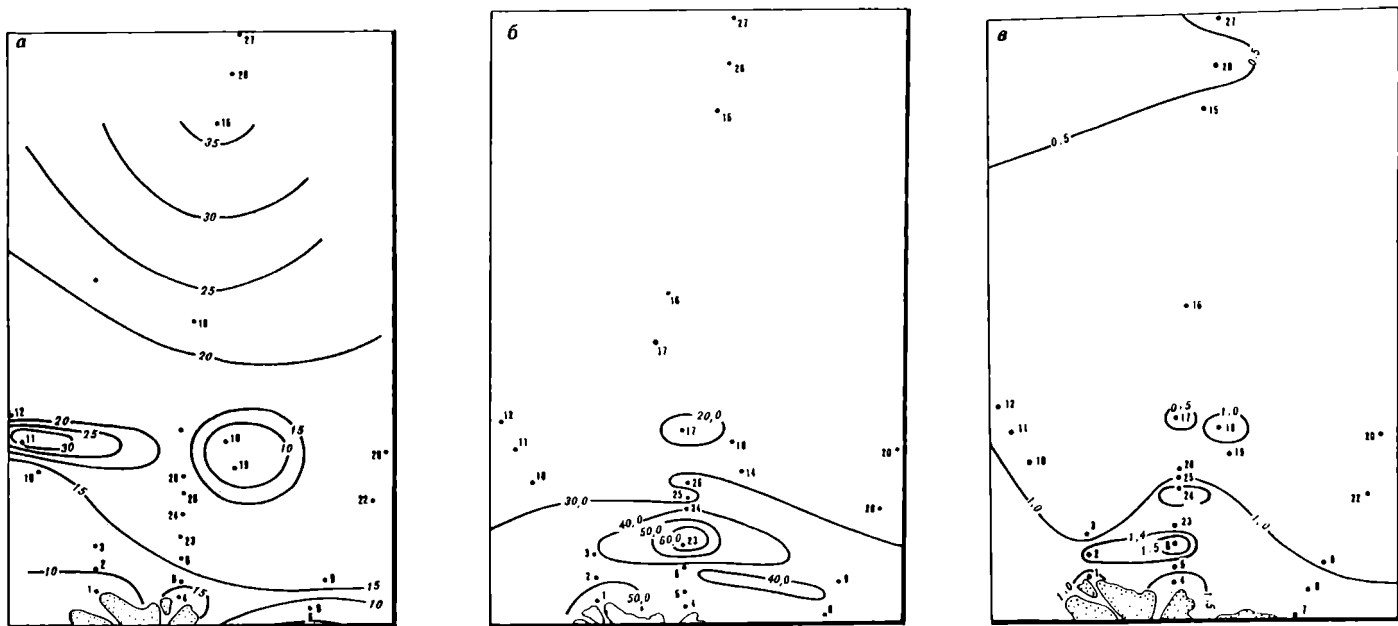


Рис. 48. Распределение ПП фитопланктона (в мкг С/ (л·сут) — а), взвеси (в мг/л — б) и C^B (в мг/л — в) в области смешения вод р. Кубань—море (апрель—май 1979 г.)

Таблица 46

Осаждение фракций терригенного материала (в млн т) в дельте и на взморье р. Кубани (Хрусталеv, 1989)

Фракция, мм	Поступление взвешенного и влекомого материала (1936–1972 гг.)	Осаждение терригенного материала		Вынос в море
		в дельте	на взморье	
< 0,01	3,95	1,23	0,71	2,01
0,01–0,05	1,68	0,50	0,59	0,59
0,05–0,25	0,91	0,22	0,69	0,00
> 0,25	0,19	0,08	0,11	0,00
Всего	6,73	2,03	2,10	2,60

около 7%. Концентрация взвеси в этих водах существенно (в 3 раза) снижается по сравнению с приустьевым районом, и воды становятся более прозрачными и доступными для проникновения солнечного света.

Мористее величина ПП заметно снижается, что может быть вызвано дефицитом питательных солей, но на границе с морскими водами величина ПП вновь резко возрастает. Увеличение ПП фитопланктона на границе речных и морских вод связано с массовым развитием фитопланктона, наблюдающимся в районе гидрофронтв. В этих же "пограничных" водах обнаруживают и увеличение "продуктивности" бактерий (Иванов, 1967).

Содержание взвеси в исследованных водах меняется от 11 до 66 мг/л и в среднем составляет 27 мг/л, уменьшаясь в направлении устья реки-море. Ведущий фактор седиментации терригенного материала на предустьевом взморье р. Кубани – ветровой режим. От интенсивности и направления ветра зависят количество и ареал распространения взвешенного материала реки (см. рис. 48, в). Значительная часть взвеси (около 60%) осаждается в устьевой области р. Кубани (табл. 46), при этом 10–20% терригенного пелитового материала осаждается в результате коагуляции (Симонов, 1969).

2.3.2. ВЗАИМОСВЯЗ S^B – МИКРОЭЛЕМЕНТЫ – ПЕРВИЧНАЯ ПРОДУКЦИЯ

Содержание S^B в области смешения вод р. Кубани и Темрюкского залива меняется от 0,23 до 1,62 мг/л и в среднем составляет 0,74 мг/л. В составе взвеси на долю ВОВ приходится 1,6–10,7%, в среднем 4,9%, т.е. взвесь в основном представлена минеральными компонентами. Распределение S^B в зависимости от солености характеризуется тремя максимумами: приустьевым, в центральной части области смешения речных и морских вод и на границе с морскими водами. Как видно из рис. 48, а, в, распределение S^B и ПП носит тождественный характер, что свидетель-

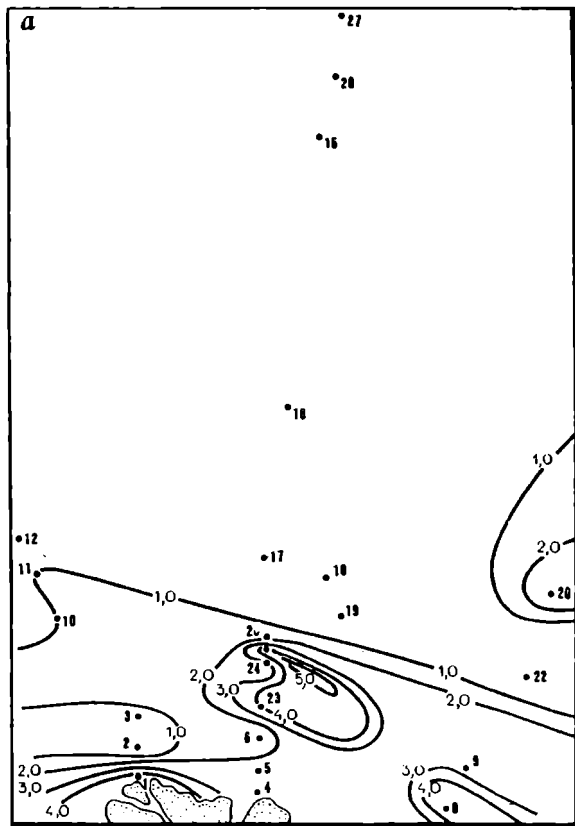
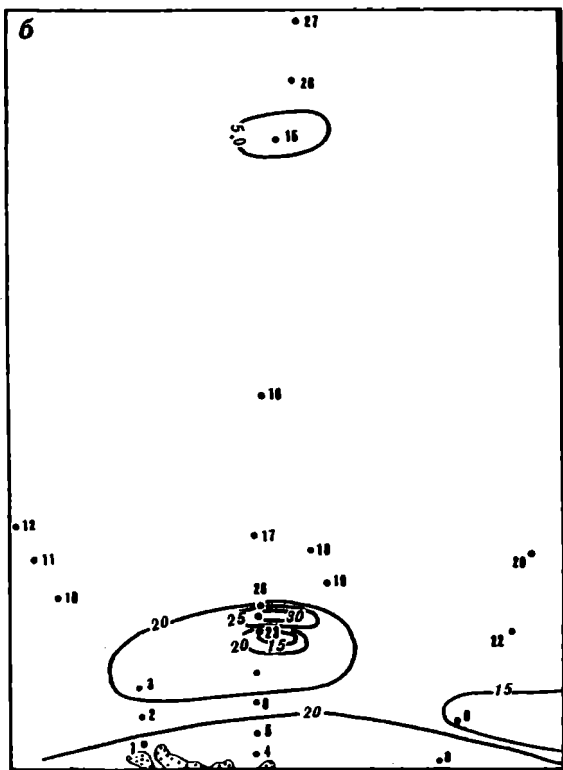


Рис. 49. Распределение меди (а) и никеля (б) во взвеси (в мкг/л) области смешения вод р. Кубань—море в мае 1979 г.

ствует об определяющем вкладе фитопланктона в поставку ВОВ в исследованные воды.

Одна из важных проблем биогеохимии эстуариев, разработке которой в последние годы уделяется большое внимание, — поведение и взаимодействие ОБ и микроэлементов в системе река—море. Есть довольно много доказательств осаждения растворенных и коллоидных микроэлементов во время перемешивания вод в эстуариях как при низких соленостях, так и при солености около 20‰ (Гордеев, 1983; Аникиев, 1987; Аникиев и др., 1985). Преимущественный механизм перехода ОБ и микроэлементов из растворенного во взвешенное состояние — образование флюкул "оксид железа—ОБ" и связи с такими агрегатами других микроэлементов (Boyle et al., 1977; Bewers, Yeats, 1981). В ряде работ установлено сходство в поведении металлов и ОБ, особенно ГВ, в областях смешения речных и морских вод, показано, что имеет место флокуляция металлов и ГВ (Boyle et al., 1977; Eckert, Sholkovitz, 1976; Sholkovitz, 1976, 1978; Sholkovitz et al., 1977, 1978).



Значительная часть микроэлементов в речных и морских водах сорбируется органическими взвесьями и переносится в составе взвешенного вещества (Лисицын, Гордеев, 1974; Turekian, 1971; Wallace et al., 1977). Экспериментально показано, что взвешенные органические частицы способны эффективно адсорбировать ионы металлов из морской воды. Образующийся адсорбционный комплекс микроэлементы-ОВ реакционноспособен и может активно включаться в дальнейшие химические трансформации в ходе седиментации.

Несмотря на то что вопросы взаимодействия ОВ и микроэлементов при смешении речных и морских вод рассмотрены в ряде работ (например, Martin et al., 1971; Sholkovitz et al., 1978; Montgomery, Santjago, 1978; Gordeev et al., 1985), их поведение в природных условиях остается мало исследованным. С этой целью нами были изучены особенности поведения ОВ и микроэлементов в областях смешения речных и морских вод в Темрюкском заливе (Артемьев и др., 1982) и южной части Рижского залива (Артемьев, Горшков, 1982; Демина, Артемьев, 1984).

Изучение микроэлементов во взвеси на разрезе устье р. Кубань-Темрюкский залив показало, что их концентрация, так же как C^B и ПП, уменьшается в направлении река-море. Однако на фоне общей тенденции

к снижению содержания микроэлементов выделяется отчетливый максимум концентраций меди, никеля и кадмия в центральной части области смешения вод при солености 5,5–7,0‰, т.е. там, где обнаружены повышенные величины III и C^B (рис. 49).

Если предположить, что обогащение взвеси названными микроэлементами связано только с деятельностью первичных продуцентов, концентрирующих микроэлементы в своих тканях в процессе развития, то следовало бы ожидать увеличения концентраций взвешенных микроэлементов и на границе области смешения вод с морскими водами. Именно здесь отмечен максимум (третий) величины III .

Однако содержание микроэлементов закономерно снижается в направлении к морю после максимума их концентраций в центральной части области смешения вод. Таким образом, не только (или не столько) остатки тканей отмирающих или отмерших организмов фитопланктона являются причиной повышенных концентраций микроэлементов во взвеси центральной части области смешения вод. Поскольку отмеченный максимум содержания микроэлементов во взвеси находится за несколько километров от устья реки, где их концентрация ниже, то речной сток также не может быть причиной экстремума.

Как неоднократно отмечалось ранее (Sholkovitz et al., 1977, 1978; Демкина и др., 1978), при смешении речных и морских вод происходит удаление микроэлементов из растворенного во взвешенное состояние в результате флокуляции коллоидных частиц. В данном случае в области смешения вод р. Кубани и Азовского моря экстремальные концентрации микроэлементов также вызваны, в первую очередь, флокуляцией. Вклад III фитопланктона в поставку микроэлементов во взвесь области смешения вод тоже имеет место, хотя и играет второстепенную роль в исследованных водах.

Суммируя сказанное выше по области смешения вод р. Кубани и моря, можно отметить следующее.

1. По мере увеличения солености вод происходит постепенное уменьшение содержания фосфатов и нитратов соответственно от 50 и 25 мкг/л в районе устья р. Кубани до 20 и 5 мкг/л в морских водах.

2. Распределение первичной продукции фитопланктона в области смешения речных и морских вод характеризуется наличием 2-х максимумов: в центральной части области смешения речных и морских вод (воды с соленостью 5–6‰) и на границе с морскими водами, в районе "гидрофронта" (воды с соленостью около 11‰).

3. В направлении река–море содержание C^B и взвешенных микроэлементов (меди, никеля) уменьшается, но характеризуется наличием ряда максимумов и минимумов, связанных с физико-химическими (флокуляция, адсорция–десорбция) и биологическими процессами (первичное продуцирование ОВ фитопланктоном). Резкое увеличение содержания C^B и микроэлементов в центральной части области смешения вод вызвано имеющей здесь место активизацией деятельности первичных

продуцентов, а также флокуляцией РОВ и связанных с ним микроэлементов.

4. Поведение ВОВ и микроэлементов взвеси (медь, никель) в зависимости от солености в изученных водах имеет сходный характер, что свидетельствует об их миграции в форме комплексов ОВ–металл.

2.4. Растворенный и взвешенный органический углерод и первичная продукция в нестратифицированном эстуарии (Таганрогский залив)

2.4.1. БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ПЕРВИЧНАЯ ПРОДУКЦИЯ. ВЗВЕСЬ

В октябре 1980 г. нами были выполнены биогеохимические исследования на разрезе устье р. Дон–Таганрогский залив (рис. 50, 51). Одной из характерных особенностей вод в изученном регионе было отсутствие какой-либо стратификации на всем протяжении разреза река–море (рис. 51). Хорошее перемешивание всей водной толщи обусловило практически тождественное распределение в поверхностных и придонных водах большинства из рассматриваемых компонентов.

Величина рН в направлении устье реки–море увеличивается с 7,9 до 8,2. Распределение кислорода и биогенных элементов (фосфора, азота, кремния) отличается особенностями, характерными для устьевоего взморья, Дона и Таганрогского залива (Симонов, 1969): снижением концентрации по мере перехода от пресных к соленым водам, наиболее резким в

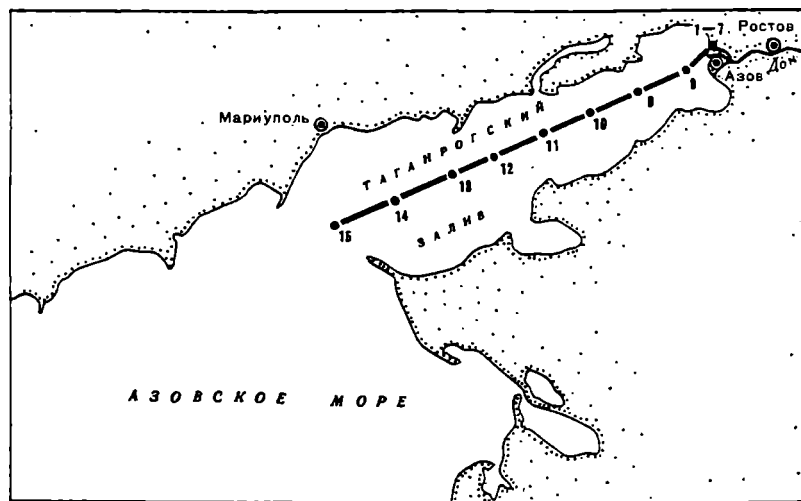
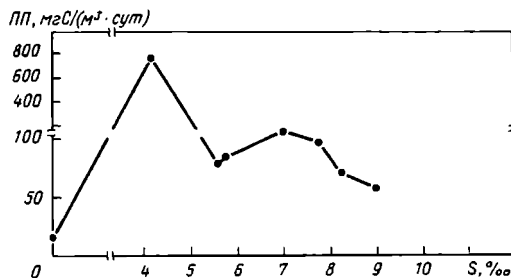
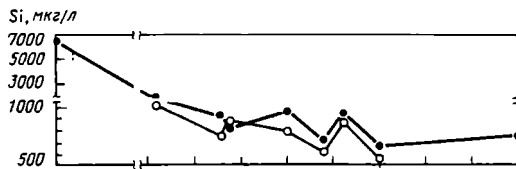
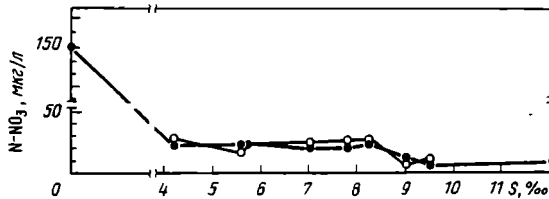
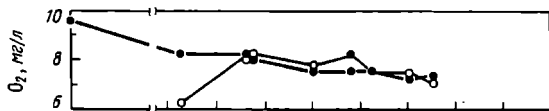
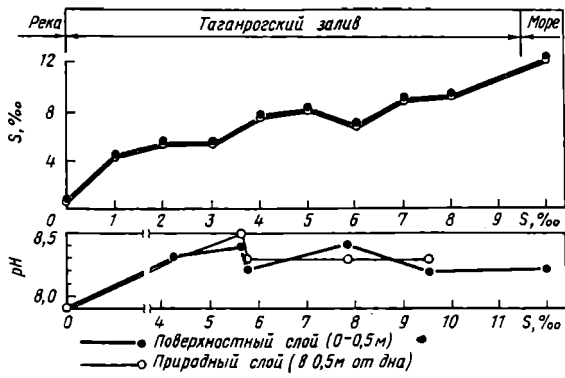


Рис. 50. Местоположение станций отбора проб в Таганрогском заливе (октябрь 1980 г.)



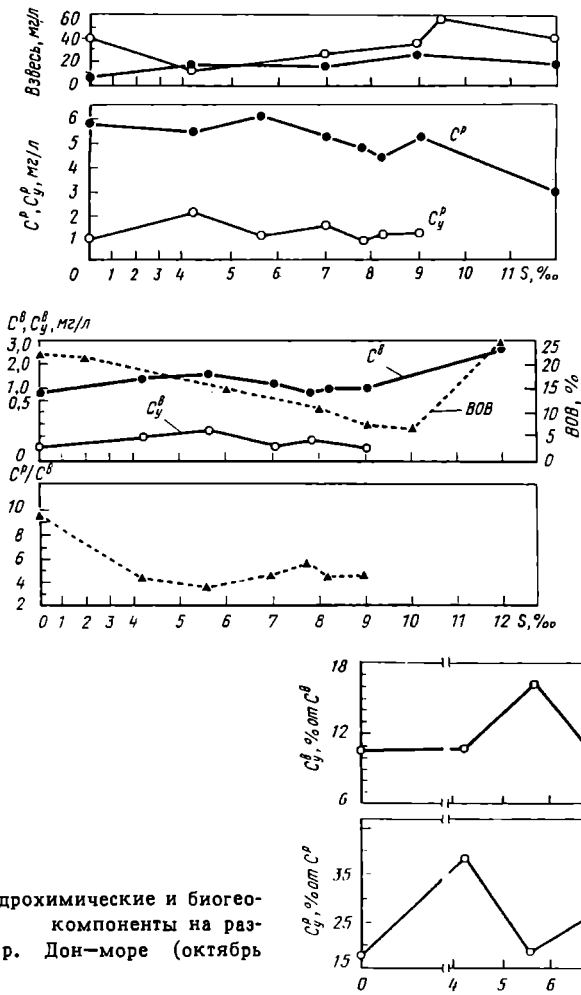


Рис. 51. Гидрохимические и биогеохимические компоненты на разрезе устье р. Дон—море (октябрь 1980 г.)

водах с соленостью от 0,5 до 4‰. В этих же водах, на самых ранних стадиях перемешивания речной и морской воды при относительно низкой мутности вод (концентрация взвеси около 10 мг/л) происходит активизация процессов первичного продуцирования ОВ организмами фитопланктона.

По данным Хрусталева (1989), в октябре в Таганрогском заливе развит преимущественно диатомовый планктон. Это вызывает резкое увеличение величины ПП, более чем на порядок по сравнению с речными водами, в водах с соленостью около 4‰ (см. рис. 51). Таким образом, снижение концентраций питательных солей в области контакта речной и морской воды в значительной мере вызвано потреблением их фитопланктоном. Дальнейшее снижение в направлении к морю интенсивности

Таблица 47

Сезонное распределение взвеси и ВОВ в Таганрогском заливе (Хрусталева и др., 1982)

Месяц	Взвесь, млн т		
	неорганическая	органическая*	сумма
Апрель	2,9	$\frac{0,8^{**}}{21,6}$	3,7
Июнь	1,2	$\frac{0,5}{29,4}$	1,7
Июль	1,1	$\frac{0,3}{21,4}$	1,4
Август	0,4	$\frac{0,1}{20,0}$	0,5
Октябрь	0,5	$\frac{0,2}{28,6}$	0,7

*Содержание ВОВ определяли методом бихроматного окисления.

**В числителе — млн т; в знаменателе — %.

продуцирования водорослями ОВ, с 750 до 70 мг С/м³сут, связано уже с недостатком биогенных питательных солей, увеличением концентрации в воде взвешенных частиц, что позволяет, однако, поддерживать ПП на уровне 70–100 мг·С/(м³·сут). По мере приближения к границе с морскими водами величина ПП снижается до 50 мгС/(м³·сут).

Как видно на примере Таганрогского залива, речной сток может оказывать существенное влияние на величину ПП в области смешения речных и морских вод и является одним из факторов, контролирующих ПП в этих водах.

Концентрация взвеси в исследованный период в Таганрогском заливе менялась от 11 до 53 мг/л, в среднем составляя 25 мг/л. По мере удаления от устья реки в море содержание взвеси постепенно возрастало от менее 4 мг/л в устье реки до нескольких десятков мг/л в мористой части разреза. Увеличение содержания взвеси в водах области смешения вод р. Дон и Таганрогского залива по сравнению с речными водами в исследованный период связано с поступлением ее в воду в результате взмучивания поверхностного слоя донных осадков в условиях интенсивного ветрового перемешивания всей 3–4-метровой водной толщи. В составе взвеси на долю ОВ приходится 5,9–21,5%, в среднем 11,2%, что подтверждают и данные Ю.П. Хрусталева (табл. 47).

2.4.2. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО И ВЗВЕШЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА, ЛАБИЛЬНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Содержание C^P и C^B в исследованных водах составляет соответственно 3,2–8,5, в среднем 5,4 мг/л и 0,7–2,3, в среднем 1,3 мг/л (в пересчете на ВОВ – 1,3–4,2, в среднем 2,4 мг/л) (см. рис. 51). В водах Таганрогского залива преобладает растворенная форма ОВ – 74,0–88,6%, в среднем 80,9%.

Основной наиболее лабильной составляющей ВОВ Таганрогского залива (и Азовского моря) является детрит, представленный остатками планктонных растений (табл. 48). Специфическую группу образуют органо-минеральные агрегаты, состоящие из глинистых минералов и продуктов глубокого распада растительных остатков. Крайне мало содержание в ВОВ живых организмов. Как видно из табл. 48, концентрация ВОВ обычно максимальна в районах, прилегающих к устью Дона. Влияние речного стока проявляется в увеличении содержания во взвеси растительного детрита аллохтонного генезиса, а также повышенного содержания питательных солей (см. рис. 51).

Однако поведение ОВ в Таганрогском заливе может носить и иной характер, поскольку на концентрацию РОВ и ВОВ в поверхностном и придонном слоях воды распределение этих компонентов на разрезе река–море оказывает влияние гидродинамика вод. Так, в период наших исследований, когда вся толща вод, от поверхности до дна, была хорошо перемешана, т.е. в условиях "нестратифицированного" эстуария, распределение C^P и C^B на разрезе устье реки–море в Таганрогском заливе носило "спокойный" характер, без ярко выраженных экстремумов. Тем не менее, при переходе от пресных вод к водам области смешения содержание C^B возрастало более чем в 2 раза. Очевидно (см. рис. 51), что это связано с резким увеличением величины ПП в этих водах.

На рис. 52 показано, что содержание ВОВ, так же как взвеси и биомассы фитопланктона, подвержено заметным колебаниям в течение суток. Как видно, между содержанием ВОВ и биомассы фитопланктона нет прямой связи, что вполне объяснимо, так как большую часть ВОВ составляют "минерализованные" ОВ (см. табл. 48).

Поведение C^P и C^B в приустьевой части области смешения вод р. Дон и Таганрогского залива носит взаимопротивоположный характер: возрастание C^B сопровождается убыванием C^P . Об этом же свидетельствует и характер изменения отношения C^P/C^B на разрезе река–море: в водах с соленостью 0,5–4,0‰ отношение C^P/C^B уменьшается более чем в 2 раза, с 9,5 до 4,5, тогда как в более соленых водах эта величина практически не меняется по мере удаления в сторону моря (см. рис. 51).

Наиболее вероятной причиной снижения концентрации C^P на начальном этапе перемешивания речных и морских вод в водах с соленостью 0–4‰ является флокуляция РОВ и переход его во взвешенную форму. Уменьшение содержания C^P в данном случае никак не может быть связано с деятельностью первичных продуцентов. Наоборот, в этих водах

Таблица 48

Сезонная изменчивость состава ВОВ в Таганрогском заливе и в Азовском море в 1977 г. (Хрусталева и др., 1982)

Район	Концентрация ВОВ, мг/л						Сумма
	Фитогенное			Живой бактериопланктон	Живой зоопланктон	Глубокоминерализованное	
	живое	свежий детрит	сумма				
Апрель							
Таганрогский залив							
Восточный	0,14	1,27	1,41	0,04	0,04	3,47	4,96
Центральный	0,04	1,48	1,52	0,03	0,00	1,29	2,84
Западный	0,03	0,76	0,79	0,03	0,00	0,96	1,78
Море	0,01	0,38	0,39	0,05	0,01	1,10	1,55
Июль							
Таганрогский залив							
Восточный	0,45	2,64	3,09	0,17	0,02	6,72	10,00
Центральный	0,36	0,81	1,17	0,10	0,00	5,22	6,49
Западный	0,01	1,45	1,46	0,08	0,01	3,54	5,09
Море	0,03	0,63	0,66	0,11	0,03	2,08	2,88
Октябрь							
Таганрогский залив							
Восточный	0,81	1,32	2,13	0,01	0,04	2,68	4,86
Центральный	0,24	0,63	0,87	0,03	0,01	1,92	2,83
Западный	0,05	0,62	0,67	0,02	0,00	0,80	1,49
Море	0,04	0,78	0,82	0,04	—	1,09	1,95

имеет место, как отмечалось выше, активизация процессов продуцирования ОВ фитопланктоном, а следовательно, и выделения РОВ в воду.

Состав ОВ (РОВ и ВОВ) в водах Таганрогского залива заметно меняется по мере удаления от устья Дона к морю, что хорошо видно на графиках распределения на разрезе река-море растворенных и взвешенных углеводов (РУ и ВУ). Поскольку основной источник "природного" ОВ в исследованных водах на всем протяжении разреза река-море — диатомовый планктон, то, следовательно, изменения в составе РОВ и ВОВ могут быть связаны главным образом с жизнедеятельностью планктонных организмов.

Из рис. 51 следует, что на раннем этапе перемешивания вод в Таганрогском заливе, в период интенсивного продуцирования ОВ фитопланктоном, в составе РОВ значительно увеличивается содержание углеводов, с 17,5 в пресных водах до 38% в водах с соленостью около 4‰. Мористее их содержание в составе РОВ вновь снижается. Обращает на себя внимание

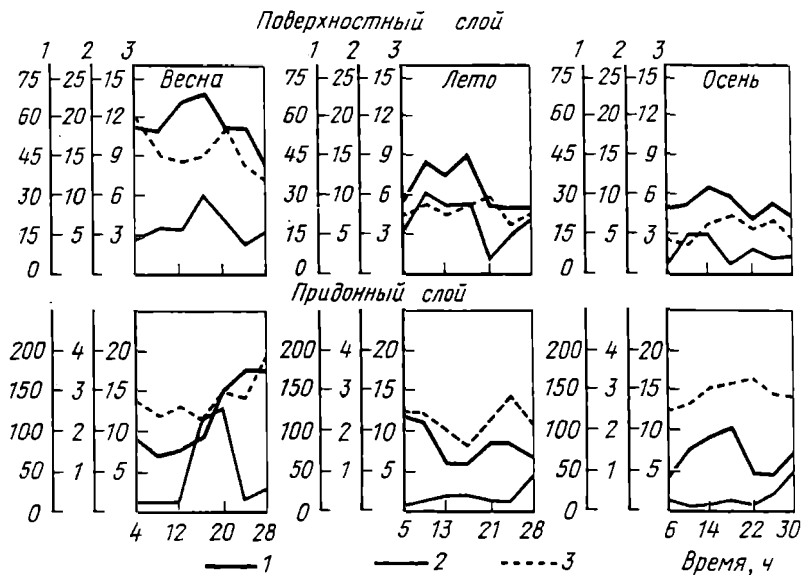


Рис. 52. Суточная динамика концентраций взвеси (в мг/л — 1), биомассы фитопланктона (в г/м³ — 2), ВОВ (в мг/л — 3) в водах Таганрогского залива (Хрусталева, 1989)

тот факт, что характер изменения относительного содержания РУ в составе РОВ (C_{P}^{P} в % от C^{P}) и ПП на разрезе река–море практически абсолютно совпадают. Следовательно, ПП является основным источником РУ в исследованных водах. Что касается изменчивости состава ВОВ на разрезе р. Дон–Таганрогский залив, содержание ВУ в ВОВ меняется прямо противоположным образом по сравнению с РУ.

Полученные нами результаты исследования углеводов в области смешения вод р. Дон и Таганрогского залива согласуются с данными (Laane, Ittekkot, 1985), обнаружившими такого же порядка концентрации РУ в эстуарии р. Эмс (в среднем 18,4% от РОВ).

2.5. Растворенный и взвешенный органический углерод на границе область смешения вод–море (Рижский залив)

2.5.1. ОСОБЕННОСТИ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ЗАЛИВА В ОБЛАСТИ ВЛИЯНИЯ РЕЧНОГО СТОКА

Главной чертой гидрохимического режима южной части Рижского залива является значительное опреснение морских вод речным стоком. В Рижском заливе выделяют 4 группы морской воды по степени опреснения: сильноопресненные (соленость до 3‰), среднеопресненные (соленость 3,0–4,5‰), относительно неопресненные (соленость более

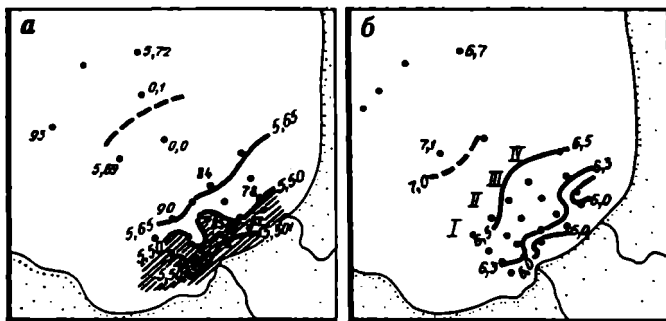


Рис. 53. Распределение солёности в поверхностном (а) и придонном (б) слоях вод Рижского залива (Артемьев и др., 1981)

Штриховкой показаны опресненные воды; I-IV – разрезы река-море

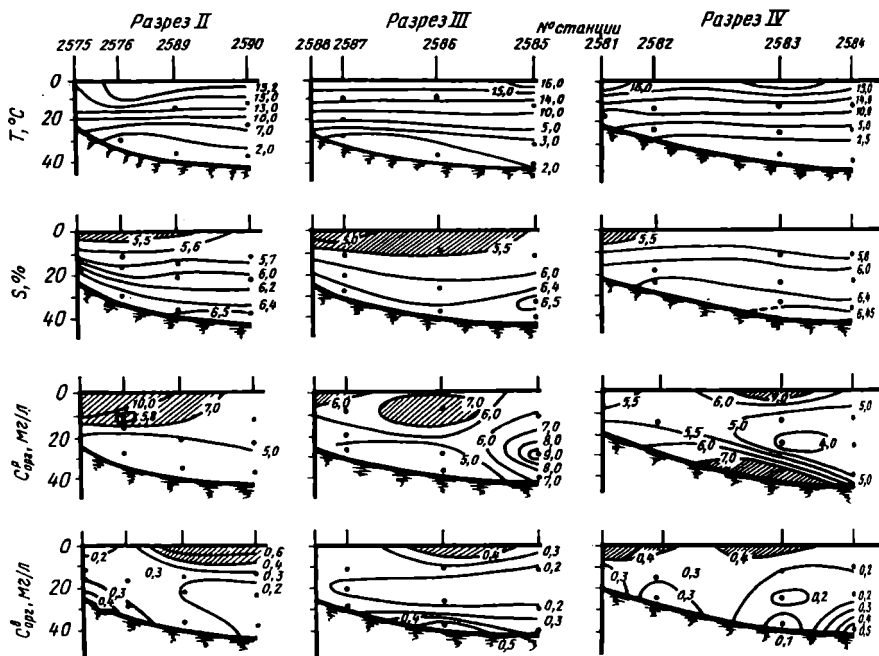


Рис. 54. Вертикальное распределение температуры, солёности, C^P и C^B на разрезы река-море в южной части Рижского залива в июле 1978 г. (Артемьев и др., 1981)
См. рис. 53.

5,5‰) (Матисоне, 1974; Матисоне, Траутманис, 1982). Сильноопресненная морская вода характерна лишь для предустьевоего взморья р. Даугавы. Среднеопресненная морская вода наблюдается на устьевом взморье рек Даугавы и Гауи. Ареал распространения этих вод может достигать 20-метровой изобаты. На остальной акватории южной части залива господствуют слабоопресненные морские воды. Для придонного горизонта южной части Рижского залива характерны слабоопресненные и неопресненные морские воды.

Исследования по геохимии органического вещества в южной части Рижского залива были проведены нами дважды: в сентябре 1977 г. и в июле 1978 г. (Артемьев, Горшков, 1982; Артемьев и др., 1981; Лемина, Артемьев, 1984). Детальные данные о структуре водной толщи в области влияния речных вод Лиелупе, Даугавы и Гауи на воды Рижского залива (по данным измерения температуры и солености) получены в июле 1978 г. в 26-м рейсе НИС "Академик Курчатов" (рис. 53, 54). Как видно, поверхностные, слабоопресненные воды в южной части Рижского залива распространялись от устьевой области р. Даугавы в северо-западном и северо-восточном направлениях, а воды с более высокой соленостью (около 6,5‰) из открытой части залива вклинивались в слабоопресненные воды на расстоянии 20–25 миль от устьев рек и распространялись под поверхностными водами вплоть до самого берега (рис. 54).

Из графиков вертикального распределения температуры и солености (рис. 54) следует, что слабоопресненные воды на ближайших к берегу станциях разрезов II и III, в зоне влияния речного стока р. Даугавы, имеют мощность 8–12 м и выклиниваются на расстоянии 15–25 миль от берега. На разрезе IV, удаленном от устья р. Даугавы, мощность слоя слабоопресненных вод на ближайших к берегу станциях около 5 м, а дальность их распространения – не более 10 миль. Следовательно, в северо-восточной части исследованной акватории водная толща представлена в основном морскими водами залива.

2.5.2. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ C^P

Органический углерод в исследованных водах находится преимущественно в растворенной форме (85–98%, в среднем 94% от суммы C^P и C^B). Содержание C^P меняется от 3,1 до 18,1 мг/л и в среднем составляет 7,2 мг/л. Наибольшее содержание C^P обнаружено в опресненных водах в устье р. Даугавы и связано с поступлением ОВ с речным стоком (рис. 55). Ареал распространения опресненных вод, максимально обогащенных ОВ речного происхождения, ограничивается узкой областью, простирающейся от устья р. Даугавы преимущественно в северо-западном направлении (см. рис. 53). Следует отметить, что в северо-восточной части исследованной акватории на фоне пониженных концентраций C^P и вне зоны влияния речного стока обнаружено пятно повышенных концентраций C^P (10–15 мг/л), по всей вероятности, техногенное.

По вертикали C^P распределяется в соответствии со стратификацией вод (см. рис. 54). Так, например, в устье р. Даугавы мощность верхних слоев воды с повышенной концентрацией C^P (более 7 мг/л) закономерно

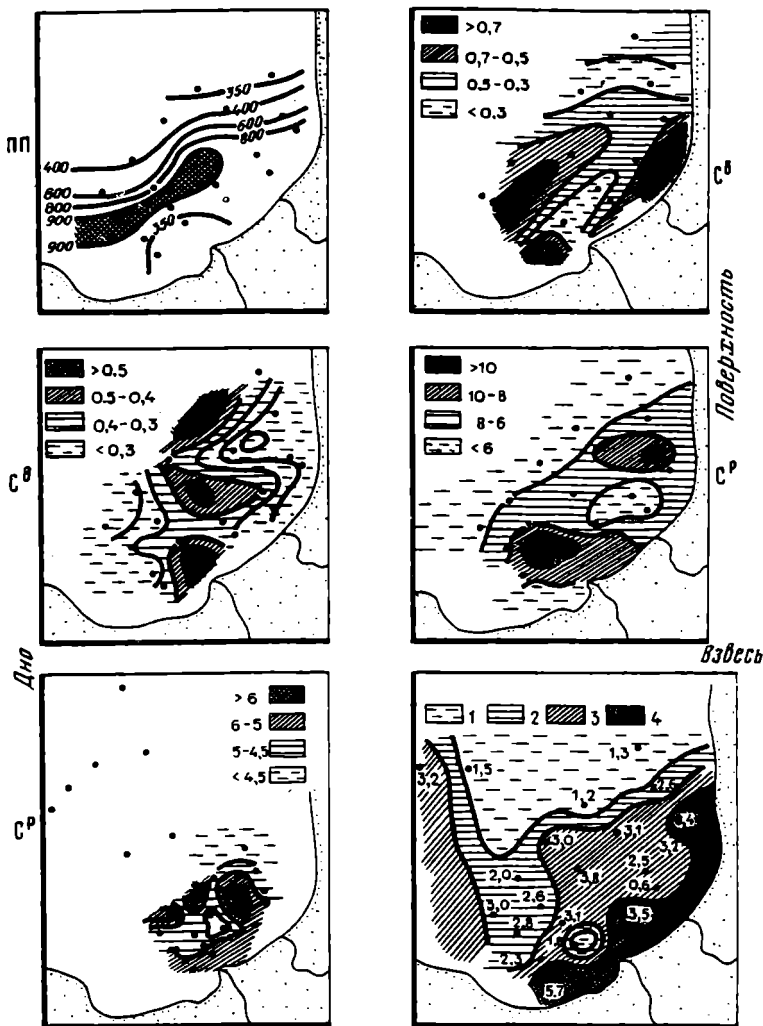


Рис. 55. Концентрация первичной продукции (в $\text{мг C} / (\text{м}^3\text{-сут})$, C^B , C^P и взвесь (в мг/л) в поверхностном и придонном слоях вод южной части Рижского залива (Артемьев и др., 1981; Демина, Артемьев, 1984)

уменьшается в направлении от берега в сторону залива, выклиниваясь к поверхности воды примерно в тех же местах, где проходит граница слабопресненных вод. На разрезе IV, где практически отсутствует влияние речного стока и вся исследованная толща вод представлена наиболее солеными для залива водами, распределение C^P по вертикали в целом характеризуется мало изменяющимися величинами.

Повышенные концентрации C^P в водах южной части Рижского залива, удаленных от устья р. Даугавы, так же как и C^B , связаны с процессами

первичного продуцирования ОВ организмами фитопланктона (см. рис. 55).

Изучение растворенного органического желтого вещества в устье р. Даугавы и открытой части Рижского залива показало (Пелевина, 1980), что его относительные концентрации составляют соответственно 3,6–6 и 0,4–1,5 м⁻¹. Очевидно, основным источником этих органических соединений является речной сток. По данным (Юрковский, Ругайне, 1986), наибольшая концентрация растворенных окрашенных ОВ (РООВ), как и С^Р, по нашим данным, обнаружена в районе устья р. Даугавы (6,3 мг/л). Для сравнения: в придонных водах залива – 0,5–1,0 мг/л, в поверхностных водах Балтики – около 1 мг/л. Растворенное и взвешенное окрашенное ОВ составляет соответственно 17–41% РОВ и 2–14% ВОВ.

2.5.3. ВЗВЕШЕННОЕ ОВ.

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПОВЕДЕНИЕ С^Р И С^В

В составе изученной взвеси находится 1,9–42,1% С^В, в среднем 15,3%, или 3,5–76,6% ОВ, в среднем 27,8%. Таким образом, в большинстве проб значительная часть взвеси представлена минеральными частицами, в основном терригенными (Пустельников, 1976). Распределение на поверхности исследованной акватории ВОВ сходно с распределением ПП фитопланктона (см. рис. 55). Совпадение областей повышенных концентраций на поверхности исследованной акватории С^В и ПП, в зоне перехода от опресненных вод к морским, свидетельствует о том, что значительная часть С^В в области смешения вод имеет фитопланктонный генезис. Повышенные концентрации С^В в поверхностных водах в районе рек Лиелупе и Гауи связаны с поставкой ВОВ речным стоком.

С глубиной содержание С^В, как правило, уменьшается (см. рис. 54, 55). В некоторых придонных пробах взвеси отмечены, однако, повышенные концентрации С^В, не обнаруженные в соответствующих поверхностных слоях воды. Источник этой взвеси – воды, распространяющиеся из открытой части залива в сторону устья р. Даугавы (см. рис. 54). С другой стороны, повышенное содержание С^В в поверхностных водах области смешения речных и морских вод не сопровождается столь же высокими концентрациями С^В в придонных слоях воды (см. рис. 55). Связано это с тем, что на процессы седиментации в стратифицированной эстуарии, какковым является исследованная акватория южной части Рижского залива, оказывают влияние не только гидрологические факторы (направление и скорость течений, ветра и др.), но и различный генезис поверхностных, преимущественно опресненных, вод и придонных, преимущественно морских вод. Эти особенности вод южной части Рижского залива определяют направление переноса и место осаждения на поверхность донных осложений взвешенных органических частиц.

Повышенные концентрации С^В в зоне перехода от опресненных (перемешанных) вод к морским водам залива сопровождаются пониженными концентрациями С^Р (см. рис. 55). Можно предположить, что часть растворенного (коллоидного) ОВ коагулирует при смешении опресненных и морских вод, увеличивая содержание ВОВ за счет образования флюкул.

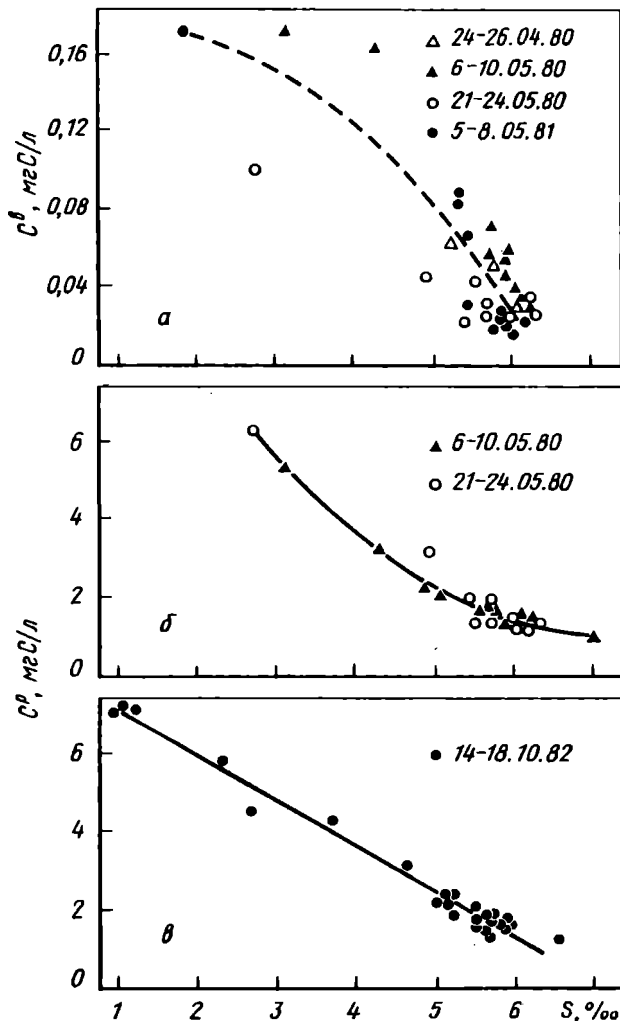


Рис. 56. Концентрация взвешенных (а) и растворенных (б, в) "окрашенных" веществ в поверхностных водах Рижского залива в зависимости от солёности (Юрковский, Ругайне, 1986)

Как можно видеть из рис. 55, в поведении C^p в поверхностных и придонных водах есть принципиальное отличие: максимумы содержаний C^p в поверхностных водах соответствуют минимумам концентраций C^p в придонных водах, и наоборот. Этот факт также может служить косвенным доказательством наличия процесса флокуляции РОВ и перехода его во взвешенную форму при смешении речных и морских вод.

О "неконсервативном" характере поведения РОВ на разрезе устья р. Даугавы-Рижский залив свидетельствуют и результаты изучения

растворенных "окрашенных" РОВ и ВОВ (рис. 56). При этом, как считают А.К. Юрковский и И.О. Ругайне (1986), может иметь место частичное удаление этих компонентов из раствора путем флокуляции. Характер поведения "окрашенных" растворенных и взвешенных ОВ (соответственно РООВ и ВООВ) в зависимости от солености, по мнению авторов, определяется концентрацией ОВ в речной воде. При относительно низких концентрациях ОВ зависимость РООВ – соленость практически линейная и поведение РОВ подчиняется закону простого разбавления концентрации при смешении речных и морских вод.

По данным (Юрковский, Ругайне, 1986), "потери" РООВ, принесенных с суши, в южной части Рижского залива составляют 10%.

2.5.4. ВЗАИМОСВЯЗЬ ОВ – МИКРОЭЛЕМЕНТЫ

Для рассмотрения особенностей поведения взвешенных микроэлементов и C^B в области смешения речных и морских вод был выбран разрез, протягивающийся от вод р. Даугавы через зону смешения до вод с соленостью, характерной для открытой части залива (рис. 57). Полученные результаты показывают, что пространственное распределение C^B и микроэлементов в исследованных водах имеет сходный, хотя и сложный характер (рис. 58). Это вполне объяснимо, если иметь в виду, что на относительную концентрацию микроэлементов во взвеси в системе река–море влияют многие факторы: деятельность первичных продуцентов, наличие техногенных загрязнений, физико-химический режим водной среды, способность к взаимосвязи с ОВ и др.

Исходя из гидрохимических и физико-химических особенностей водной среды, целесообразно рассмотреть пространственную изменчивость концентраций C^B и микроэлементов в поверхностных и придонных водах на 3-х участках разреза река–море речная вода–устье реки (начальные стадии перемешивания вод), область смешения речных и морских вод и морская вода.

Относительно повышенное содержание C^B на ранней стадии перемешивания речной и морской воды, в поверхностной взвеси в районе устья р. Даугавы, может быть связано с техногенными загрязнениями, а также с флокуляцией речного коллоидного ОВ.

В области смешения речных и морских вод, с увеличением солености от 2,5 до 4,2‰, происходит снижение концентраций C^B , что может быть связано с процессами десорбции при переходе C^B в растворенную форму. При дальнейшем увеличении солености по мере продвижения к границе области смешения вод с морскими водами наблюдается резкое возрастание концентраций во взвеси C^B , меди и цинка (см. рис. 58). В морских водах их концентрация снижается.

Таким образом, для области смешения вод р. Даугавы и Рижского залива характерно чередование повышенных и пониженных концентраций C^B и ряда микроэлементов, которые могут быть вызваны как физико-химическими процессами (флокуляция, адсорбция–десорбция), так и жизнедеятельностью первичных продуцентов.

Флокуляция тех или иных микроэлементов и ОВ в результате смешения

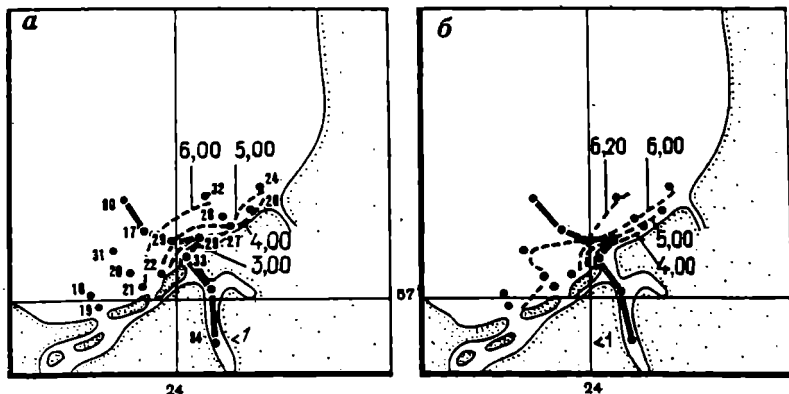


Рис. 57. Распределение солености (в ‰) в поверхностных (а) и придонных (б) водах южной части Рижского залива (Артемьев, Горшков, 1982)

Сплошная жирная кривая — линия разреза река—море; пунктирные кривые — изохалины

ния речных и морских вод, как показывают немногочисленные пока полевые наблюдения, может достигать своего пика при различной солености вод. Так, Мартин и др. (Martin et al., 1971) полагают, что флокуляция железа, марганца, кобальта и ОВ максимальна при 8‰. Они же отмечают, что влияние солености на адсорбцию микроэлементов из водной среды определяется наличием в ней ОВ того или иного состава.

Перемена знака заряда на поверхности частиц взвеси (изменение электрокинетического потенциала с отрицательных на положительные значения), при которой активизируется процесс адсорбции (десорбции), происходит в эстуариях на границе области смешения вод с морскими водами. Есть данные о том, что флокуляция и седиментация коллоидов в области смешения речных и морских вод имеют место на ранних стадиях перемешивания вод, при солености около 2‰ (Duinker et al., 1974).

В период наших исследований поведения ОВ и микроэлементов в южной части Рижского залива в сентябре 1977 г. не проводились измерения величины ПП фитопланктона. Однако ранее полученные данные сезонных измерений биомассы, продукции фитопланктона и их распределения в южной части Рижского залива (Зуте, 1974; Рудзрога, 1974, 1987) показывают, что в сентябре величины ПП весьма низкие, практически не меняющиеся в пределах изученной нами акватории и, следовательно, неспособные существенно влиять на концентрацию и поведение ОВ и микроэлементов.

Таким образом, основной причиной флуктуации этих компонентов являются физико-химические процессы — флокуляция, адсорбция-десорбция, которые могут оказывать влияние на поведение ОВ и микроэлементов на различных стадиях перемешивания вод. Из рис. 58 также следует, что поведение C^B , меди и цинка в поверхностных водах области смешения вод р. Даугавы и Рижского залива имеет идентичный характер. Это

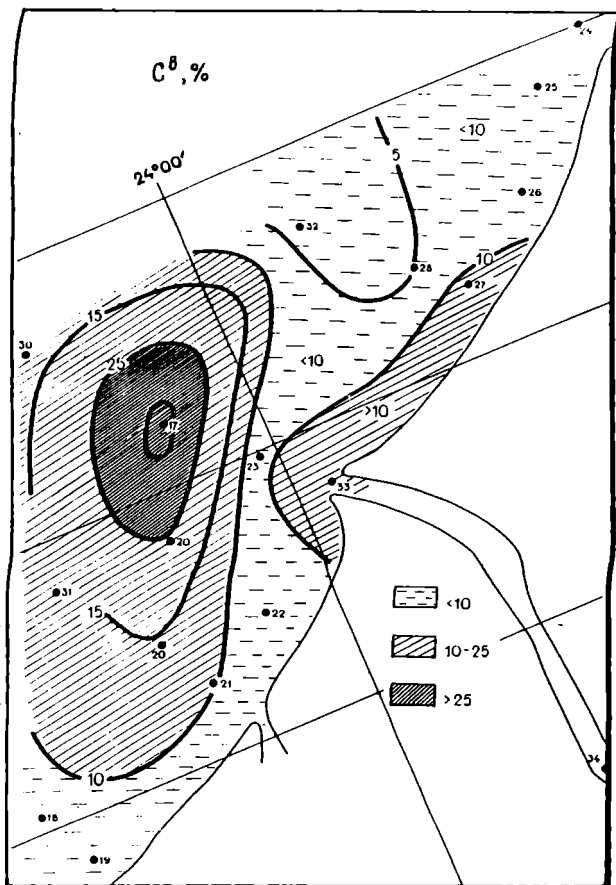


Рис. 58. Распределение C^B , меди и цинка во взвеси в южной части Рижского залива (Артемьев, Горшков, 1982)

свидетельствует об их взаимосвязи и миграции в форме комплексов ОВ–металл или адсорбционных комплексов.

Анализ поведения форм железа и ОВ в южной части Рижского залива показал, что на начальном этапе перемешивания вод р. Даугавы и морских вод имеет место переход железа из растворенной во взвешенную форму в результате флокуляции (Демина, Артемьев, 1984). Как видно из табл. 49, большая часть железа в растворе связана с органическими соединениями, очевидно, коллоидной природы. При флокуляции железо переходит во взвесь, которая осаждается из поверхностных вод и накапливается в глубинных водах. Было также установлено, что в поверхностных водах изученной акватории Рижского залива, на границе вод области смешения с морскими водами, обнаружено повышенное содержание как взвешенного железа, так и C^B и ПП фитопланктона (см. рис. 55). Таким

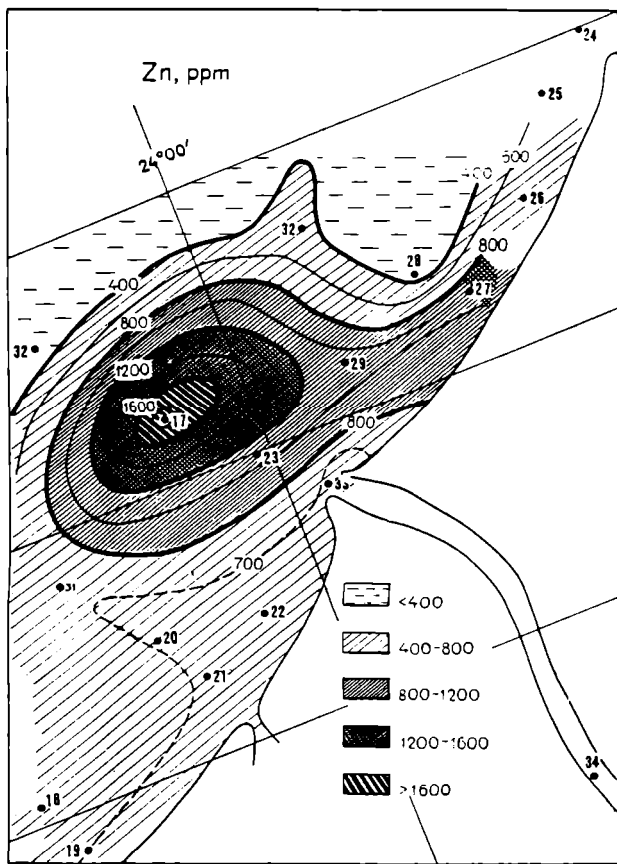


Рис. 58 (окончание)

Таким образом, в результате исследований ОВ в южной части Рижского залива можно сделать следующие заключения.

1. Структура водной толщи в южной части Рижского залива характеризуется отчетливой стратификацией и наличием 2-х типов вод – поверхностных, преимущественно речных, с повышенным содержанием C^P (8–12 мг/л) и подповерхностных, преимущественно морских, с пониженным содержанием C^P (4–6 мг/л).

2. В изученных водах залива существенно преобладает растворенная форма ОВ – 85–98%, в среднем 94% от суммы РОВ и ВОВ.

3. В зоне перехода от опресненных вод к морским (соленость 6–7‰) обнаружено заметное повышение содержания C^B , что связано главным образом с активизацией процесса первичного продуцирования ОВ фитопланктоном. Другим фактором, влияющим на увеличение C^B в этих водах, является флокуляция РОВ, о чем свидетельствует уменьшение концентрации C^P .

Таблица 49

Средние концентрации и формы нахождения Fe, Zn, Cu и СР в водах Рижского залива (Демина, Артемьев, 1984)

Водные массы	Единицы измерения	Fe				Zn				Cu				СР
		I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	
Поверхностные	мкг/л	1,6	2,0	3,6	$\frac{11,7}{0,85}$	12,7	1,9	14,6	5,1	2,0	1,3	3,3	$\frac{1,0}{453}$	6550
	% от общей растворенной формы	44,6	55,6	—	—	87,0	13,0	—	—	60,6	39,4	—	—	—
	% от валового содержания	—	—	23,6	76,4	—	—	74,1	29,5	—	—	76,7	23,3	93,5
Глубинные и придонные	мкг/л	1,5	2,6	4,1	$\frac{36,4}{0,81}$	15,0	2,7	17,7	$\frac{5,6}{1015}$	3,3	1,0	4,3	$\frac{0,6}{327}$	5500
	% от общей растворенной формы	36,6	63,4	—	—	84,7	15,3	—	—	76,3	23,7	—	—	—
	% от валового содержания	—	—	10,1	89,9	—	—	76,0	24,0	—	—	87,7	12,3	95,1

Примечание. Формы: I — неорганически растворенная; II — органически растворенная; III — общая растворенная; IV — взвешенная (в знаменателе для Fe — % сухой массы, для Zn и Cu — 10^{-4} % сухой массы).

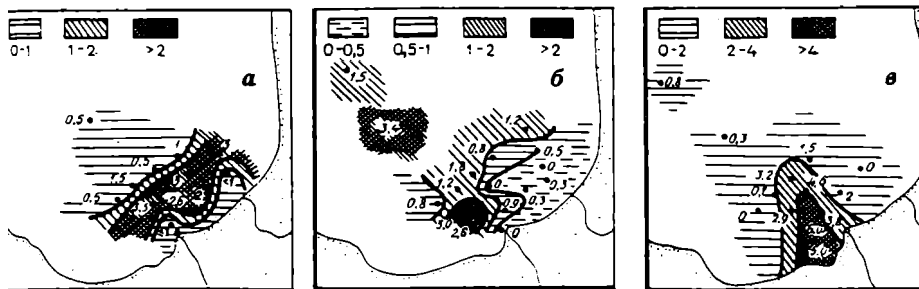


Рис. 59. Распределение растворенных железа (а), меди (б) и цинка (в) (в мкг/л – органическая форма) в поверхностных водах южной части Рижского залива в июле 1978 г. (Демина, Артемьев, 1984)

4. Идентичный характер поведения ВОВ и ряда микроэлементов (хром, медь, цинк) в исследованных водах в зависимости от солёности свидетельствует о транспортировке этих микроэлементов в тесной связи с ВОВ.

5. Изменение концентраций ВОВ и микроэлементов на начальном этапе перемешивания вод вызвано, главным образом, физико-химическими процессами (адсорбция– десорбция, флокуляция), а процесс первичного продуцирования ОВ играет здесь второстепенную роль.

2.6. Сезонные особенности транспортировки растворенного и взвешенного органического углерода на разрезе река–море (Двинский залив)

2.6.1. ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛОГИИ ЮЖНОЙ ЧАСТИ ЗАЛИВА

Обильный материковый сток в Белое море, составляющий в среднем 215 км³, является причиной возникновения постоянного (стокового) течения, скорость которого 0,3–0,7 узла. Значение этого течения велико для динамики вод моря и других элементов его гидрологического режима. Материковый сток во все сезоны года воздействует на термический и солевой режим моря, особенно в районах, прилегающих к устьям крупных рек. Наибольшая часть стока поступает в Белое море в мае–июне (45%), а за 5 зимних месяцев (декабрь–апрель) – 15%. Сев. Двина дает 48% общего речного стока в Белое море (Надеждин, 1966).

В Двинском заливе при относительно небольших глубинах и ровном рельефе дна сохраняется почти всегда нормальная термическая и соленостная стратификация, сопровождающаяся понижением температуры и увеличением солёности с возрастанием глубин. Такая схема распределения солёности отчетливо проявляется в летний, осенний и зимний сезоны (рис. 60).

Устьевая область р. Сев. Двины включает в себя приморский участок реки от Усть-Пинеги до взморья и южную часть Двинского залива (Гидро-

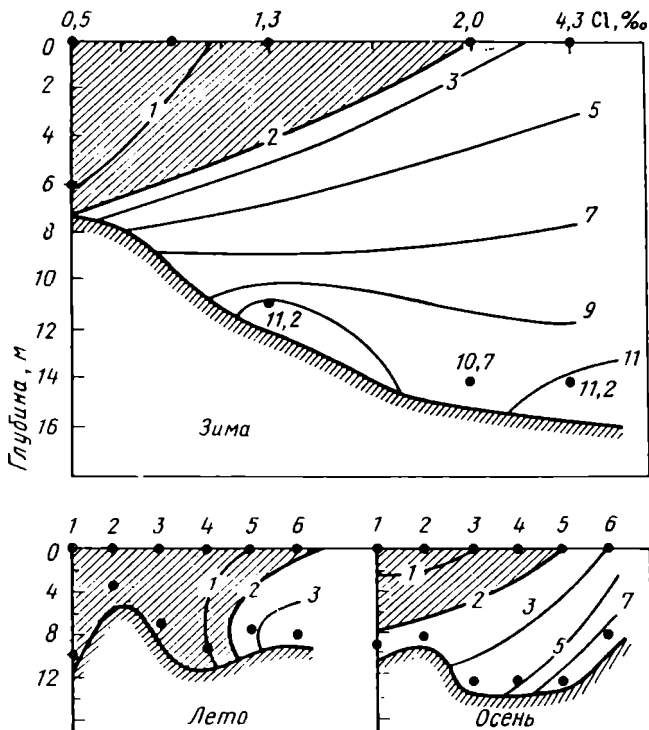


Рис. 60. Вертикальное распределение хлорности (в ‰) на разрезе устье р. Сев. Двины—море в различные сезоны года (Артемьев и др., 1984; Artemyev, Romankevich, 1988)

Заштрихованы области сильноопресненных вод

логия устьевой области Сев. Двины, 1965). Особенности гидрологического режима устьевой области Сев. Двины в основном определяются величиной и распределением речного стока и приливным характером моря. Верхняя граница устьевой области проходит у устья р. Пинеги (рис. 61), где прекращаются приливные колебания уровня. Морская граница проходит по свалу глубин. Устьевая область р. Сев. Двины делится на 3 части: 1) приустьевой участок, от устья р. Пинеги до Архангельска; 2) дельта с тремя основными рукавами и многочисленными протоками; 3) устьевое взморье (см. рис. 60, 61). Сложный гидрологический режим устьевой области складывается в результате постоянного взаимодействия речных и морских вод.

Основные черты гидрологического режима устьевой области р. Сев. Двины следующие: периодические приливно-отливные колебания уровня, имеющие полусуточный характер и величину до 1,5 м, весеннее половодье, нагонные повышения уровня до 1,5–2,0 м над уровнем полных вод, стгонные понижения уровня – 0,5–1,0 м ниже уровня малых вод. На приморском участке реки колебания уровня воды имеют четко выражен-

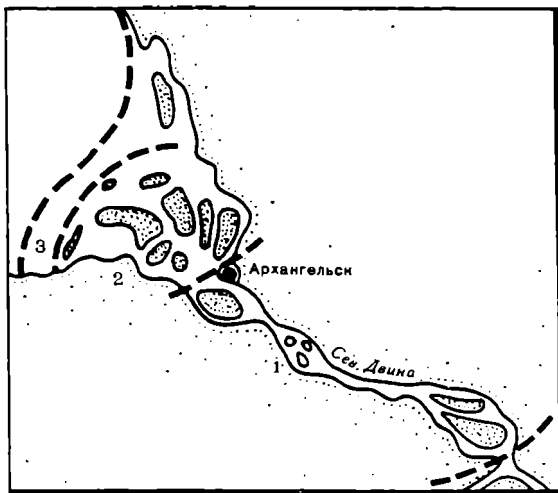


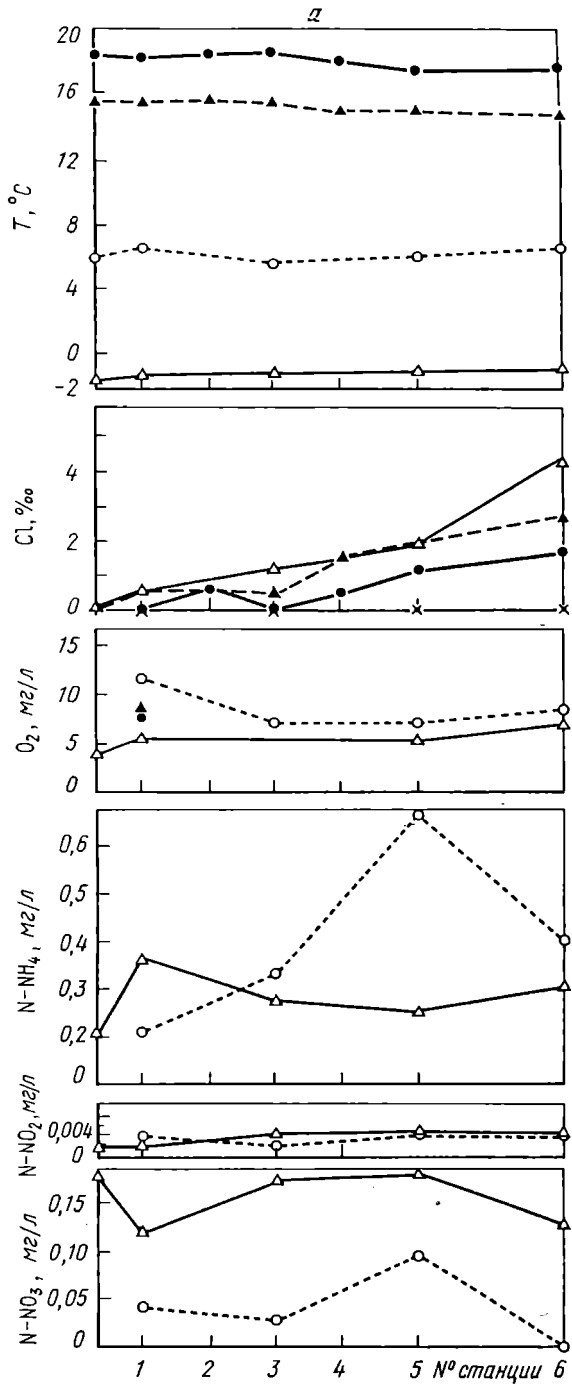
Рис. 61. Схема устьевой области р. Сев Двины (Гидрология..., 1965)
 1 - приустьевой участок; 2 - дельта; 3 - устьевое взморье

ный годовой ход, в котором выделяются 2 максимума и 2 минимума. Первый максимум – весеннее половодье (конец апреля–май), второй максимум – осенний (сентябрь–октябрь), обусловленный увеличением стока от осенних дождей и нагонных подъемов уровня. Минимальные уровни бывают зимой и летом (февраль–март и август–начало сентября).

Распределение солёности на устьевом взморье р. Сев. Двины характеризуется наличием зоны значительных горизонтальных градиентов (гидрофронт) солёности, являющейся границей двух основных водных масс – речной воды и вод Двинского залива. Гидрофронт прослеживается не только на поверхности, но и у дна. Зона максимальных горизонтальных градиентов солёности находится на свале глубин в период весеннего половодья и смещается в сторону реки, проходя по линии о. Лебедин– устье Никольского рукава в остальные сезоны.

2.6.2. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПОВЕДЕНИЕ C^P И C^B ВО ВРЕМЕНИ И ПРОСТРАНСТВЕ

Сезонный характер распределения температуры, солёности (хлорности), взвеси, C^P и C^B в области смешения вод р. Сев. Двины и Двинского залива показаны на рис. 62. Температура воды, как и следовало ожидать, закономерно возрастает от зимнего к летнему сезону от -1 до 18°C . Солёность поверхностных и придонных вод во все сезоны года, кроме весеннего, постепенно возрастает в направлении к морю, от 0 до $4,3\%$ в поверхностных водах и от $0,5$ до 10% – в придонных. Самые солёные воды обнаружены в зимний сезон, $0,5$ – $4,3\%$, в среднем $2,0\%$ на поверхности и около 10% – у дна. Весной, в период паводка, пресные воды распространяются практически во всей толще вод. Величины солёности в



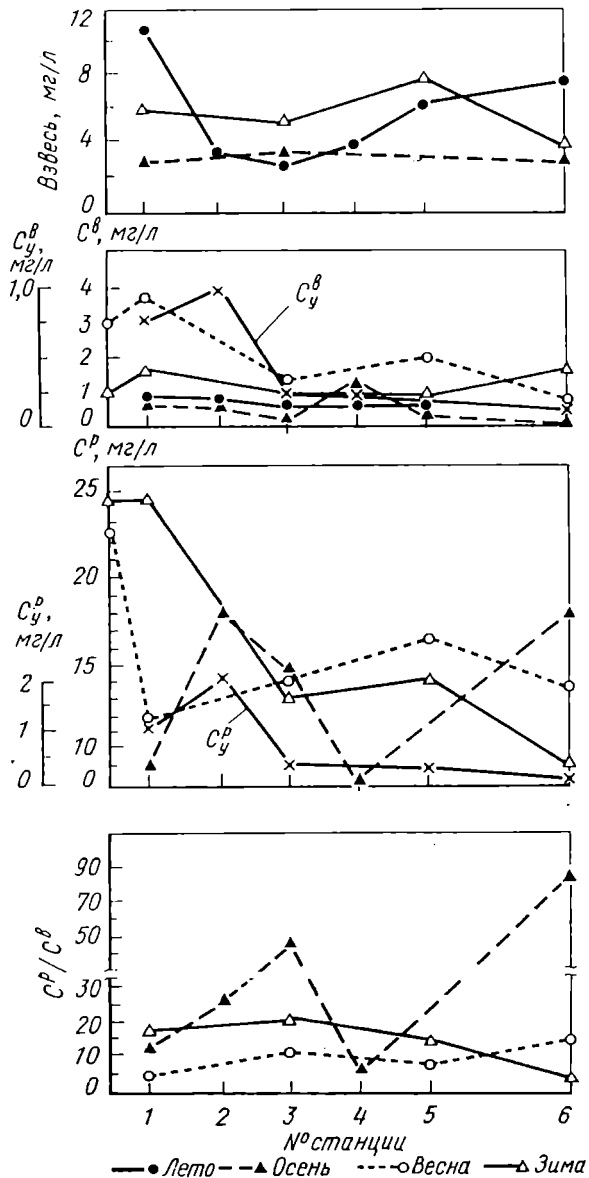


Рис. 62. Сезонные особенности поведения гидрохимических компонентов, взвеси, C^P , C^B и углеводов на разрезе устье р. Сев. Двины—море (Artemyev, Romankevich, 1988)

a — поверхностный слой; *b* — придонный слой. Нулевая точка — пробы, отобранные в речной воде

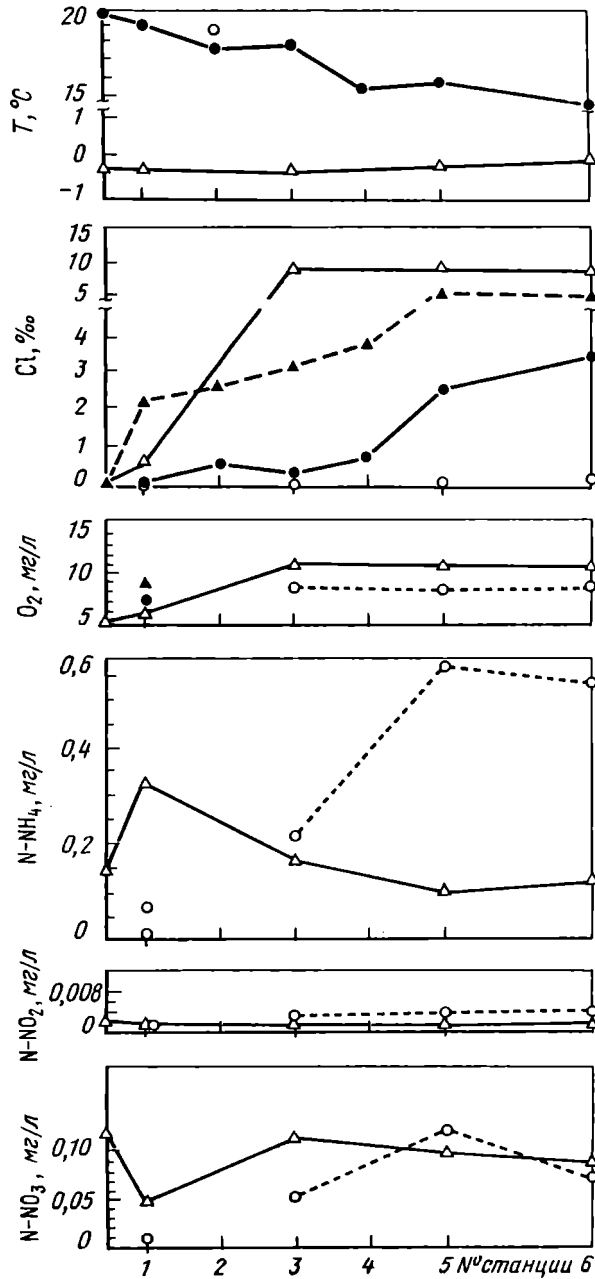


Рис. 62 (продолжение)

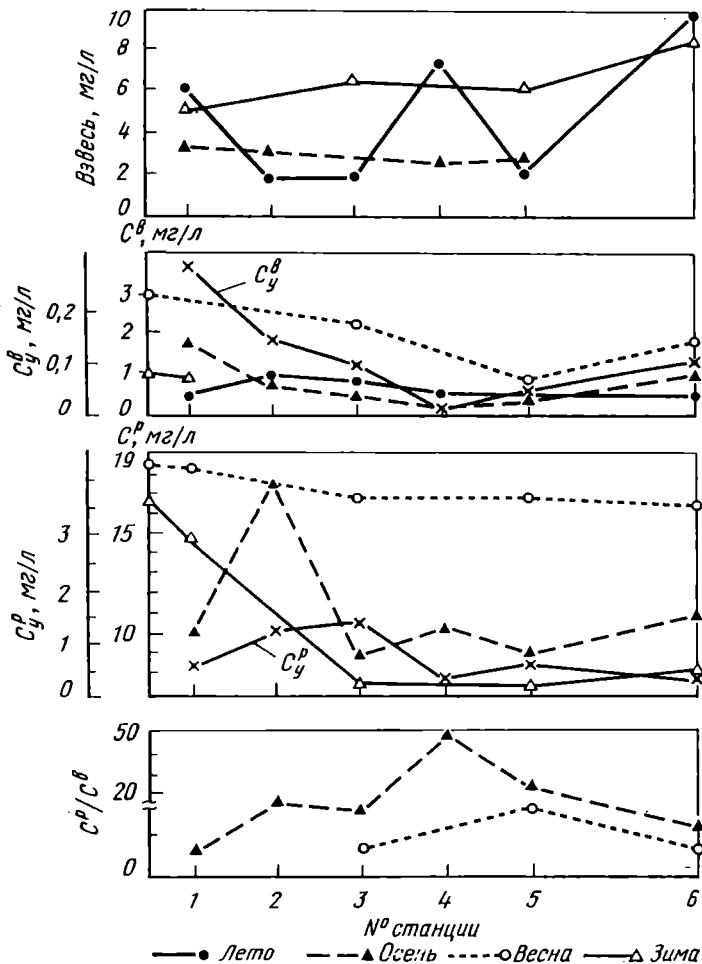


Рис. 62 (окончание)

исследованные сезоны в целом соответствуют средним многолетним значениям в устьевой области р. Сев. Двины (Лупачев, Макарова, 1984).

Различия в солености поверхностных и придонных вод, наличие отчетливой стратификации изученной водной толщи во все сезоны, кроме весеннего, свидетельствуют о различном генезисе слоев воды: в поверхностном – преимущественно речные воды, в придонном – преимущественно морские. Это, в свою очередь, определяет, как будет показано, и различия в содержании в поверхностных и придонных водах РОВ и ВОВ, их соотношения в различных точках разреза река–море, гидрохимические и физико-химические особенности среды и др.

Концентрация взвеси в исследованных водах меняется от 1,8 до 10,9 мг/л, в среднем составляя как для поверхностных, так и для при-

донных вод 5,0 мг/л. При этом не наблюдается заметных временных или пространственных различий в концентрации взвеси. Колебания концентраций взвеси в поверхностном и придонном слоях воды в летний сезон на разрезе река–море связаны со взмучиванием поверхностного слоя донных осадков в результате ветрового перемешивания водной толщи и под влиянием турбулентных процессов в придонном слое вод.

На долю ОВ в изученной взвеси приходится 10,9–96,1%, в среднем 30,5% в поверхностных водах и 39,1% – в придонных, т.е. основную часть взвеси, как правило, составляют минеральные частицы. Максимальное количество ОВ во взвеси, 96,1%, обнаружено зимой в поверхностных водах наиболее удаленной в море станции разреза. Зимняя взвесь наиболее обогащена ОВ по сравнению со взвесью, отобранной в другие сезоны года, 21,8–91,6%, в среднем 46,8%. Самое низкое содержание ОВ в летней взвеси, 11,8–32,0, в среднем 19,3%.

В ОВ области смешения вод р. Сев. Двины и Двинского залива существенно преобладает растворенная форма, 75,2–98,9%, в среднем 91,4%. Об этом же свидетельствует и соотношение C^P и C^B на разрезе (см. рис. 62). Доля ВОВ возрастает в период паводка, весной, когда она составляет 5,7–24,8%, в среднем 12,4% от общего ОВ.

Содержание C^P и C^B в изученных водах меняется соответственно от 7,1 до 24,7 и от 0,2 до 3,8 мг/л, в среднем составляя для поверхностных вод 14,3 и 1,1 мг/л, а для придонных – 11,6 и 1,0 мг/л. Как видно из рис. 62, с глубиной концентрация как C^P , так и C^B меняется мало, но испытывает существенные колебания по мере удаления от устья реки в море, в области смешения речных и морских вод. Прежде всего обращают на себя внимание сезонные различия в поведении C^P и C^B на разрезе река–море. Так, весной например, концентрация C^P возрастает в направлении к морю, а C^B , наоборот, уменьшается более чем в 3 раза.

Поскольку весной всю толщу в исследованном регионе занимают пресные воды (см. рис. 62), то изменения концентраций РОВ и ВОВ на разрезе река–море не могут быть связаны с процессами, характерными для областей смешения пресных и соленых вод (флокуляция, адсорбция–десорбция). Увеличение РОВ в направлении река–море может быть связано с наличием техногенных загрязнений в водах мористой части разреза, а уменьшение ВОВ – с осаждением взвешенных органических частиц на дно.

Иные процессы ответственны за поведение C^P и C^B в поверхностных водах в осенний и зимний сезоны. Обращает на себя внимание взаимопротивоположный характер поведения C^P и C^B в осенний сезон на ранних стадиях перемешивания вод в средней части изученного разреза. Увеличение содержания C^B в этих водах сопровождается уменьшением содержания C^P , что, скорее всего, связано с флокуляцией речного РОВ, наблюдавшейся в водах с такой же соленостью и в других исследованных нами областях смешения речных и морских вод. Следует также отметить, что убыль РОВ на рассматриваемом участке разреза существенно больше прироста ВОВ. Это вызвано тем, что только небольшая часть образовавшихся в результате флокуляции агрегатов становится состав-

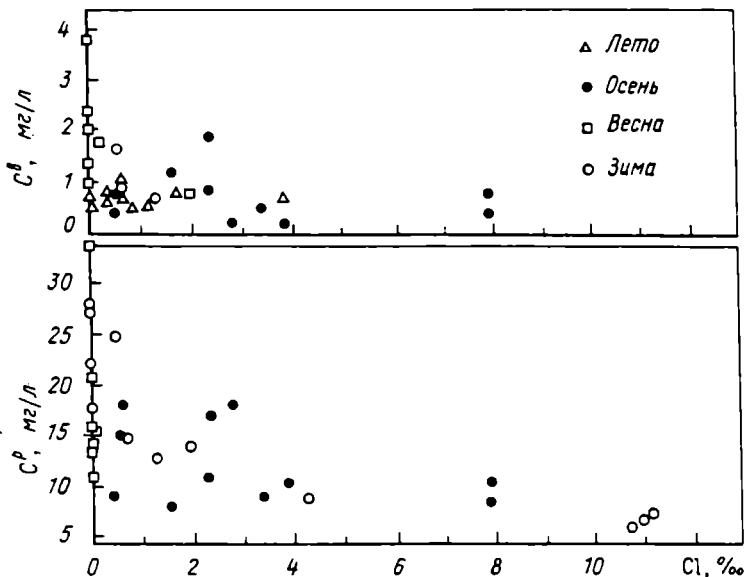


Рис. 63. Распределение C^P и C^B в области смешения вод р. Сев. Двины и моря в разные сезоны года в зависимости от хлорности (Артемьев, Лазарева, 1984; Артемьев, Romankevich, 1988)

ной частью взвеси в поверхностном слое вод. Наиболее крупные агрегаты, видимо, успевают осесть на дно.

Взаимопротивоположный характер поведения C^P и C^B , также вызванный флокуляцией РОВ, можно наблюдать и в зимний сезон в морской части разреза. Подтверждением того, что отмеченные особенности поведения C^P и C^B в области смешения вод р. Сев. Двины и морских вод не носят случайный характер, может служить рис. 63, обобщающий результаты наших исследований поведения РОВ и ВОВ в зависимости от солености на разрезе устье р. Сев. Двины—Двинский залив во все сезоны года.

В целом в придонных, более соленых водах исследованного разреза, сезонные изменения концентраций ВОВ выражены слабо. Что касается РОВ, то обращают на себя внимание стабильно высокие концентрации C^P (около 17 мг/л) на протяжении всего разреза весной. Вызвано это обильным вымыванием РОВ из почв дренажными паводковыми водами. Резкое уменьшение содержания C^P в начале разреза в зимний сезон связано с проникновением в сторону устья реки со стороны моря соленых вод, обедненных РОВ по сравнению с речными водами. Поэтому и в целом концентрация C^P в придонных водах на разрезе река—море зимой ниже, чем в поверхностных водах. Как уже отмечалось, каких-либо заметных флуктуаций в поведении C^P и C^B в придонных водах, связанных с характерными для области смешения вод физико-химическими процессами, не наблюдается. Весной в придонном слое, как и в поверхностном, распространены пресные воды, в осенний и зимний сезоны соленость вод в при-

донном слое, как правило, выше 10%, что, как видно, не создает (или не обеспечивает) условий для преобразования форм ОВ, его перехода из растворенного во взвешенное состояние и обратно под влиянием физико-химических процессов (флокуляция, адсорбция–десорбция).

Отношение C^P/C^B в поверхностном слое вод меняется от 3 до 90 и в среднем составляет около 23. В весенний и зимний сезоны эта величина колеблется от 3 до 20. В осенний сезон за счет снижения концентрации взвеси и C^B отношение C^P/C^B резко возрастает. В придонных водах отношение C^P/C^B меняется от 5 до 52 и в среднем составляет 18. Как и для поверхностных вод, самые высокие величины C^P/C^B в придонных водах характерны для осеннего сезона.

Существенные колебания величин C^P/C^B на разрезе река–море, как в поверхностных, так и в меньшей степени в придонных водах свидетельствуют об изменениях в соотношении форм (растворенной и взвешенной) и состава ОВ на всем протяжении разреза. И для поверхностных, и для придонных вод характерно увеличение отношения C^P/C^B по мере удаления от устья реки в сторону моря. Поскольку для морских (или океанских) вод отношение C^P/C^B больше, чем в прибрежных водах, эстуариях, приустьевых участках рек, его можно рассматривать как показатель соотношения в водах областей смешения речных и морских вод ОВ континентального и морского генезиса, и наоборот.

Анализ взвешенных и растворенных углеводов (ВУ и РУ) показал, что эти органические соединения составляют незначительную часть ОВ (см. рис. 62). В среднем содержание ВУ в поверхностных и придонных водах составляет соответственно 0,06 и 0,10 мг С/л (или 12,4 и 11,6% от C^B), а РУ – 0,92 и 0,66 мг С/л (или 7,0 и 6,1% от C^P). По мере удаления от устья р. Сев. Двины к Двинскому заливу концентрация ВУ и РУ убывает, достигая более или менее стабильных величин уже на ранних этапах перемешивания пресных и соленых вод (пос. Лапоминка). Таким образом, на изученном разрезе река–море основное участие в физико-химических процессах (флокуляция и др.) при смешении речных и морских вод принимают неуглеводные компоненты ОВ, так как ни ВУ, ни РУ не испытывают каких-либо заметных флуктуаций в процессе перехода от речных к морским водам.

Подводя итоги выполненных исследований на разрезе устье р. Сев. Двины–море, отметим следующее.

В ОВ исследованных вод во все сезоны существенно преобладает растворенная форма – в среднем 91,4% от суммы РОВ и ВОВ.

Наибольшее количество ОВ во взвеси, в среднем 46,8%, обнаружено зимой, самое низкое содержание ОВ – в летней взвеси, в среднем 19,3%. Количество и качество РОВ и ВОВ, особенности его пространственного распределения на разрезе река–море связаны с поступлением ОВ в воду из трех источников: ПП фитопланктона, продукты хозяйственной деятельности (например, остатки плавающей древесины), другие техногенные загрязнения.

Поведение РОВ и ВОВ на изученном разрезе имеет сложный характер и отличается чередованием максимумов и минимумов на всем протяжении

разреза река–море. В пресных водах (до 1%), а также в водах с соленостью более 8‰ колебания концентраций ОВ связаны с его поступлением из природных источников и техногенных загрязнений. В водах области смешения речных и морских вод важную роль в трансформации форм ОВ играют адсорбция–десорбция, флокуляция, особенно ярко проявляющиеся во все сезоны, в водах с соленостью 4–8‰.

Отношение C^P/C^B меняется от 3 до 90, в среднем составляет 20 и может рассматриваться как показатель соотношения ОВ континентального и морского генезиса в водах областей смешения речных и морских вод.

Содержание растворенных и взвешенных углеводородов в водах области смешения вод р. Сев. Двины и Двинского залива составляет в среднем 7,5% от C^P и 12% от C^B , т.е. основная часть исследованного РОВ и ВОВ представлена более стойкими к распаду ОВ.

2.7. ОСОБЕННОСТИ ТРАНСПОРТИРОВКИ ВЗВЕШЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ОБЛАСТИ СМЕШЕНИЯ ВОД ГОРНЫХ РЕК И МОРЯ (р. МЗЫМТА–ЧЕРНОЕ МОРЕ)

Характерная особенность областей смешения вод горных рек и моря – их малая протяженность и резкая изменчивость всех измеряемых параметров с "речных" на "морские". На рис. 64 видно, что зона наибольших градиентов солености составляет всего 0,5 км.

Распределение взвеси и C^B на разрезе устье р. Мзымта–Черное море

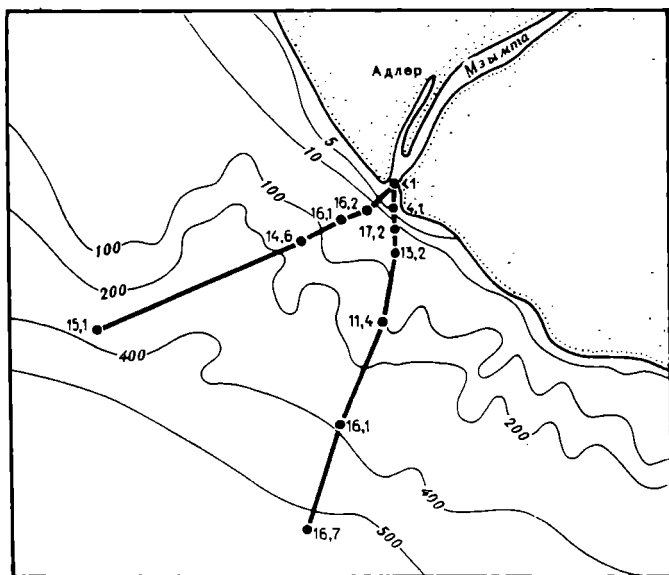


Рис. 64. Местоположение станций отбора проб на разрезах устье р. Мзымты–море в мае 1979 г.

Цифрами на линиях разрезов показаны величины солености в ‰

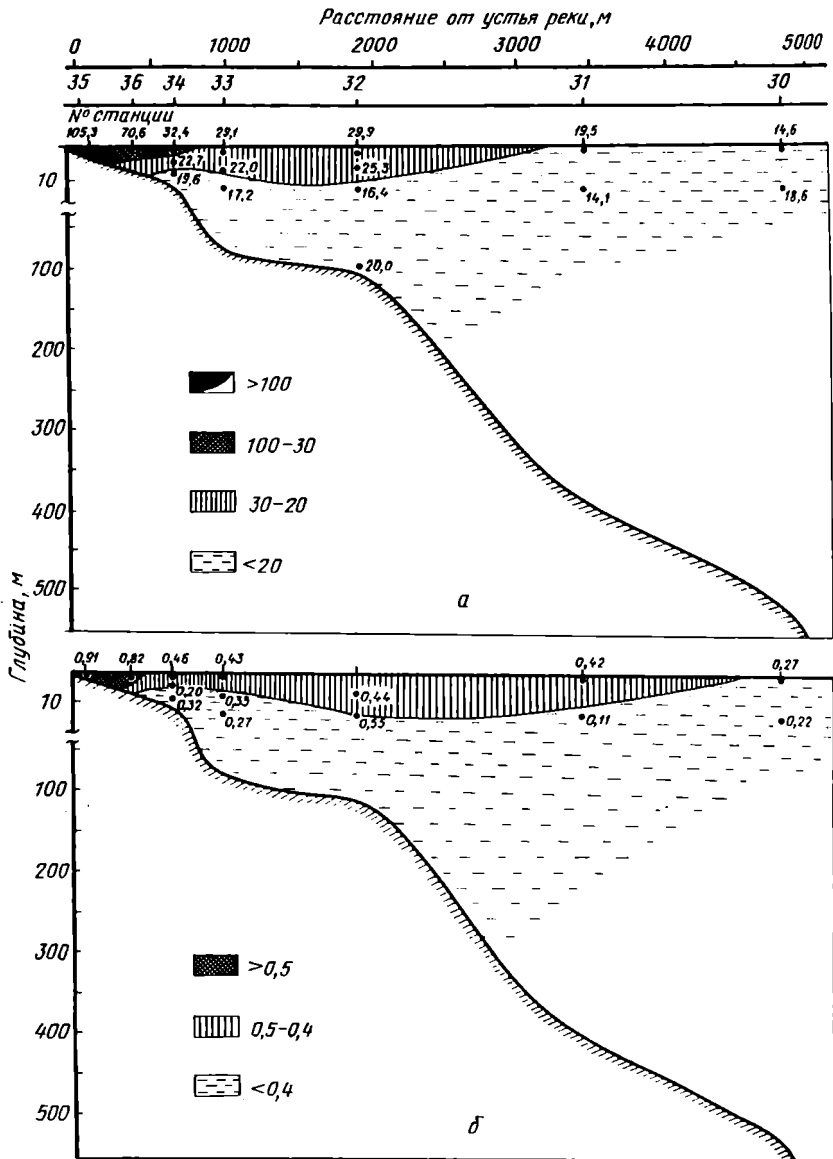


Рис. 65. Вертикальное распределение взвеси (а) и C^B (б) (в мг/л) на разрезе устья р. Мзымты—море (3 мая 1979 г.)

характеризуется резким убыванием их концентраций в направлении река–море (рис. 65). В процессе перемешивания вод концентрация C^B снижается в 2,5–3 раза, но возрастает содержание ОВ в составе взвеси.

Уменьшение концентрации взвеси и ВОВ на начальных этапах перемешивания вод связано, главным образом, с механическим осаждением преимущественно крупных частиц. Поступление ВОВ в воды области смешения р. Мзымты и моря в результате процессов первичного продуцирования практически исключается из-за высокой мутности вод (более 100 мг/л), особенно вблизи устья реки, и крайне низких концентраций питательных солей.

2.8. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО И ВЗВЕШЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОБЛАСТЯХ СМЕШЕНИЯ РЕЧНЫХ И МОРСКИХ ВОД

Результаты лабораторного моделирования процессов перемешивания речных и морских вод и данные натурных наблюдений в областях смешения речных и морских вод показали, что на всех стадиях перемешивания вод, но наиболее активно в водах с соленостью 5–10‰, идет процесс преобразования РОВ в ВОВ и обратно в результате флокуляции и процессов адсорбции–десорбции. Поведение C^P в изученных водах в зависимости от солености не соответствует линии простого разбавления, а характеризуется чередованием повышенных и пониженных концентраций РОВ и ВОВ.

Количество и качество ОВ в областях смешения речных и морских вод, особенно пространственного распределения, связаны с поступлением ОВ из различных источников (почвы, планктон, фитобентос, техногенные загрязнения и др.) и с гидродинамическими факторами (направление и скорость течений, особенности стратификации вод).

На примере эстуария р. Амазонки с помощью разработанной модели дана оценка "потерь" речного ОВ при смешении речных и океанских вод: для РОВ – 25%, для ВОВ – 80%. Эти результаты хорошо согласуются с данными (Edmond et al., 1981), согласно которым количество C^B в эстуарии р. Амазонки уменьшается на 60–70% по сравнению с речным ВОВ, что, по мнению авторов, вызвано частичной минерализацией ВОВ либо в приливной зоне, либо в эстуарии при низких соленостях, т.е. на начальных этапах перемешивания вод. По данным (Eisma et al., 1985) только 25% или менее ВОВ, поставляемого реками, поступает в море, а большая часть речного ВОВ разрушается и минерализуется в эстуарии. По данным (Degens, Ittekkot, 1985) до 70% C^B может разрушаться в прибрежной морской среде.

Сравнительное рассмотрение факторов, определяющих поступление и поведение ОВ в исследованных областях смешения речных и морских вод, показало, что физико-химические процессы (флокуляция, адсорбция–десорбция) в первую очередь ответственны за изменения в соотношении РОВ и ВОВ на начальных этапах перемешивания вод (вода с со-

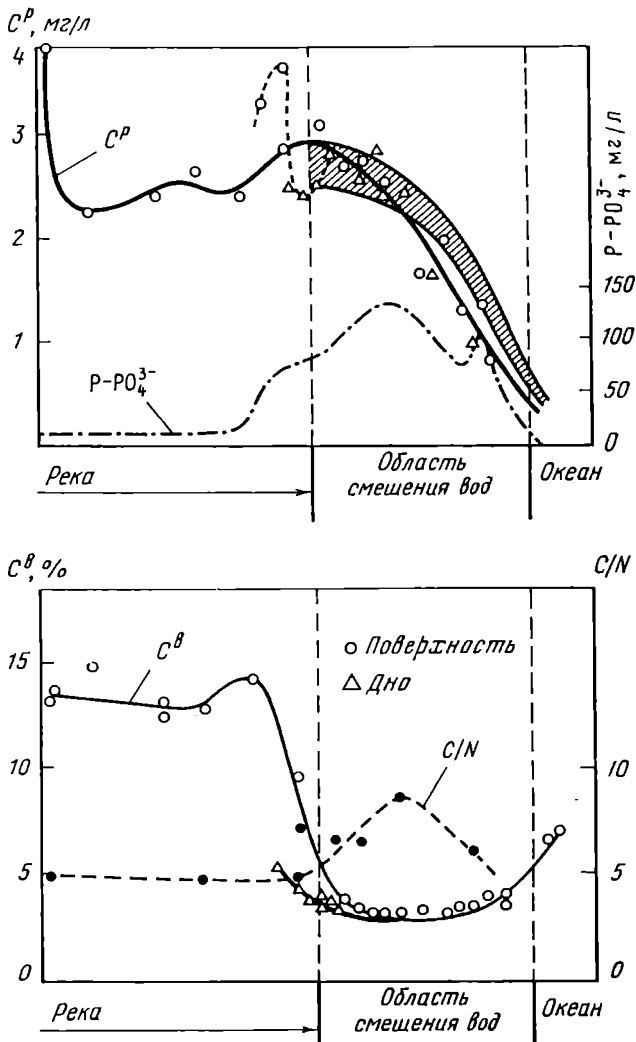


Рис. 66. Распределение C^P и C^B в области перехода от речных к океанским водам в эстуарии р. Луары (Salot et al., 1984)

леностью до 10%). Влияние процессов первичного продуцирования ОВ фитопланктоном на поставку РОВ и ВОВ в эстуарии проявляется лишь в удалении от устья реки, в доступных для проникновения света водах.

Удаленность этих вод от устья реки определяется несколькими факторами: величиной речного стока, концентрацией в нем взвеси, характером циркуляции вод в водах моря и океана, прилегающих к устью реки. Так, в эстуарии р. Амазонки (концентрация взвеси в устье реки 100–150 мг/л) повышенные величины первичной продукции фитопланк-

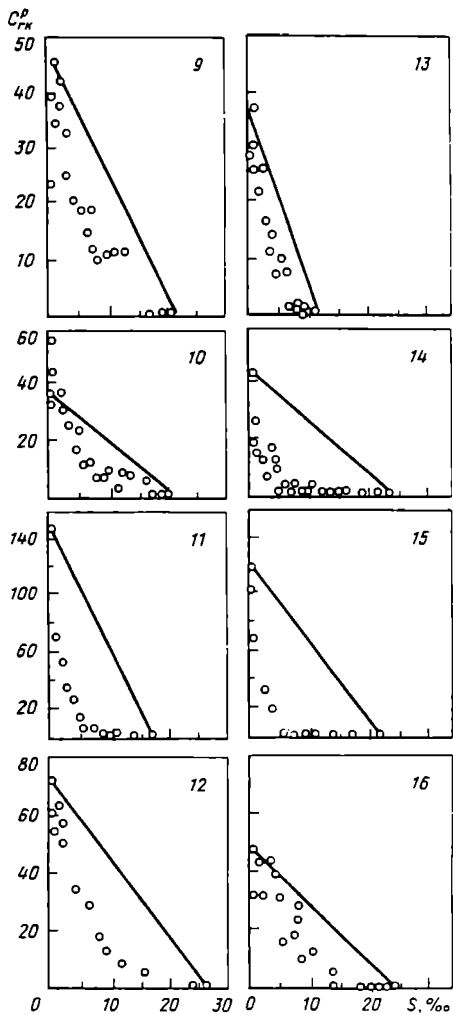
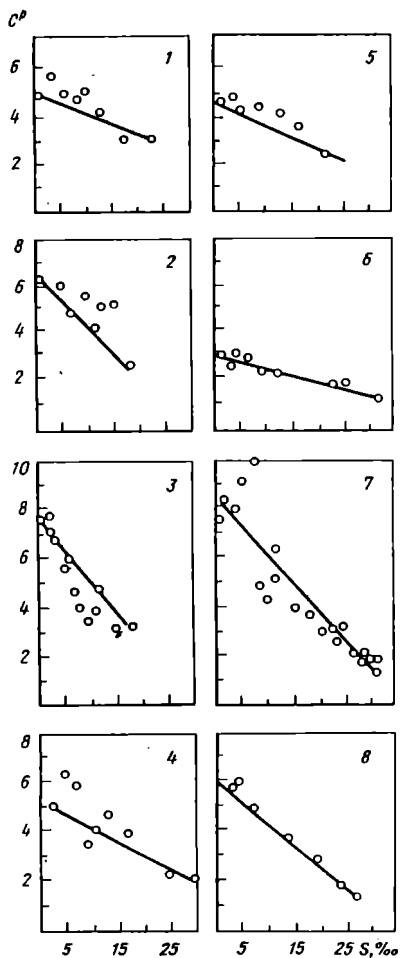


Рис. 67. Распределение C^D и $C^P_{ГК}$ в эстуариях (Фох, 1983)

Эстуарии — Murderkill (1,9); Leipsic (2, 13); Mullica (1980) (3,11); Broadkill (10, 1978) (4); St. Jones (5, 10); Delaware (6, 14); Mullica (1979) (7, 15); Broadkill (05. 78) (8); Broadkill (12); Mispillian (16)

тона наблюдаются за 150 км от устья реки, в водах с соленостью 10–12‰, где концентрация взвеси равна 5–10 мг/л. В Темрюкском, Таганрогском, Рижском заливах (концентрация взвеси в устьях исследованных рек 40–60 мг/л) повышенные величины первичной продукции фитопланктона наблюдаются в 5–7 км от устьев рек, в водах с соленостью 4–6‰, где концентрация взвеси 10–30 мг/л.

Выявленные нами особенности поведения C^P и C^B в эстуариях и областях смешения речных и морских вод подтверждаются исследованиями

зарубежных ученых. Так, взаимопротивоположный характер поведения C^P и C^B в области перехода от речных к океанским водам обнаружен в эстуарии р. Луары (рис. 66). Неконсервативное поведение ОВ наблюдали в большинстве из изученных эстуариев атлантического побережья США (рис. 67), Англии (Hunter, Liss, 1982), в эстуариях Эльбы и Эмса (Michaelis et al., 1986), Амурского залива Японского моря (Лапин и др., 1990).

Из всех изученных областей смешения речных и морских вод наиболее богата ОВ взвесь области смешения вод р. Сев. Двины и Двинского залива – 46,8% зимой и 19,3% летом. В эстуариях умеренных и тропических широт содержание ОВ во взвеси, как правило, составляет в среднем 9,4% (Романкевич, 1977).

Идентичный характер поведения C^B и ряда микроэлементов (медь, никель, цинк) в исследованных областях смешения речных и морских вод по мере возрастания солености (Темрюкский, Рижский заливы) свидетельствует об их взаимосвязи и транспортировке в виде комплексов ОВ–металл либо сорбционных комплексов.

На изменение состава РОВ и ВОВ в областях смешения речных и морских вод оказывает влияние фитопланктон, который, в частности, играет главную роль в поставке в воду растворенных углеводородов.

Глава 3

ТРАНСФОРМАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ВЗВЕСИ И ДОННЫХ ОСАДКОВ В СИСТЕМЕ РЕКА–МОРЕ

РОВ и ВОВ, выносимые в океан с речным стоком, существенно влияют на распределение и состав ОВ в морских осадках. ОВ служит регулятором многих биогеохимических процессов как в водной толще, так и в донных осадках. С этими процессами связано формирование многих полезных ископаемых, в том числе ряда редких и цветных металлов. Поэтому знание природы и закономерностей распределения органических соединений в водах и осадках река–море крайне важно для познания процессов осадкообразования в океане.

3.1. ТРАНСФОРМАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ВЗВЕСИ И ДОННЫХ ОСАДКОВ В ПРОЦЕССЕ ТРАНСПОРТИРОВКИ ИЗ РЕКИ В ОКЕАН (эстуарий р. Амазонки)

Среди отдельных органических соединений во взвеси и донных осадках эстуария р. Амазонки были изучены аминокислоты, углеводы, гуминовые кислоты и битумоиды (Артемьев, Лазарева, 1986; Артемьев, Данюшевская, 1988).

3.1.1. СОСТАВ ОВ ВЗВЕСИ

Содержание АК во взвеси эстуария р. Амазонки меняется от 0,020 до 0,030% и в среднем составляет 0,027% в расчете на сухую массу взвеси и 0,09% от ОВ. По сравнению с речной взвесью содержание АК во взвеси эстуария р. Амазонки уменьшается. Закономерно уменьшается содержание АК во взвеси по мере удаления от устья реки в сторону океана (см. табл. 25). В направлении река–океан изменяется соотношение групп АК: увеличивается доля нейтральных АК – с 49,9% в речных водах до 54,5% в водах эстуария и снижается содержание основных АК – с 16,3% до 12,1%. Среди индивидуальных АК в эстуарии р. Амазонки преобладают (в порядке убывания) глицин, глутаминовая кислота и пролин, а в речных водах – глутаминовая кислота, глицин, аспарагиновая кислота.

Изучение углеводов во взвеси эстуария р. Амазонки показало (табл. 50), что их концентрация меняется от 19 до 269 мкг/л и в среднем составляет 134 мкг/л. В ВОВ на долю взвешенных углеводов (ВУ) приходится от 4,7 до 38,4%, в среднем 11,0%. В составе ВУ водная, щелочная,

Таблица 50

Органический углерод и углеводы взвеси на разрезе устье р. Амазонки Атлантический океан (Артемьев, Лазарева, 1986)

№ станций	S, ‰	C ^B , мг/л	C ^B _у во фракции углеводов, %				C ^B _у , мкг/л	C ^B _у , % от C ^B	C ^{B(3+4)} _у
			1	2	3	4			
1042	0,01	2,0	27,4	9,0	36,7	27,4	230	11,5	2,3
1043	0,02	1,4	20,3	22,5	15,0	42,1	133	9,5	2,8
1044-4	0,83	1,9	44,6	9,9	9,9	36,2	251	13,2	1,0
1044-8	1,26	2,0	12,6	17,3	30,7	39,3	127	6,3	5,5
1052	9,79	1,2	25,0	7,1	23,2	44,6	56	4,7	2,7
1050	10,66	0,7	56,5	25,3	10,1	8,2	269	38,4	0,3
1049	17,52	1,4	33,8	4,2	36,6	25,3	71	5,0	1,8
1047	22,18	1,1	37,0	14,8	18,5	29,6	54	4,9	1,3
1045	38,24	0,3	36,8	5,3	15,8	42,1	19	6,3	1,6
Среднее		1,3	32,7	12,9	21,5	32,5	134	11,0	2,1

Примечание. Фракции углеводов: 1 – водная; 2 – щелочная; 3 – слабокислотная; 4 – сильнокислотная.

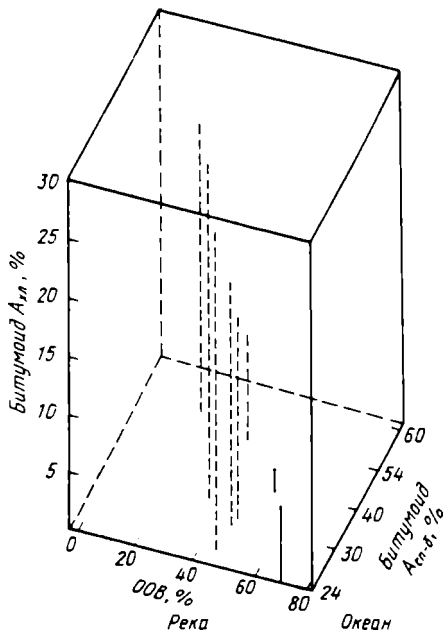
слабокислотная и сильнокислотная фракции составляют соответственно 32,7; 12,9; 21,5; 32,5%. Таким образом, около 50% всех ВУ представлено лабильными реакционноспособными соединениями.

Сравнительный анализ поведения углеводов во взвеси на разрезе устье р. Амазонки–Атлантический океан (табл. 50) показывает, что речные воды, воды области смешения и океанские воды заметно отличаются друг от друга по составу углеводов. Показателем такого различия может быть отношение углеводов кислотных фракций, наиболее устойчивых к распаду структурных полисахаридов, к углеводам водной фракции, в основном резервным полисахаридам и олигосахаридам (Артемьев, 1976). Как видно из табл. 50, для речных вод это отношение равно в среднем 2,5, для вод области смешения – 3,1 и для вод с соленостью выше 17‰ – 1,6. Таким образом, наименее лабильные и малореакционноспособные – ВУ речных вод (в основном почвенного генезиса). В океанских водах, где основной источник ОВ – фитопланктон, ВУ более лабильны. В водах эстуария, как видно, встречаются разные по составу и степени реакционной способности ВУ.

Наиболее изменчивы концентрации ВУ в водной и кислотной (сумма слабо- и сильнокислотной) фракциях. Так, в пределах области смешения вод отчетливо выделяются два максимума в содержании ВУ в водной фракции, в водах с соленостью около 1‰ (станция № 1044-4) и около 11‰ (станция № 1050), где они составляют соответственно 44,6 и 56,5%. Из приведенных выше данных (см. табл. 45, рис. 41,б) следует, что именно в этих водах области смешения имеют место существенные "потери" РОВ в результате процесса флокуляции и перехода его во взвешенную форму. Повышенные содержания углеводов в водной фракции взвеси на ука-

Рис. 68. Изменение состава ВОВ в системе река—область смешения речных и морских вод—море (океан)

занных станциях свидетельствуют о том, что по крайней мере часть ОВ, перешедших во взвешенную форму из растворенной в составе флокул, представлена реакционноспособными углеводами. Вслед за первым максимумом следует резкое уменьшение содержания водной фракции (см. табл. 50). Это вызвано имеющим здесь место процессом десорбции ВОВ, в результате чего в растворенную форму переходят прежде всего наиболее лабильные соединения, какими являются углеводы водной фракции (например, водорастворимые олиго- и полисахариды). В водах с высокой соленостью (более 17‰) на исследованном разрезе состав ВУ стабилизируется, о чем свидетельствует мало меняющееся с возрастанием солености соотношение реакционноспособных (водная фракция) и стойких к распаду (кислотная фракция) углеводов. Можно лишь отметить, что по мере приближения к типично океанским водам в составе ВУ возрастает доля наиболее стойких к распаду углеводов сильнокислотной фракции.



По данным анализа углеводов методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) в составе моносахаридов водной и щелочной фракций речной взвеси (см. табл. 50) преобладают рамноза, арабиноза, ксилоза и рибоза, составляющие соответственно 26,6; 24,3; 26,6; 19,8 и 28,9%; 18,0; 16,2; 26,0% от суммы моносахаридов. Глюкоза и галактоза обнаружены в этих фракциях в следовых количествах, однако содержание в слабокислотной фракции повышается до 7,3% (глюкоза) и 3,3% (галактоза). Применение метода ГЖХ для анализа ВУ позволило установить моносахаридный состав той части ВУ, которые, по-видимому, участвуют в процессах флокуляции при трансформации ОВ в водах эстуария.

Как и в речной взвеси, во взвеси эстуария р. Амазонки ГК не обнаружены (см. табл. 31). Следовательно, процесс трансформации ОВ в сторону образования геополимеров типа ГК (гумификация) не характерен для речной и эстуарной взвеси, в отличие от пелагиали океана, где, по данным (Романкевич, 1977), в составе ВОВ находятся в среднем 6,2% ГК. Связано это, по нашему мнению, с различными источниками ВОВ в системе река—море (преимущественно терригенного) и в пелагиали океана (главным образом, планктонного), способного (либо неспособного) трансформироваться в геополимеры типа ГК.

Характерная особенность изменения состава ВОВ в направлении р. Амазонки—эстуарий—океан — снижение содержания битумоидов (за счет, в первую очередь, битумоида $A_{\text{ХЛ}}$), трансформирующихся, по-видимому, в стойкие к химическому и биологическому разрушению ОВ (гумины) (Романкевич, 1977). Таким образом, для трансформации ВОВ в направлении река—эстуарий—океан характерны два взаимосвязанных процесса — дебитуминизация и гуминизация.

По резкой смене состава ВОВ в направлении река—море можно установить границу влияния речного стока на состав ОВ в системе река—эстуарий—океан (рис. 68).

3.1.2. СОСТАВ ОВ ДОННЫХ ОСАДКОВ

Шельф перед устьем р. Амазонки достигает ширины 300 км, заметно сужаясь в северном направлении. Примечательной чертой шельфа и континентального склона являются многочисленные каньоны. Основной Амазонский каньон начинается на глубине около 50 м и прослеживается до глубин 1,5 км (Daputh, Kumar, 1975). Часть шельфа и склон занимает Амазонский конус выноса (фен), который простирается до 650–700 км, достигая глубины 4750 м.

На шельфе аккумулируется основная масса речных выносов р. Амазонки. В непосредственной близости от устья, до изобаты 60 м, распространены тонкозернистые илы, затем следует полоса песков. Отложение илов у устья реки связано с высокими скоростями седиментации речных выносов, превышающих 2 см в год (Kuehl et al., 1982).

Изученные донные осадки эстуария р. Амазонки представлены преимущественно терригенными пелитовыми илами (см. табл. 21) с незначительным содержанием аморфного кремнезема и карбоната кальция (в среднем соответственно 0,53 и 0,25). Содержание $C_{\text{орг}}$ в этих осадках составляет 0,29–1,67%, в среднем 0,47%, азота — от следов до 0,05%. Отношение C/N в среднем равно 11,8.

По мере удаления от устья реки в сторону океана содержание ОВ в терригенных илах уменьшается от 5,3 до 0,9%.

Ближние величины концентраций $C_{\text{орг}}$ и азота обнаружены в дельтовых отложениях арктической Аляски (Naidu, 1985). Как видно из табл. 21, в направлении от устья реки к океану величина C/N уменьшается, что вызвано уменьшением количества терригенного органического материала и возрастанием доли "морского" ОВ в донных осадках. Терригенное ОВ обогащено остатками высших растений с повышенным содержанием лигнина и целлюлозы, а поэтому и более высоким отношением C/N. В противоположность этому морские биогенные остатки относительно обогащены азотсодержащими соединениями, такими, как белки, пигменты и т.п. (Naidu, 1985).

В терригенных илах эстуария р. Амазонки содержание ГК существенно снижается по сравнению с речными илами (см. табл. 21) и составляет в среднем 0,04% в расчете на сухую массу осадка и 8,37% от ОВ. (В речных илах соответственно 2,39 и 47,7%.)

Содержание битумоида $A_{\text{ХЛ}}$ и $A_{\text{СП-6}}$ в илах эстуария остается примерно

Рис. 69. Изменение состава ОВ терригенных илов в системе р. Амазонка—эстуарий—океан

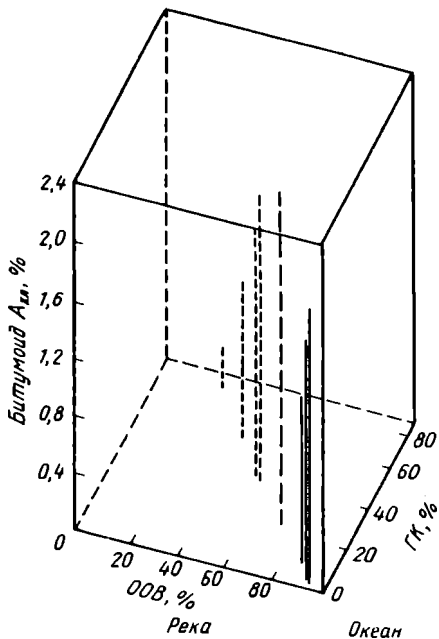
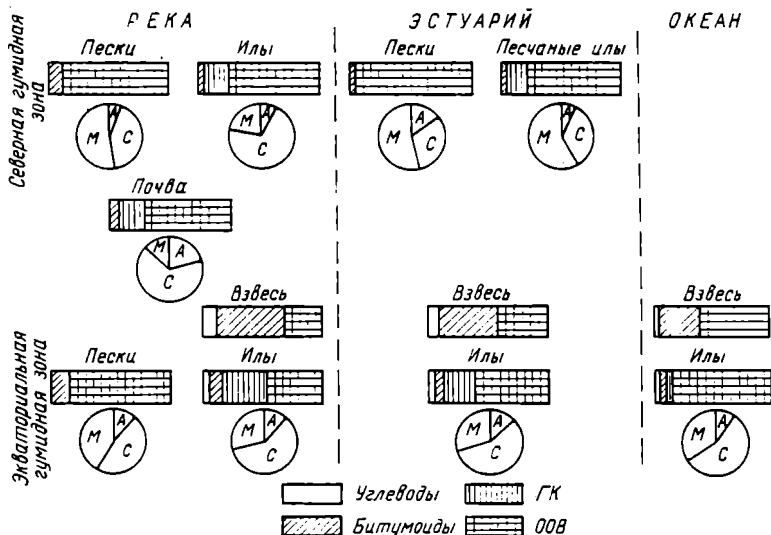


Рис. 70. Преобразование состава ОВ взвеси и донных осадков в системе река—эстуарий—океан

А — асфальтены; М — масла; С — смолы



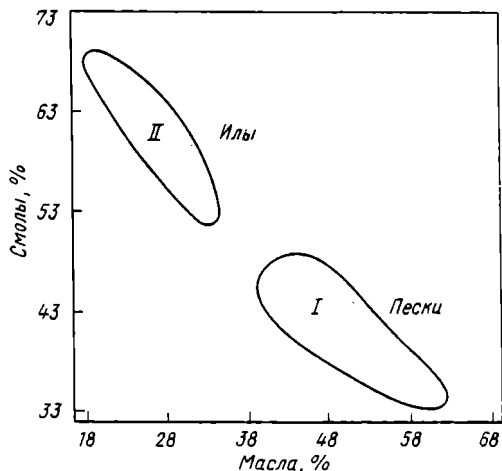


Рис. 71. Состав битумоида $A_{хл}$ в ОВ терригенных илов и песков в системе река-море (данные автора; Романкевич и др., 1982; Данюшевская, 1984; Данюшевская, Романкевич, 1987)

тем же, что и в реке, и составляет в сумме 3,8% от ОВ (в речных илах - 3,7%).

Заметно увеличивается в илах эстуария содержание наименее реакционноспособных и устойчивых к распаду ОВ (гуминов), на долю которых приходится в среднем 87,8% (в речных илах - в среднем 48,6%).

Таким образом, в направлении река-эстуарий-океан доминирующим процессом в терригенных илах является дегумификация-гуминизация, т.е. разрушение ГК и относительное увеличение в связи с этим доли устойчивых к распаду ОВ гуминов. По изменению соотношения в составе ОВ донных осадков основных его компонентов (битумоидов, ГК, "остаточного" ОВ) в направлении река-океан можно установить границу, разделяющую донные осадки с речным типом ОВ от донных осадков с океанским типом ОВ (рис. 69).

Изучение состава битумоида $A_{хл}$ в терригенных илах эстуария р. Амазонки показало его поразительное сходство с битумоидом $A_{хл}$ в речных илах как северной гумидной, так и экваториальной гумидной зоны, что свидетельствует об их генетическом родстве (рис. 70, 71).

В ряду взвесь-донные осадки происходит резкое снижение содержания ОВ (примерно в 40 раз), что связано с его утилизацией в водной толще и на границе вода-дно организмами планктона, бентоса и микроорганизмами. В составе ОВ донных осадков существенно снижается содержание битумоида $A_{хл+сп-б}$, с 47,6 (взвесь) до 3,8%, в основном за счет битумоида $A_{сп-б}$, появляются ГК (терригенные илы), значительно возрастает содержание "остаточных" ОВ. Таким образом, в ряду взвесь-терригенные илы в эстуарии, как и в реке, характерным процессом трансформации состава ОВ является гумификация-дебитуминизация.

3.2. ТРАНСФОРМАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ВЗВЕСИ ДОННЫХ ОСАДКОВ НА ГЕОХИМИЧЕСКОМ БАРЬЕРЕ РЕКА–МОРЕ (Двинский залив)

Берега Двинского залива, расположенного в восточной части Белого моря, сложены осадочными породами. Двинский залив образовался на месте древних шхер, откуда началось зарождение Белого моря, восточная окраина которого существует сотни миллионов лет (Паленичко, 1968).

В южной части Двинского залива распространены главным образом крупнообломочные фракции (песчаные, с галечно-гравийной примесью). С речным стоком Сев. Двины в залив выносятся преимущественно тонкие пеллитовые взвеси, а также некоторое количество песчано-алевритового материала (Калиненко и др., 1976).

Для фации дельт и предустьевых районов Белого моря характерна пестрота гранулометрического состава отложений с преобладанием алевритовых разностей осадков. Кроме того, для данного комплекса характерна резко выраженная пятнистость распределения различных гранулометрических типов осадков, непосредственно соседствующих друг с другом.

Для донных осадков Белого моря характерны зональность распределения $S_{орг}$, связанная с гидродинамикой, глубиной и рельефом дна, а также связь распределения $S_{орг}$ с отложениями речных выносов, в первую очередь, крупных рек, таких, как Сев. Двина и Онега (Невесский и др., 1977). В то же время данные о распределении $S_{орг}$ в донных осадках Двинского залива, особенно в его приустьевой (южной) части, практически отсутствовали.

Как видно из табл. 18, в донных отложениях "морской" части разреза устье р. Сев. Двины–Двинский залив, в области смешения речных и морских вод, содержание $S_{орг}$ составляет 0,32–0,96%, в среднем 0,59% (или 1,07% в пересчете на ОВ), азота – 0,006–0,029%, в среднем 0,020%, отношение C/N меняется от 16,5 до 53,3 и в среднем равно 34,3.

Характерным процессом в трансформации состава ОВ песков в системе река–море является дебитуминизация, сопровождающаяся возрастанием доли "остаточного" ОВ в составе ОВ. Отсутствие ГК в ОВ песков в системе Сев. Двина–море также свидетельствует о том, что гумификация ОВ не имеет места из-за резко окислительных условий, способствующих разрушению лабильного ОВ, потенциально являющегося основой для образования геополимеров типа ГК.

Другой особенностью ОВ песков в системе р. Сев. Двина–море является сходство состава битумоида $A_{хл}$ в речных и эстуарных песках, который существенно отличается от состава битумоида $A_{хл}$ терригенных илов (см. рис. 70). Таким образом, независимо от различных климатических условий формирования состава ОВ донных осадков терригенные пески в системе река–море имеют один и тот же состав битумоида $A_{хл}$.

Как и в экваториальной зоне, характерной особенностью изменения

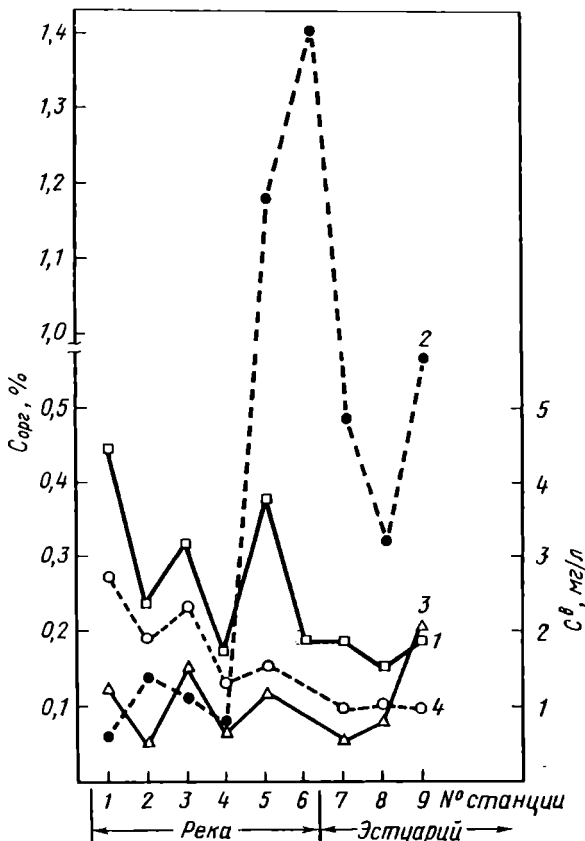


Рис. 72. Распределение C^B (1, 3, 4) и $C_{орг}$ (2) донных осадков на разрезе устье р. Сев. Двина—море в разные сезоны

1 — весна; 3 — зима; 4 — среднее (Артемьев и др., 1984; Данюшевская и др., 1990)

состава ОВ терригенных илов в направлении р. Сев. Двина—море является дегумификация и, как следствие этого, увеличение в составе ОВ доли гуминов. Следовательно, направленность процесса преобразования состава ОВ терригенных илов в системе река—море — это дегумификация—гуминизация.

Состав битумоида $A_{хл}$ в сложных по гранулометрическому составу донных осадках р. Сев. Двины (песчанистых илах с примесью алевритового материала) отличается от состава битумоида $A_{хл}$ речных илов и илов эстуария и занимает промежуточное положение между песками и илами.

Сопоставление характера распределения C^B и $C_{орг}$ донных осадков на разрезе устье р. Сев. Двины—Двинский залив (рис. 72) позволяет отметить ряд особенностей их поведения. Для C^B характерно снижение концентраций в направлении от устья реки к морю как по данным наблюдений в разные сезоны, так и по осредненным данным. Колебания концентраций

C^B , наблюдавшиеся в речных водах, связаны с неоднородностью состава речного ВОВ в разных участках устья реки.

Для речных донных осадков, среднезернистых песков характерны низкие концентрации $C_{орг}$ (около 0,1%), а для осадков области смешения речных и морских вод, также преимущественно песков, – повышенные концентрации $C_{орг}$ (0,5–1,0%). Наиболее высокие концентрации $C_{орг}$ отмечены в алевритах с примесями глинистых илов, что связано с их лучшей сорбционной способностью по сравнению с песками.

Таким образом, не наблюдается единообразия в распределении C^B и $C_{орг}$ в донных осадках на изученном разрезе река–море. Связано это главным образом с особенностями рассматриваемого региона как геохимического барьера. По одну его сторону, в речных водах, несмотря на повышенные концентрации C^B , содержание $C_{орг}$ в донных осадках крайне низкое. Вызвано это тем, что тонкие частицы взвеси, в наибольшей степени обогащенные ОВ, не имеют благоприятных условий для седиментации из-за относительно высоких скоростей течения. По другую сторону барьера, в водах области смешения речных и морских вод, концентрации C^B ниже, чем в речных водах, однако содержание $C_{орг}$ в донных осадках (мелко- и среднезернистых песках) выше, чем в близких по гранулометрическому составу речных осадках (см. табл. 18). В значительной степени это связано с более благоприятными гидродинамическими условиями для осаждения взвешенных частиц, главным образом, благодаря снижению скорости течения воды.

3.3. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЛКАНОВ ДОННЫХ ОСАДКОВ В ЭСТУАРИЯХ Р. АМАЗОНКИ И СЕВ. ДВИНЫ

Результаты исследования фракционного и молекулярного состава алканов в речных и эстуарных осадках представляют интерес как для определения особенностей состава ОВ, выносимого в Мировой океан реками различных климатических зон, так и для типизации ОВ донных осадков рек, зон смешения речных и морских вод и идентификации их основных индикаторных свойств.

С целью поиска в составе ОВ донных осадков информативных индикаторов в механизмах формирования и источников ОВ был проведен кластерный анализ распределения алканов в составе углеводородов и отдельных групп *n*-алканов в донных осадках системы р. Амазонка–океан и р. Сев. Двина–море (Беляева, Артемьев, 1992).

Представленные в табл. 51 данные свидетельствуют о значительных колебаниях содержания различных фракций алканов и основных характеристик их состава в различных типах речных и эстуарных осадков, причем применение общепринятых статистик не дает достоверных различий. Кластеризация по отдельным группам алканов (C_{14} – C_{17} , C_{18} – C_{24} , C_{29} – C_{35} , C_{14} – C_{22}) проводилась методом группировки вокруг эталонных точек, в качестве которых были выбраны станции № 1002 (терригенный

Таблица 51

Основные параметры распределения алканов в донных осадках

Река	№ станции	Сорг, % от сухой массы	Содержание n-алканов во фракциях, отн. %					$C_{14}-C_{22}$	$i-C_{19}$	CPI	
			$C_{14}-C_{17}$	$C_{18}-C_{24}$	$C_{25}-C_{28}$	$C_{29}-C_{35}$	$C_{14}-C_{22}$	$C_{23}-C_{35}$	$i-C_{20}$		
Сев. Двина	1	0,07	12,03	48,95	29,47	9,54	41,89	0,72	0,93	1,18	
	4	0,08	10,05	48,63	25,59	15,71	41,35	0,71	0,66	1,00	
	5	1,18	9,91	49,80	33,21	6,97	36,61	0,58	1,06	1,09	
	6	1,41	16,69	42,16	29,18	11,91	42,98	0,75	1,45	1,31	
	7	0,48	16,55	47,23	27,53	19,70	47,38	0,90	0,99	1,22	
	8	0,32	12,67	52,98	23,53	10,99	43,89	0,78	1,47	1,08	
	9	0,96	13,57	43,74	27,89	14,81	42,35	0,72	0,86	1,30	
	Токантинс	1002	0,09	7,73	39,61	22,22	30,44	32,04	0,47	0,47	0,90
	Мадейра	1021	0,17	11,22	44,25	30,33	14,20	40,50	0,68	0,38	0,86
Амазонка	1009	0,30	21,68	44,82	14,97	18,52	59,83	1,49	0,90	0,89	
Шингу	1006	2,94	24,50	22,66	18,78	34,05	41,94	0,72	0,68	1,64	
Топажос	1013	2,76	15,33	24,32	23,91	39,44	30,14	0,43	0,49	1,25	
Тромбетас	1017	3,41	6,51	32,81	16,85	43,83	16,06	0,19	0,35	0,64	
Негру	1028	1,81	12,38	27,31	13,52	46,80	27,13	0,37	0,57	1,18	
	1034	3,55	3,85	15,90	6,91	73,33	13,56	0,16	0,21	2,00	
Эстуарий	1044	0,47	5,24	22,52	27,27	44,97	23,37	0,30	0,15	1,33	
	1050	0,29	17,49	34,47	18,64	29,39	46,36	0,86	0,78	2,34	
Амазонки	1055	0,67	19,31	36,40	20,13	24,15	50,66	1,03	0,90	2,65	
	1061	0,46	18,94	29,00	18,45	33,60	38,49	0,63	0,79	1,08	

песок Амазонки), № 1006 (терригенный ил Амазонки), № 1044 (терригенный ил эстуария Амазонки) и № 6 (терригенный песок Сев. Двины) (местоположение станций см. рис. 8 и 10). В результате сформировались 4 кластера, объединивших по порядку перечисления эталонов соответственно 2 (10%), 4 (20%), 5 (25%), 9 (45%) определений. При этом лишь два параметра ($C_{14}-C_{17}$ и $C_{18}-C_{24}$) дают разделение на 4 кластера (рис. 73, а), в остальных вариантах сочетаний параметров состава алканов фактически формируются лишь 3 области. Следует отметить, что замена выбранных эталонных проб однотипными не дает смещений в образующихся кластерах. Как видно из рис. 73, а, отчетливо выделяются 3 типа исследованных осадков: А + Е – пески р. Амазонки и Сев. Двины; В – илы эстуария Амазонки; С – илы основного русла р. Амазонки и ее притоков. Основными критериями для их выделения может служить содержание в составе алканов низкомолекулярных компонентов $C_{14}-C_{17}$ и $C_{18}-C_{24}$, дисперсия которых максимальна и определяет полученные кластеры. Это представляет несомненный интерес, так как априори предполагалось, что основным отличительным признаком ОБ донных осадков Амазонки и Сев. Двины должны были быть высокомолекулярные нечеткие алканы, поступающие в донные осадки с наземной растительностью (Farrington, Tripp, 1977) и, естественно, различные для рек разных климатических зон.

Тем не менее, обнаруженная типизация исследованных осадков подтверждается результатами другого вида кластерного анализа, в котором в качестве переменных использовались содержания индивидуальных компонентов алканов от C_{14} до C_{35} . На рис. 73, б показано, что пробы осадков разделяются таким способом практически на те же три группы (пески рек, илы эстуария и илы основного русла и притоков Амазонки), причем наиболее важными параметрами являются алканы C_{16} и C_{17} , которые считаются индикаторами планктоногенного и бактериального ОБ в осадках (Clarke, Blumer, 1967; Nishimura, Baker, 1986), и минорные компоненты алканов C_{22} и C_{33} .

Дальнейшего детального исследования требует обнаруженное сходство параметров распределения алканов в донных осадках Амазонки и Сев. Двины, объединенных в одну группу при разных вариантах кластеризации и характеризуемых также сходным групповым составом битумоидов (см. рис. 71). Однако полученные данные позволяют достаточно достоверно выделить в качестве характерного признака речных песков содержание в составе алканов компонентов $C_{18}-C_{24}$ от 37 до 54% суммы алканов и фракции $C_{14}-C_{17}$ от 7 до 22%. Причем от двух других выделенных групп осадков речные пески отличаются повышенным содержанием *n*-алканов $C_{18}-C_{24}$.

Речные и эстуарные илы содержат 15–36% *n*-алканов $C_{18}-C_{24}$, но они различаются по содержанию $C_{14}-C_{17}$. Самые низкомолекулярные компоненты *n*-алканов в речных илах составляют 3–15% от суммы алканов, а в эстуарных илах – 18–25%, вероятно, за счет увеличения продуктивности вод зоны смещения по сравнению с речными водами. Это подтверждается также более высокими концентрациями планктоногенного *n*- C_{17} в

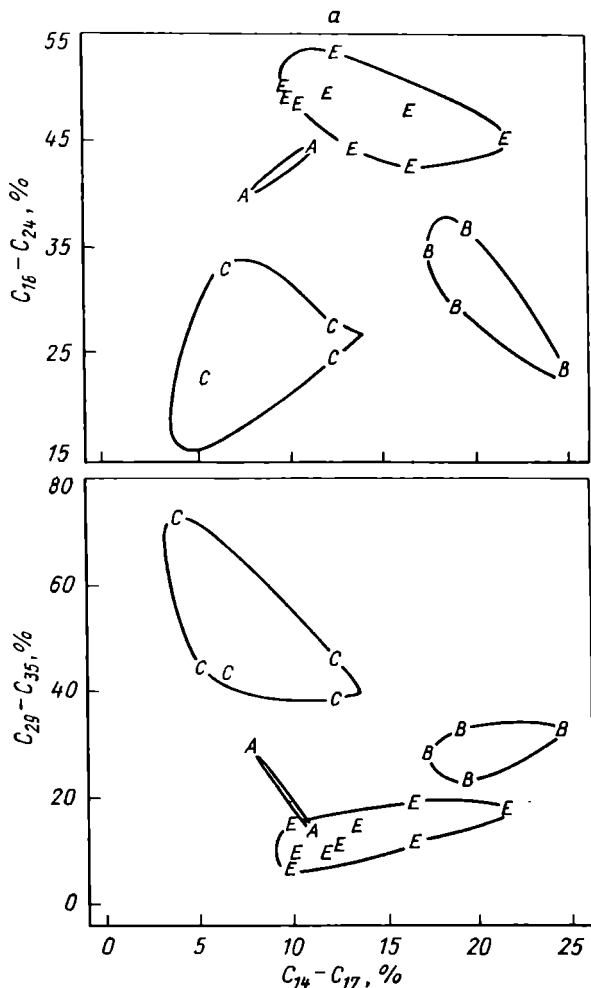
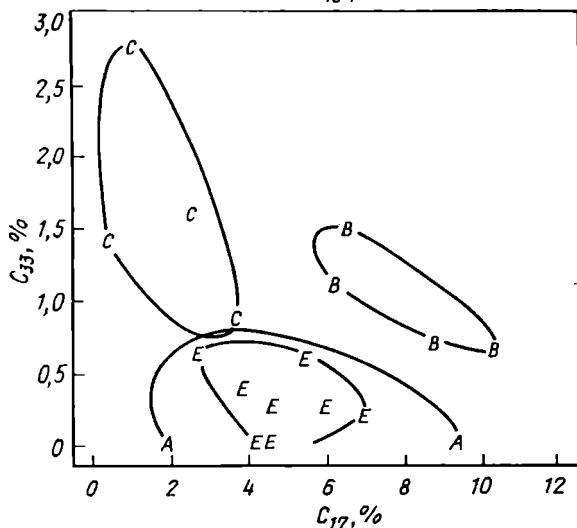
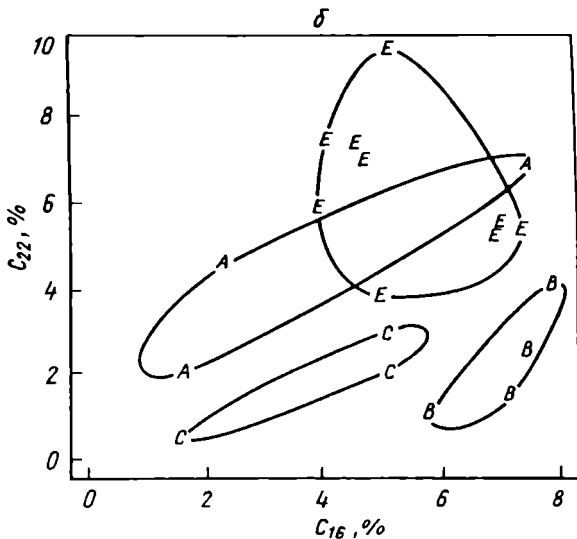


Рис. 73. Кластеризация донных осадков рек Амазонки и Сев. Двины по групповому составу алканов (а) и в системах р. Сев. Двина—море и р. Амазонка—океан по индивидуальному составу n -алканов (б) (Беляева, Артемьев, 1992)

А — терригенные пески р. Амазонки; Е — терригенный песок р. Сев. Двины; С — терригенные илы основного русла и притоков р. Амазонки; В — терригенные илы эстуария р. Амазонки

осадках кластера В (эстуарные илы) относительно кластера С (речные илы) (см. рис. 73, б).

Показательно, что речные пески содержат планктоногенный компонент n - C_{17} и продукт бактериального синтеза n - C_{16} в концентрациях, охватывающих весь диапазон изменения содержания этих алканов в речных и эстуарных илах, но пески отличаются от илов повышенным содержанием n - C_{22} и пониженным содержанием n - C_{35} (см. рис. 73, б). Наличие



n - C_{35} в донных осадках может быть связано с наземным ОВ, которое в тонкодисперсных фракциях осадков сохраняется лучше, и поэтому, несмотря на малую долю этого компонента в составе алканов (0–3%), обладает индикаторными свойствами.

Уверенно судить о происхождении n - C_{22} в донных осадках пока нельзя, хотя оно может быть связано с бактериальным синтезом по аналогии с другими низкомолекулярными алканами. Но повышенные концентрации n - C_{22} в исследованных осадках отмечены в песках, которые теоретически должны содержать меньше бактериального ОВ, чем глинистые осадки

с большей поверхностью частиц. Поэтому природа $n\text{-C}_{22}$ в донных осадках требует дальнейшего изучения, так как и этот индикатор типа осадков может найти применение в органической геохимии.

Таким образом, проведенная обработка результатов анализа состава алканов донных осадков рек Амазонки и Сев. Двины и их эстуариев многомерными статистическими методами позволила разделить исследованные осадки на три группы: речные пески, речные илы и илы эстуарные. Индикаторами для выявления этих групп служат суммарные содержания различных фракций в составе алканов, среди которых наиболее информативными являются $\text{C}_{14}\text{--}\text{C}_{17}$ и $\text{C}_{18}\text{--}\text{C}_{24}$. Если для характеристики выделенных групп осадков использовать весь спектр алканов от C_{14} до C_{35} , то наилучшими индикативными свойствами характеризуются $n\text{-C}_{17}$, $n\text{-C}_{16}$ и $n\text{-C}_{22}$, $n\text{-C}_{35}$. Совместное использование перечисленных параметров дает возможность с достаточной достоверностью типизировать донные осадки рек и областей смешения речных и морских вод.

3.4. ОСОБЕННОСТИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ВЗВЕСИ И ДОННЫХ ОСАДКОВ НА ПЕРИФЕРИИ ОБЛАСТИ СМЕШЕНИЯ РЕЧНЫХ И ОКЕАНСКИХ ВОД (Мозамбикский пролив)

В феврале—июне 1981 г. в 32-м рейсе НИС "Академик Курчатов" нами были изучены особенности преобразования состава ОВ в воде, взвеси и донных осадках на периферии области смешения речных и океанских вод в акваториях, прилегающих к устьям рек Лимпопо (планктон, вода, взвесь, донные осадки) и Замбези (взвесь, донные осадки) (рис. 74).

3.4.1. ВЛИЯНИЕ СТОКА Р. ЛИМПОПО НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗВЕСИ, ПЛАНКТОНА, РОВ И ВОВ В ПРИЛЕГАЮЩИХ ОКЕАНСКИХ ВОДАХ

Исследования были выполнены в слабоопресненных водах с соленостью 30–35‰, распространяющихся к юго-западу от устья р. Лимпопо под влиянием Мозамбикского течения (рис. 75). Ближайшая к устью реки станция располагалась в 2–3 милях от берега. Из рис. 75 видно, что сток р. Лимпопо оказывает влияние на характер распределения всех изученных параметров: взвеси, планктона, ОВ. Их повышенные концентрации приурочены к зоне опресненных вод и убывают в направлении открытого океана, достигая более или менее стабильных величин в водах с соленостью 35‰ и выше, т.е. не подверженных влиянию речного стока.

Направленность зоны повышенных концентраций рассматриваемых показателей (в юго-западном направлении) определяется Мозамбикским течением, а снижение концентраций по мере удаления от устья р. Лимпопо является результатом как разбавления речных вод океанскими, так и влияния процессов флокуляции (или адсорбции—десорбции), происходящих на границе опресненных и соленых вод. Процесс изменения

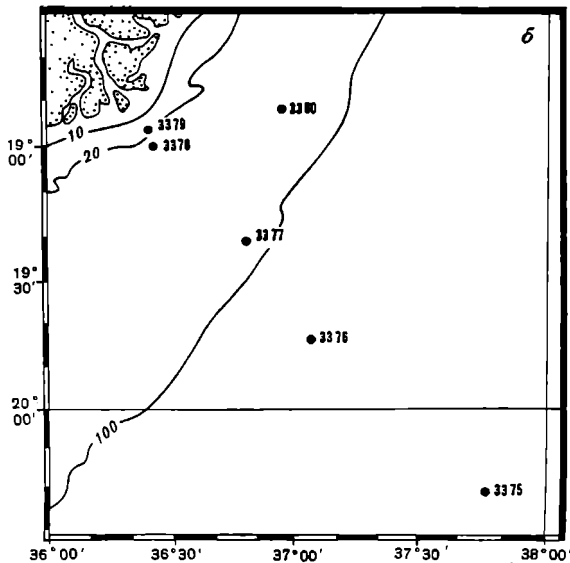
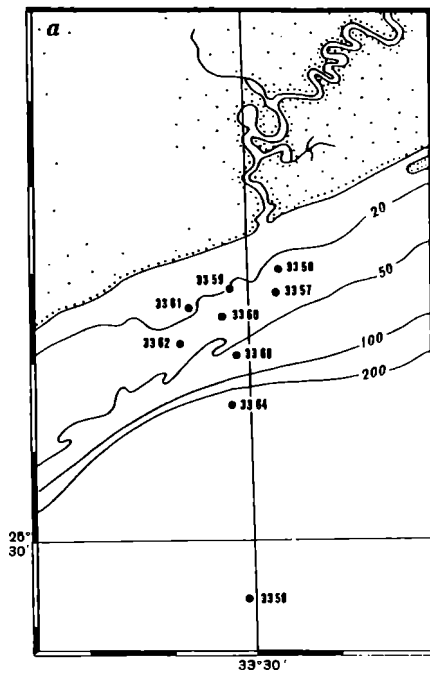


Рис. 74. Местоположение станций отбора проб на разрезах устье р. Лимпопо—океан (а) и устье р. Замбези—океан (б) (май 1981 г.)

Цифры на изобатах — значения глубины в м

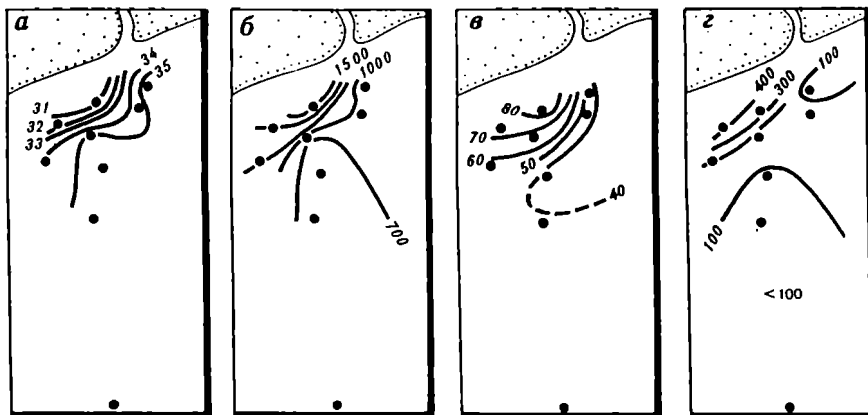


Рис. 75. Распределение солености (в ‰) (а), взвеси (в мкг/л) (б), биомассы планктона (в мг/м³) (в) и С^В (в мкг/л) (г) в водах Мозамбикского пролива, прилегающих к устью р. Лимпопо (Артемьев, 1982)

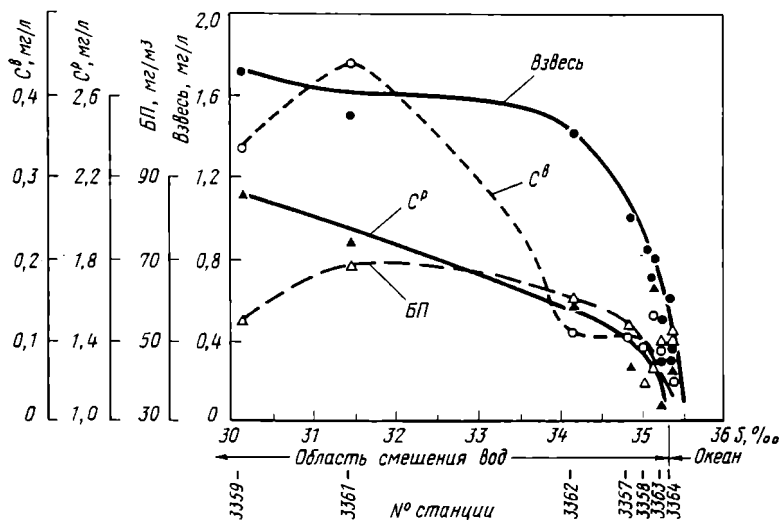


Рис. 76. Зависимость концентрации взвеси, биомассы планктона (БП), С^Р и С^В от солености на периферии области смешения вод р. Лимпопо—океан (Артемьев, 1982)

(уменьшения) концентраций всех изученных компонентов в направлении устья р. Лимпопо—океан заканчивается при переходе к океанским водам, и поэтому границей стабилизации концентраций является изогалина 35‰.

Концентрация взвеси на разрезе устье р. Лимпопо—океан меняется от 0,3 до 2 мг/л и составляет в районе устья р. Лимпопо 1,5–1,7 мг/л, а на удаленных в океан станциях разреза – 0,3–0,6 мг/л (см. рис. 75). По

вертикали, от поверхности до придонного (в 2 м от дна) слоя вод, содержание взвеси в прибрежных водах не испытывает существенных изменений.

Несмотря на влияние, хотя и слабое, речного стока, планктон в районе исследования в основном океанический, за исключением одной станции (№ 3357), где обнаружена солоноватоводная *Acartia* sp. (Пономарева, 1982). Биомасса планктона на изученном разрезе составляет 34–86 мг/м³, в среднем 55 мг/м³, что значительно ниже, чем в продуктивных районах Индийского океана. Сходный со взвесью характер распределения биомассы планктона на разрезе (рис. 76) объясняется приуроченностью его повышенных концентраций к водам, обогащенным биогенными веществами, поступающими в прибрежные воды с речным стоком.

Слабоопресненные воды на изученном разрезе характеризуются повышенными, в сравнении с океанскими водами, концентрациями C^D , источником которого здесь является речной сток и планктон. Содержание C^D в исследованных водах в среднем на порядок превышает содержание C^B и составляет 1,2–2,4 мг/л, в среднем 1,5 мг/л.

Содержание C^B на разрезе р. Лимпопо–океан меняется от 0,014 до 0,443 мг/л и в среднем составляет 0,12 мг/л. Как видно, концентрация взвешенного органического материала в несколько раз превышает биомассу планктона, особенно в прибрежных водах (см. рис. 75). Источником ВОВ на изученном разрезе являются не только планктонные организмы, остатки их тканей и т.п., а и речной сток. Сопоставление характера распределения биомассы планктона и C^B на разрезе показывает, что терригенное ОВ в общей сумме ВОВ преобладает в опресненных водах, а в направлении устья р. Лимпопо–океан его содержание уменьшается и доля C^B во взвеси от 30% в районе устья р. Лимпопо до 10–15% в удаленных от устья реки водах Мозамбикского пролива (рис. 77). По вертикали содержание C^B в зоне опресненных вод уменьшается от поверхности до дна в 1,5–2 раза. Здесь же наблюдается и уменьшение ВОВ в составе взвеси примерно на 30%. Это связано не столько с деструкцией органических соединений в процессе осаждения на дно, что характерно для открытых районов океана, сколько с различиями в генезисе ВОВ в поверхностных и придонных слоях воды в приустьевых районах. Источником ВОВ в поверхностных слоях воды здесь являются в первую очередь речные воды и планктон, а в придонных водах – взвешенные частицы, принесенные из других районов океана.

Как отмечалось, основная особенность распределения отдельных компонентов ВОВ (углеводов, липидов, лигнина) на разрезе устья р. Лимпопо–океан выражается в уменьшении их абсолютных концентраций по мере удаления в сторону океана (рис. 77, 78). Содержание углеводов меняется от 4 до 21 мкг/л и в среднем составляет 10 мкг/л. В придонных слоях воды, особенно в опресненных водах, содержание ВУ, как правило, ниже, чем в поверхностных. В составе ВОВ содержание углеводов меняется от 3,6 до 42,8% и в среднем составляет 12,8%. В придонных слоях воды содержание углеводов в составе ВОВ, как правило, возрастает за счет избирательного сохранения в составе ОВ устойчивых к распаду

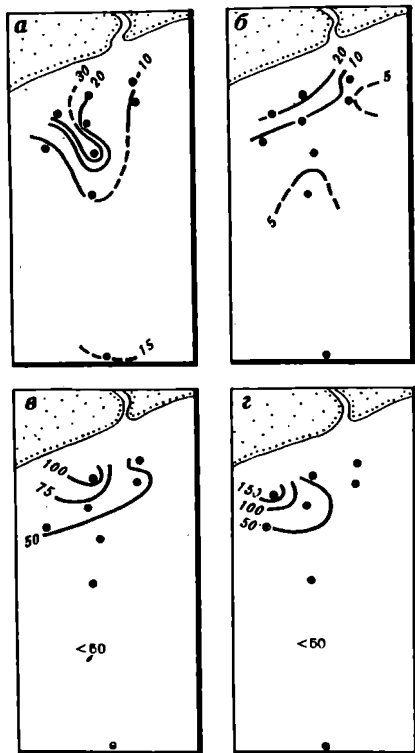


Рис. 77

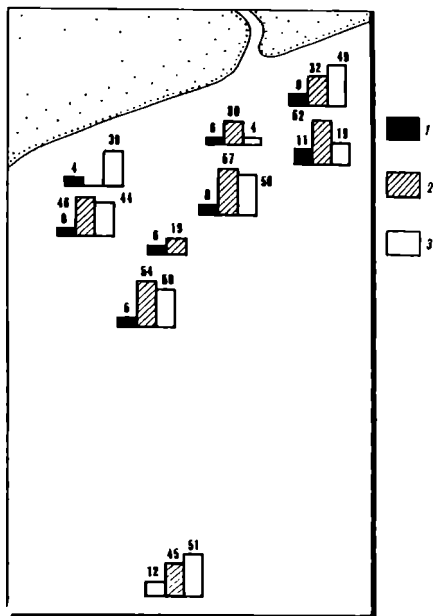


Рис. 79

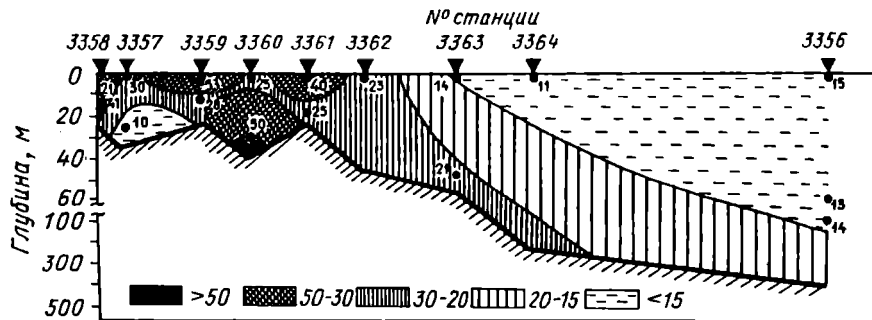


Рис. 78

Рис. 77. Распределение C^B (в % от сухой массы) (а), углеводов (в мкг С/л) (б), липидов (в мкг/л) (в) и лигнина (в мкг С/л) (г) в районе устья р. Лимпопо (Артемьев, 1982)

Рис. 78. Вертикальное распределение взвешенных углеводов (в мкг/л) на разрезе устье р. Лимпопо—океан (март—апрель 1981 г.)

Рис. 79. Распределение углеводов (1), липидов (2) и лигнина (3) в составе ВОВ (в %) на разрезе устье р. Лимпопо—океан (Артемьев, 1982)

структурных полисахаридов клеточных стенок планктонных организмов (Артемьев, 1976). В целом, как видно, углеводы составляют незначительную часть от общей суммы ОВ.

Липиды в исследованных пробах взвеси составляют 18–101 мкг/л, в среднем 45 мкг/л. По мере удаления от устья р. Лимпопо в океан их содержание в поверхностных водах уменьшается от 100 до 20 мкг/л (см. рис. 77). В составе БОВ содержание липидов меняется от 18,7 до 56,5% и в среднем составляет 40,7%. Следовательно, липиды являются одним из основных компонентов изученной взвеси.

Содержание лигнина в поверхностной взвеси, а точнее, одного из основных структурных компонентов лигнина – параоксибензальдегида, меняется от 15 до 174 мкг/л и в среднем составляет 54 мкг/л. В направлении океана содержание лигнина во взвеси уменьшается от 150 до 20–30 мкг С/л (см. рис. 77). В составе БОВ на лигнин приходится 4,4–55,8%, в среднем 39,0%. По мере удаления от устья р. Лимпопо в океан содержание лигнина в составе БОВ возрастает (рис. 79). В районах океана, удаленных от континента, возможным источником лигнина во взвеси и донных осадках может быть атмосферная пыль, содержащая споры и пыльцу наземных растений (Бобылева, 1982).

3.4.2. ТРАНСФОРМАЦИЯ СОСТАВА ОВ ДОННЫХ ОСАДКОВ

Результаты изучения состава ОВ донных осадков на разрезах устье р. Замбези–океан и устье р. Лимпопо–океан (Данюшевская и др., 1990) показали, что содержание $S_{орг}$ в терригенных пелитовых и алевроитово-пелитовых илах составляет 0,16–2,2%, биогенного аморфного кремнезема – 0,08–0,62%, азота – 0,04–0,16%, отношение C/N изменяется от 10 до 26.

Донные осадки на исследованных разрезах характеризуются битуминозностью, близкой к фоновой для Мирового океана (содержание битумоида $A_{хл}$ составляет в среднем 0,9% от ОВ). Повышенной битуминозностью отличаются мелкозернистые пески в районе устья р. Замбези (рис. 80). В верхнем слое донных осадков (песков) битуминозность снижается в пелагическом направлении. Рубежом резкого падения битуминозности является верхняя часть континентального склона (рис. 80). Это, по-видимому, связано с тем, что в донных осадках глубоководных зон накапливается более консервативное полимеризованное ОВ (Романкевич, 1977).

ГК присутствует почти во всех пробах донных осадков, кроме песков. Изменения содержания и состава ГК в пелитовых илах в направлении река–океан хорошо видны на разрезе устье р. Лимпопо–океан (Данюшевская, Романкевич, 1987). Среднее содержание ГК в донных осадках шельфа составляет 0,56% в расчете на сухую массу и 17,8% от ОВ. В глубоководных осадках содержится примерно в 10 раз меньше ГК (0,05% в расчете на сухую массу и 1,7% от ОВ), что вызвано полимеризацией глубоководного ОВ и переходом ГК в нерастворимые, устойчивые к распаду ОВ (Данюшевская, Романкевич, 1987).

Концентрация лигнина в поверхностном слое (0–5 см) донных осадков

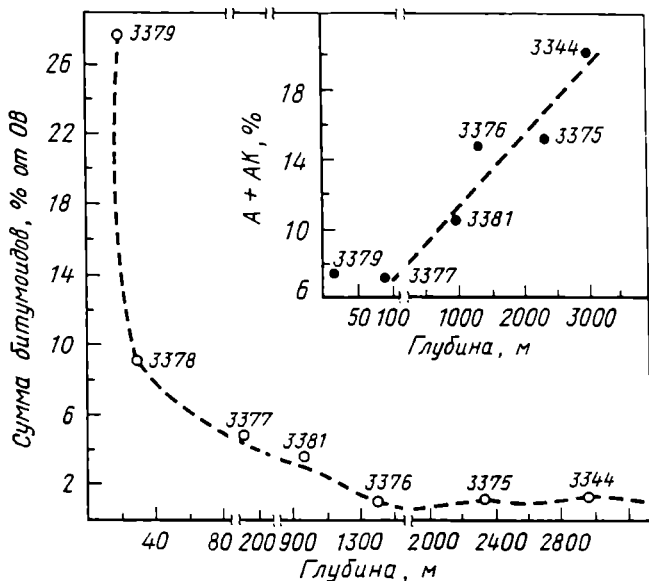


Рис. 80. Изменение битуминозности ОВ поверхностного слоя донных осадков на разрезе устье р. Замбези—океан (Данюшевская, Романкевич, 1987)

А + АК — содержание асфальтенов + асфальтогеновых кислот в битумоиде, %

на разрезе устье р. Лимпопо—океан меняется от 0,4 до 1,9 мг С/л и составляет 7–9% от ОВ (Бобылева, 1982). Повышенные концентрации лигнина характерны для донных осадков в районе устья р. Лимпопо. С удалением от устья реки в океан содержание лигнина в донных осадках резко падает (в расчете на сухую массу), но в то же время возрастает его доля в составе ОВ.

Исследование трансформации состава ОВ в ряду взвесь—донные осадки в системе река—море показало следующее.

По составу ОВ в системе река—море хорошо различаются речные воды, воды эстуария и океана. В направлении река—океан во взвеси снижается содержание наиболее лабильных компонентов (АК и ВУ), меняется соотношение групп АК (увеличивается содержание нейтральных АК и уменьшается содержание основных АК) и их индивидуальный состав, состав ВУ (возрастает доля наиболее стойких к распаду углеводородных соединений), снижается содержание битумоидов (за счет, в первую очередь, битумоида $A_{\text{хл}}$), трансформирующихся, видимо, в стойкое к распаду "остаточное" ОВ. Таким образом, типичным процессом трансформации ВОВ в направлении река—эстуарий—океан является уменьшение реакционноспособных соединений и увеличение доли биологически стойких ОВ (гуминов).

По резкой смене состава ОВ, изменению структуры и концентрации компонентов ВОВ в направлении река—эстуарий—океан можно определить границу влияния речного стока на состав ВОВ в системе река—море.

Для эстуарного ВОВ, как и для речного, характерно отсутствие ГК, следовательно, процесс трансформации ВОВ в сторону образования геополимеров типа ГК (гумификация) для ВОВ системы река–море не характерен.

Доминирующим процессом преобразования ОВ в терригенных илах в направлении река–море как в экваториальной гумидной, так и в северной гумидной зонах является дегумификация–гуминизация.

По составу битумоида $A_{хл}$ различаются два типа донных осадков в системе река–море – терригенные пески и илы, что свидетельствует о существовании двух генетических типов битумоида $A_{хл}$, формирование состава которого определяется не столько источником ОВ, сколько средой осадкообразования и связью с минеральной частью осадка.

Анализ битумоида $A_{хл}$ в терригенных песках и терригенных илах арктических морей (Романкевич и др., 1982), Атлантического и Индийского океанов (Данюшевская, 1984; Данюшевская, Романкевич, 1987) показывает, что отмеченное нами различие в составе битумоидов терригенных песков и терригенных илов (соотношение масел, смол и асфальтенов) в эстуарии р. Амазонки и Сев. Двины является фактически глобальной закономерностью (рис. 71).

Как и в реке, характерным процессом трансформации состава ОВ в ряду взвесь–донные осадки в эстуарии является гумификация–дебитуминизация.

Характерным процессом трансформации состава ОВ песков в системе река–море являются дебитуминизация и возрастание доли гуминов в составе ОВ. Для ОВ эстуарных песков, как и для речных, характерно отсутствие ГК, свидетельствующее о том, что гумификация ОВ не имеет места в грубозернистых донных осадках из-за быстрого разрушения в них относительно лабильных соединений, способных трансформироваться в геополимеры типа ГК.

По изменению состава ОВ донных осадков в системе река–море, как и ВОВ, можно установить границу, разделяющую донные осадки с речным типом ОВ от осадков с океанским типом ОВ.

Граница перехода от речного к морскому (или океанскому) типу ОВ отчетливо выделяется по изменению содержания в ОВ донных осадков АК, ГК, битумоида $A_{хл}$ и $A_{сп-б}$. Местоположение этой границы относительно устья реки, ее удаленность от устья реки определяются величиной стока, гидродинамикой вод, прилегающих к устью реки, и поэтому индивидуально для каждого эстуария или области смешения речных и морских вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение вопросов геохимии ОВ, выносимого речным стоком в океан, в системе река–область смешения речных и морских вод–море позволило получить принципиально новые данные о содержании и распределении ОВ в реках и областях смешения речных и морских вод, а также обнаружить общие закономерности и особенности поведения ОВ в системе река–море и его влияния на окружающую природную среду.

Основная масса ОВ выносится реками в моря и океаны преимущественно в растворенной форме (60–90%). Анализ данных о количестве РОВ и ВОВ, выносимых речным стоком в моря и океаны, приводит к выводу о распределении потоком речного РОВ и ВОВ в соответствии с климатической зональностью. Наибольшие потоки как РОВ, так и ВОВ характерны для рек экваториальной гумидной зоны, где они составляют соответственно 75,8 и 90,2% от общего количества РОВ и ВОВ, ежегодно выносимого в моря и океаны реками мира, соответственно $0,204 \cdot 10^9$ и $0,184 \cdot 10^9$ т/год.

Климатическая зональность проявляется также в распределении относительных концентраций C^P и C^B в реках мира. Повышенные концентрации C^P характерны для рек северной гумидной зоны, что связано с поступлением ОВ преимущественно гумусового генезиса из почв таежно-лесной, лесотундровой и тундровой зон. Относительное увеличение доли ВОВ в речных водах имеет место в горных реках и связано с обилием взвешенных частиц в речной воде. Наиболее высокие концентрации ВОВ характерны для рек экваториальной гумидной зоны со сложным горным рельефом водосборных бассейнов (реки юго-восточной Азии и др.).

С климатическими особенностями региона, определяющими стадии развития наземной растительности, влияющими на формирование источников питания рек, связана и сезонная изменчивость концентраций и состава речного ОВ. В устьях рек северной и умеренной гумидной зоны наибольшие концентрации ОВ наблюдают в период паводка. В реках северной гумидной зоны повышенные концентрации C^B имеют место также и в зимний сезон, что связано с низкими темпами деструкции ВОВ в условиях низкой температуры воды.

Отличительными особенностями распределения РОВ и ВОВ вдоль русла рек, не подверженных практически влиянию техногенных загрязнений, является отсутствие ярко выраженных экстремальных концентраций РОВ и ВОВ. Именно такая закономерность была обнаружена в основном русле р. Амазонки, где проводили измерения концентраций C^P и C^B на протяжении более 2000 км, от места слияния рек Солимоинс и Негру до устья.

Таблица 52

Трансформация ОВ в системе река—море (Семенов, 1967, 1971; Романкевич, 1977; Смирнов и др., 1978; Варшал и др., 1979; Артемьев, 1981; Артемьев, Даяшевская, 1988; Seifert, Ittekkot, 1985; Ittekkot et al., 1982a; Degens, Ittekkot, 1985; Ertel et al., 1986).

Место отбора проб	Объект исследования	Сорг	Аминокислоты	Углеводы	Гуминовые вещества	Битумоиды		ООВ
						А _{хл}	А _{сп-б}	
Реки	Вода	7 мг/л	4—5	10—20	60—80			
	Взвесь	2 мг/л	10	15	Н/о	20	30	30
	Почвы (бассейн р. Амазонки)	2—4%	Нет данных		20—25	1—2	1—2	73
	Илы	1—3%	2—3	5—10	20—50		10—15	50—75
	Пески	0,1%	Нет данных		Н/о		5—10	80—90
Области смешения морских и речных вод	Вода	3—13 мг/л	Нет данных	10—25	Нет данных	Нет данных		
	Взвесь	1 мг/л	0,2*	13	Н/о	2—10	25—50	40—70
	Илы	0,5%	2	Нет данных	8	1—2	1—2	88
	Пески	0,6%	Н/о	То же	10	2—4	1—2	86
Моря, океаны	Вода	1—2 мг/л	5—30	10—40	—	—	—	—
	Взвесь	0,1 мг/л	5—30	10—30	4—10		3—30	50—75
	Илы	0,5%	1—7	5—15	10	5	1	85—90

Примечание. Содержание аминокислот, углеводов, гуминовых веществ, битумоидов и ООВ дано в % от ОВ.

*"Свободные" АК.

Основную часть РОВ речных вод (60—80%) составляют стойкие к распаду геополимеры типа ГК, источником которых являются почвы (табл. 52). Содержание лабильных компонентов (АК, углеводов) в большинстве рек мира составляет (в сумме) 30% от РОВ и 15% от ВОВ.

В системе река—море в ряду взвесь—донные осадки процесс гумификации имеет место лишь в терригенных илах. Ни во взвеси, ни в терригенных песках гумификация ОВ практически не наблюдается из-за быстрого разрушения в резко окислительных условиях лабильных соединений, потенциально способных формировать геополимеры типа ГК (см. рис. 70).

Исследование процесса трансформации ОВ в речных водах и донных осадках выявило ряд закономерностей. Так, отличительной чертой преобразования ОВ в ряду взвесь—донные осадки является дебитуминизация—утилизация битумоидных компонентов, существенно преобладающих

во взвеси, в процессе диагенеза на поверхности донных отложений (см. рис. 70). Битумоиды при этом трансформируются в нерастворимые комплексы или сорбционные комплексы с ГК (Романкевич, 1977). Отсутствие ГК во взвеси свидетельствует о том, что в донных осадках ГК образуются главным образом *in situ*. Тем не менее, нельзя исключать принципиальную возможность поступления почвенных ГК на поверхность донных отложений по цепочке почвы—речная вода—планктон—продукты жизнедеятельности и деструкции планктона—донные осадки. В определенных условиях растворенные в воде ГК могут быть источником питания для водных организмов (Spitzu et al., 1991) и, следовательно, попадать в пищевую цепь и в процессе биоседimentации захороняться в донных речных осадках.

Сопоставление данных о составе ОВ речных терригенных илов северной и экваториальной гумидной зон показывает, что интенсивность процесса гумификации ОВ донных отложений определяется климатической зональностью. Процесс гумификации ОВ в речных терригенных илах северной гумидной зоны проходит менее активно, чем в условиях тропического климата. В речных терригенных илах экваториальной гумидной зоны условия для гумификации ОВ более благоприятные, чем в соответствующем гранулометрическом типе осадков в северных широтах, благодаря повышенной температуре воды (в среднем 29°C в течение всего года) и более активной в связи с этим деятельностью микроорганизмов и донной фауны по трансформации ОВ в поверхностном слое донных осадков, ведущей к гумификации ОВ.

Независимо от климатической и циркумконтинентальной зональности осадкообразования в системе река—море выделяется ОВ двух типов, связанное соответственно с песками и терригенными илами. ОВ песков отличается от ОВ илов отсутствием ГК, повышенным содержанием битумоидов и остаточного ОВ, а также составом битумоида $A_{ХЛ}$ (в битумоиде $A_{ХЛ}$ песков более высокое содержание масел, см. рис. 70, 71, табл. 53). Различия в составе ОВ терригенных песков и илов, в частности в составе битумоида $A_{ХЛ}$, связаны с условиями формирования ОВ в поверхностном слое донных осадков их связью с минеральной частью осадка как "среды обитания" микроскоплений ОВ, поступивших в донные осадки либо в составе взвеси, либо образованных *in situ* при участии донной фауны и микроорганизмов. Известно, что в терригенных илах процессы сорбции ОВ глинистыми минералами способствуют сохранению ОВ при микробиологической атаке на ранних стадиях диагенеза. В песках же частицы ОВ находятся в "свободном" состоянии, не связаны с минеральной частью осадков, как в глинистых илах, и подвержены в связи с этим механическому разрушению и биодеградации.

Поступая с речным стоком в морскую океанскую среду, РОВ и ВОВ претерпевают ряд сложных трансформаций под влиянием физико-химических и биогеохимических процессов в области смешения речных и морских вод. Данные натурных наблюдений в эстуариях рек различных климатических зон Земли, а также результаты экспериментов по перемешиванию фильтрованных речных и океанских вод показали, что под влиянием

Таблица 53

Состав битумоида $A_{\text{ХИ}}$ (в %) в донных осадках системы река—море

Объект исследования (число проб)	Масла (I)	Смолы (II)	Асфальтены (III)	I : II : III
Илы				
р. Амазонка (6)	$\frac{18,3 - 30,2}{25,6}$	$\frac{61,8 - 69,3}{65,5}$	$\frac{8,1 - 12,7}{10,1}$	2 : 6 : 1
р. Сев. Двина (4)	$\frac{20,4 - 23,1}{21,8}$	$\frac{60,7 - 67,9}{64,3}$	$\frac{10,1 - 11,0}{10,5}$	2 : 6 : 1
Эстуарий р. Амазонки (4)	$\frac{27,8 - 41,6}{32,5}$	$\frac{47,7 - 59,6}{54,1}$	$\frac{4,8 - 12,2}{9,8}$	3 : 6 : 1
Пески				
р. Амазонка (7)	$\frac{39,9 - 52,0}{45,1}$	$\frac{40,9 - 43,4}{42,1}$	$\frac{5,3 - 16,0}{10,7}$	4 : 4 : 1
р. Сев. Двина (4)	$\frac{41,6 - 62,9}{51,0}$	$\frac{33,7 - 52,7}{43,7}$	$\frac{2,5 - 6,0}{4,4}$	12 : 10 : 1
Двинский залив	51,6	35,4	12,8	4 : 3 : 1

Примечание. В числителе приведены предельные значения; в знаменателе — средние.

янием главным образом физико-химических процессов (флокуляции, адсорбции—десорбции) на всех стадиях перемешивания вод идет процесс преобразования $POB \rightleftharpoons BOB$. Наиболее интенсивно этот процесс протекает в водах с соленостью 5–10%. Выполненные расчеты, статистическая обработка полученных данных показали, что поведение C^P и C^B в областях смешения речных и морских вод, как правило, не соответствует линии простого разбавления, а имеет "неконсервативный" характер в результате перехода POB во взвешенную форму и обратно в растворенную на разных стадиях перемешивания речных и океанских вод.

С помощью разработанной модели на примере эстуария р. Амазонки дана оценка "потерь" речного OB при смешении речных и океанских вод: для POB — 25%, для BOB — 80%. Если принять, что такие величины потерь в целом характерны для областей смешения речных и морских вод, получим, что ежегодно в пелагиаль океана поступает $153 \cdot 10^6$ т речного C^P и $37 \cdot 10^6$ т речного C^B . В областях смешения речных и морских вод остается соответственно $51 \cdot 10^6$ т C^P и $147 \cdot 10^6$ т C^B .

Поведение OB и ряда микроэлементов (медь, цинк, никель, хром) в областях смешения речных и морских вод в зависимости от солености имеет сходный, взаимосвязанный характер, что свидетельствует об их

миграции в системе река–море преимущественно в форме комплексных соединений ОВ–металл.

Если физико-химические процессы определяют поведение РОВ и ВОВ при перемешивании пресной и соленой воды и связаны с изменением солености воды, то биогеохимические процессы обуславливают трансформацию ОВ в процессе седиментогенеза и раннего диагенеза. В системе река–море следует различать биогеохимические процессы трансформации ОВ, идущие в двух направлениях: река–эстуарий–океан и взвесь–донные осадки.

Основная направленность преобразования состава ВОВ в направлении река–океан–гуминизация–снижение концентрации наиболее реакционноспособных, лабильных соединений (АК, углеводов), содержания битумоидов (за счет, в первую очередь, битумоида $A_{ХЛ}$) и увеличение доли химически и биологически стойких ОВ.

Доминирующим процессом преобразования ОВ в терригенных илах в направлении река–море как в северной гумидной зоне, так и в экваториальной гумидной зоне является дегумификация–гуминизация, а в песках – дебитуминизация–гуминизация.

Повышенное содержание ГК в терригенных илах эстуария р. Амазонки по сравнению с эстуарием р. Сев. Двины свидетельствует о том, что в эстуариях, как и в реке, процесс гумификации наиболее активно протекает в экваториальной гумидной зоне (по сравнению с северной гумидной зоной).

В ряду взвесь–донные осадки (терригенные илы) в эстуарии, как и в реке, характерным процессом является дебитуминизация–гумификация.

По изменению соотношения компонентов ВОВ и ОВ донных осадков в направлении река–эстуарий–океан можно установить границу влияния речного стока на состав ОВ в системе река–море, разделяющую среды с речным и океанским типом ОВ. Это дает возможность прогнозировать дальность распространения основной массы ОВ, в том числе и загрязнений, в морях и океанах, что имеет первостепенное практическое значение и важно для решения ряда народнохозяйственных задач (см. рис. 70, 71).

Как известно, главной закономерностью распределения $C_{орг}$ в океанских осадках является циркумконтинентальная локализация концентраций $C_{орг}$ (Романкевич, 1977). Она выражается в приуроченности повышенных содержаний $C_{орг}$ к периферическим зонам океанов, к осадкам заливов, лагун и т.п. Особо крупные массы $C_{орг}$ накапливаются в зонах выноса осадочного материала реками южной и юго-восточной Азии и западной Африки (более 200 г/м^2 за 1000 лет) (Романкевич, Бобылева, 1990), для которых характерны наибольшие потоки речного РОВ и ВОВ. Именно здесь, в тропических широтах, обнаружены и наибольшие запасы нефти в дельтовых донных осадках (Геодекян и др., 1988). Таким образом, можно констатировать, что региональные особенности накопления речного ОВ в приустьевых акваториях морей и океанов, характерные для геологического прошлого, сохраняются и в современную эпоху.

Известно, что в приустьевых областях морей и океанов складываются весьма благоприятные условия для накопления и относительно быстрого погружения обогащенных ОВ илов, формирования различных форм песчаных тел. Наиболее благоприятные для нефтеобразования донные отложения накапливаются в условиях, сочетающих особенности дельты и залива. Эти донные осадки были названы дельтово-эстуариевыми (Вебер и др., 1960). Именно здесь создаются все необходимые предпосылки для последующей генерации, аккумуляции и консервации нефти и газа. В зоне река–море накапливаются мощные толщи терригенных пород с хорошими коллекторскими свойствами, обогащенных ОВ (Марковский, 1973).

Многочисленные исследования доказывают закономерную связь крупнейших месторождений нефти с дельтовыми и авандельтовыми отложениями палеорек. Изучение истории развития рек мира показывает, что часто они носят унаследованный характер от палеорек. Речные долины многих современных и палеорек в основных чертах совпадают (Волга, Дон, Днепр, Обь, Ориноко, Миссури, Миссисипи, Ганг, Брахмапутра и др.).

Исключительная роль устьевых областей древних рек в нефтегазонакоплении подтверждается следующими данными: к настоящему времени более чем в 40 нефтегазоносных бассейнах мира выявлена продуктивность дельтовых отложений, среди которых открыто около 1500 скоплений УВ (Марковский, 1981). Коллекторы дельтового происхождения в бассейнах пассивных окраин континентов вмещают более 10 млрд т нефти и почти 7 трлн м³ газа. Например, в бассейнах, расположенных в зоне перехода от Филиппинской дуги к азиатскому континенту, дельтовые отложения становятся основными нефте- и газомещающими образованиями: они содержат 0,9 млрд т нефти и 1,1 трлн м³ газа (Геодекян и др., 1988).

Изучение современных биогеохимических процессов в системе река–море расширяет наши представления о процессах преобразования ОВ в устьях палеорек. Только в результате изучения физико-географических, геохимических и биологических процессов, протекающих в современных устьях рек, стало возможным объяснить причины высокой продуктивности отложений этих областей при условии их погружения на оптимальную глубину, соответствующую главной фазе нефте- или газообразования (Марковский, 1981).

Таким образом, изучение особенностей поведения ОВ в областях смешения речных и морских вод, биогеохимических процессов в системе река–море тесно связано с вопросами нефтегазообразования. Современные эстуарии, приустьевые участки рек по сути представляют собой природные полигоны, исследование которых поможет лучше представить условия формирования в далеком прошлом нефтяных месторождений.

Работы по геохимии и биогеохимии ОВ в системе река–море представляют несомненный практический интерес и в связи с чрезвычайно неблагоприятной экологической обстановкой, сложившейся в устьях многих крупных рек на территории нашей страны.

Важнейшими задачами будущих исследований по геохимии ОВ в системе река–море являются следующие.

1. Организация и проведение систематических (сезонных, ежегодных) биогеохимических исследований в устьевых областях и эстуариях крупных рек России с применением современных методов исследования и новейшей аппаратуры.

2. Изучение механизма миграции ОВ, выносимых речным стоком, в ряду вода–взвесь–донные осадки с акцентом на обнаружение мест захоронения речного ОВ в донных осадках эстуариев.

3. Разработка рекомендаций по рациональному хозяйствованию, освоению минеральных и биологических ресурсов в устьях рек и прилегающих к ним морей.

ЛИТЕРАТУРА

- Агрохимическая характеристика основных типов почв СССР. М.: Наука, 1974. Т. 15: Пойменные почвы.
- Айзатуллин Т.А., Лебедев В.Л., Хайлов К.М. Океан: Активные поверхности и жизнь. Л.: Гидрометеоздат, 1979. 191 с.
- Алдакимова А.Я., Некрасова М.Я., Студеникина Е.И. Гидробиологический режим Азовского моря и его изменения в связи с преобразованием речного стока // Вопросы биогеографии Азовского моря и его бассейна. Л.: Геогр. о-во СССР, 1977. С. 90–103.
- Алекин О.А. Общая гидрохимия. Л.: Гидрометеоздат, 1948. 208 с.
- Алекин О.А. К познанию стока растворенных веществ с территории СССР // Метеорология и гидрология. 1951. № 3. С. 33–39.
- Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоздат, 1970. 444 с.
- Алекин О.А., Бражникова Л.В. Вынос растворенных веществ с земной поверхностью // Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 28–38.
- Алекин О.А., Бражникова Л.В. Сток растворенных веществ с территории СССР. М.: Наука, 1964. 144 с.
- Алекин О.А., Моричева Н.Б. Насыщенность карбонатом кальция воды эстуариев // ДАН СССР. 1959. Т. 126, № 2. С. 295–298.
- Алекин О.А., Моричева Н.Б. Изменение насыщенности карбонатом кальция речной воды при смешении ее с морской водой // Гидрохим. материалы. 1961. Т. 31. С. 95–107.
- Алмазов А.М. Гидрохимия устьевых областей рек. Киев: Изд-во АН УССР, 1962. 255 с.
- Алмазов А.М. Гидрохимические исследования устьевых областей рек СССР // Гидрохим. материалы. 1967. Т. 65. С. 35–52.
- Аникиев В.В. Короткопериодные геохимические процессы и загрязнение океана. М.: Наука, 1987. 193 с.
- Аникиев В.В., Бадтуева О.С., Лобанов А.А. Поведение тяжелых металлов при смешении речных и морских вод. Речная часть эстуария. Миграция взвешенных и растворенных форм тяжелых металлов // Геохимия. 1985. № 7. С. 1014–1024.
- Артемьев В.Е. Углеводы в водах и донных осадках океана // Биогеохимия диагнеза осадков океана. М.: Наука, 1976. С. 20–58.
- Артемьев В.Е. Органический углерод и углеводы в устьях рек южных морей СССР // Литология и полезн. ископаемые. 1981. Т. 13. С. 142–148.
- Артемьев В.Е. Биогеохимия взвеси на разрезе устья р. Лимпопо–Мозамбикский пролив // Нефтегазогенетические исследования в Индийском океане. М.: ИОАН СССР, 1982. С. 52–59.
- Артемьев В.Е. Биохимические исследования в эстуариях // Биогеохимия океана. М.: Наука, 1983. С. 48–59.
- Артемьев В.Е. Геохимия растворенного и взвешенного органического углерода // Амазония. М.: Наука, 1988. С. 114–129.
- Артемьев В.Е., Бобылева Н.В., Лучарев С.В. Растворенное и взвешенное органическое вещество в зоне смешения речных и морских вод Рижского залива // Океанология. 1981. Т. 21, вып. 2. С. 286–292.

Артемьев В.Е., Горшков А.Г. Некоторые особенности поведения взвешенных микроэлементов и органического углерода при смешении речных и морских вод в Балтийском море // Лавинная седиментация в океане. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1982. С. 118–129.

Артемьев В.Е., Данюшевская А.И. Органическое вещество взвеси и донных осадков в бассейне и эстуарии р. Амазонки // Геохимия. 1988. № 7. С. 1020–1036.

Артемьев В.Е., Демина Л.Л., Вайнштейн М.Б. Органическое вещество и микроэлементы в водах эстуария р. Кубань и юго-восточной части Азовского моря // Океанология. 1982. Т. 22, вып. 5. С. 764–769.

Артемьев В.Е., Краюшкина Л.Н., Романкевич Е.А. Определение общей суммы углеводов в океанских осадках // Там же. 1971. Т. 11, вып. 6. С. 1125–1128.

Артемьев В.Е., Лазарева Е.В. Особенности трансформации органического вещества в водах Атлантического океана в районе устья р. Амазонки // Геохимия. 1986. № 12. С. 1771–1779.

Артемьев В.Е., Лазарева Е.В., Иджиан М.Г. Органическое вещество в эстуарии р. Сев. Двины // Литология и полез. ископаемые. 1984. № 5. С. 51–57.

Артемьев В.Е., Шапиро Г.И. Поведение органического вещества в области смешения вод р. Амазонки и океана // ДАН СССР. 1987. Т. 292, № 2. С. 459–463.

Беляева А.Н. Алканы и связанные жирные кислоты в донных осадках болгарского шельфа // Биогеохимические исследования болгарского шельфа. М.: ИОАН СССР, 1987. С. 80–94.

Беляева А.Н., Артемьев В.Е. Классификация состава алканов в донных осадках системы река–море // Докл. РАН. 1992. Т. 327, № 2. С. 262–265.

Бобылева Н.В. Лигнин в Балтийском море // Тез. докл V Всесоюз. шк. по мор. геологии. М., 1982а. С. 156–157.

Бобылева Н.В. Лигнин в морской взвеси и донных осадках как индикатор терригенного органического вещества // Нефтегазогенетические исследования в Индийском океане. М.: ИОАН СССР, 1982б. С. 89–100.

Бобылева Н.В., Пересыпкин В.И. Лигнин в донных осадках болгарского шельфа // Биогеохимические исследования болгарского шельфа. М.: ИОАН СССР, 1987. С. 62–73.

Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Романкевич Е.А. Органическое вещество взвесей и донных осадков морей и океанов // Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1970. С. 35–103.

Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Лесн. пром-сть, 1973. Т. 3. С. 354–387.

Бордовский О.К. Органическое вещество морских и океанских осадков в стадии раннего диагенеза. М.: Наука, 1974. 104 с.

Варшал Г.М., Кошечева И.Я., Сироткина И.С., и др. Изучение органических поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов // Геохимия. 1979. № 4. С. 598–607.

Вассоевич Н.Б., Архипов А.Я., Бурлин Ю.К. Нефтегазоносные бассейны – основной элемент нефтегеологического районирования крупных территорий // Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология. 1970. № 5. С. 25–41.

Вассоевич Н.Б., Геодекян А.А., Зорькин Л.М. Нефтегазоносные осадочные бассейны // Горючие ископаемые: Проблемы геологии и геохимии нафтидов. М.: Наука, 1972. С. 14–24.

Вассоевич Н.Б., Конюхов А.И., Лопатин Н.В. Общее и особенное в образовании углей, нефти и углеродных газов // Горючие ископаемые. М.: Наука, 1976. С. 7–15. (XXV Междунар. геол. конгр.: Докл. сов. геологов; Т. 5).

Вебер В.В., Горская А.И., Глебовская Е.А. Битумообразование в четвертичных осадках и генезис нефти. М.: Гостоптехиздат, 1960. 244 с.

Вернадский В.И. Очерки геохимии. 4-е (2-е рус.) изд. М. и др.: ОНТИ НКТП СССР, 1934. 380 с.

- Вернадский В.И.* История минералов Земной коры. М.: Изд-во АН СССР, 1960а. 651 с. (Избр. соч.; Т. 4, кн. 2).
- Вернадский В.И.* Избранные сочинения. Т. 5. М.: Изд-во АН СССР, 1960б. 422 с.
- Вильямс В.Р.* Собр. соч. в 12-ти томах. Т. 5. Почвоведение. М.: Сельхозгиз, 1950. Т. 5. 624 с.
- Виноградов А.П.* Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 235 с.
- Волков И.И.* Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.
- Воронков П.П.* Гидрохимия местного стока Европейской территории СССР. Л.: Гидрометеоздат, 1970. 181 с.
- Геодекян А.А., Забанбарк А., Конюхов А.И.* Нефтегазоносность континентальных окраин Мирового океана // ДАН СССР. 1985. Т. 20, № 2. С. 423–426.
- Геодекян А.А., Забанбарк А., Конюхов А.И.* Тектонические и литологические проблемы нефтегазоносности континентальных окраин. М.: Наука, 1988. 176 с.
- Геодекян А.А., Троцюк В.Я., Берлин Ю.М., Пиляк В.Л.* Генетические закономерности нефтегазоносности акваторий. М.: Недра, 1980. 270 с.
- Гершанович Д.Е., Горшкова Т.И., Конюхов А.И.* Органическое вещество современных осадков подводных окраин материков // Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М.: Наука, 1974. С. 63–80.
- Гидрология устьевой области Сев. Двины. М.: Гидрометеоздат, 1965. 125 с.
- Гордеев В.В.* Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 160 с.
- Гордеев В.В., Копелевич О.В., Артемьев В.Е.* и др. Процессы в эстуарии Амазонки // Амазония. М.: Наука, 1988. С. 154–189.
- Гордеев В.В., Лисицын А.П.* Микроэлементы // Химия вод океана. М., 1979. Т. 1: Океанология. С. 337–375.
- Горохов М.И.* Почвы поймы р. Дона // Охрана природы центрально-черноземной полосы. Воронеж: Кн. изд-во, 1960. № 3. С. 71–87.
- Данюшевская А.И.* Геохимическая оценка нефтегазогенерационных свойств мезокайнозойских отношений Ангольской континентальной окраины // Нефтегазоносность Мирового океана. Л.: ПГО "Севморгеология", 1984. С. 114–134.
- Данюшевская А.И., Батова Г.И., Артемьев В.Е.* Биогеохимия органического вещества донных осадков на геохимическом барьере река-океан // Органическое вещество донных отложений полярных зон Мирового океана. Л.: Недра, 1990. С. 189–269.
- Данюшевская А.И., Петрова В.И., Яшин Д.С.* и др. Органическое вещество донных отложений полярных зон Мирового океана. Л.: Недра, 1990. 280 с.
- Данюшевская А.И., Романкевич Е.А.* Геохимия органического вещества донных осадков Мозамбикского бассейна // Океанология. 1987. Т. 27, вып. 3. С. 398–406.
- Демина Л.Л.* Формы миграции тяжелых металлов в океане. М.: Наука, 1982. 120 с.
- Демина Л.Л., Артемьев В.Е.* Формы миграции микроэлементов и органического вещества в эстуарии р. Даугавы // Геологическая история и геохимия Балтийского моря. М.: Наука, 1984. С. 32–42.
- Демина Л.Л., Гордеев В.В., Фомина Л.С. Формы Fe, Mn, и Cu в речной воде и взвеси и их изменения в зоне смешения речных вод с морскими (на примере рек бассейнов Черного, Азовского и Каспийского морей) // Геохимия. 1978. № 8. С. 1211–1229.
- Зуте С.О.* Некоторые данные о первичной продукции в прибрежной зоне Рижского залива // Биология Балтийского моря. Рига: Зинатне, 1974. С. 86–95.
- Иванов А.И.* Фитопланктон районов речных гидрофронтон // Биология северо-западной части Черного моря. Киев: Наук. думка, 1967. С. 286.
- Калиненко В.В., Медведев В.С., Невеский Е.Н.* Осадки и фации Белого моря // Литодинамика, литология и геоморфология шельфа. М.: Наука, 1976. С. 111–130.
- Кобак К.И., Кондрашова Н.Ю.* Распределение органического углерода в почвах земного шара // Тр. Госгидрол. ин-та. 1986. Вып. 320. С. 61–76.
- Коннов В.А., Коннова Ю.В.* Определение органического азота в морской воде. М., 1985. 9 с. Деп. в ВИНТИ 25.02.85, № 8113-В.
- Кононова М.М.* Органическое вещество почвы. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 314 с.
- Копелевич О.В.* Факторы, определяющие оптические свойства морской воды // Оптика океана. М.: Наука, 1983. Т. 1. С. 150–166.

Лазник М.М. Белки в поверхностных водах Латвии // Сборник работ Гидрометеорологического центра. М.: Гидрометеоздат, 1987. Вып. 1 (21). С. 161–165.

Лапин И.А., Анисеев 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, вып. 2. С. 234–240.

Лебедева М.Н. Экологические закономерности распределения микроорганизмов в Черном море. М., Л., 1958. (Тр. Севастопол. биол. станции АН СССР; Т. 10).

Лисицын А.П. Осадкообразование в океанах. М.: Наука, 1974. 438 с.

Лисицын А.П. Лавинная седиментация в океане. Ростов н/Д: Изд-во Рост. унта, 1982. С. 3–58.

Лисицын А.П., Гордеев В.В. О химическом составе взвеси и воды морей и океанов // Литология и полезные ископаемые. 1974. № 3. С. 38–57.

Лупачев Ю.В., Макаров Т.Н. Проникновение морской воды в рукав дельты Сев. Двины и его возможные изменения // Тр. ГОИН. 1984. Вып. 172. С. 117–125.

Львовский Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул. М.: Высш. шк., 1982. 224 с.

Люцарев С.В., Пашкова Е.А. Коллоидные фракции органического вещества речной воды и вод Балтийского моря // Геологическая история и геохимия Балтийского моря. М.: Наука, 1984. С. 42–48.

Люцарев С.В., Сметанкин А.В. Определение углерода растворенного органического вещества в пресных и морских водах // Методы исследования органического вещества в океане. М.: Наука, 1980а. С. 32–46.

Люцарев С.В., Сметанкин А.В. Определение углерода в водной взвеси // Там же. 1980б. С. 46–50.

Максимов В.Ф., Вольф И.В. Санитарная охрана водоемов и очистка сточных вод. М.: Лесн. пром-сть, 1969. Т. 1.

Максимова М.П., Метрели М.П. Органическое вещество в дельте и авандельте реки Волги // Вод. ресурсы. 1984. № 4. С. 100–109.

Мальцева А.В. Средний многолетний сток органических веществ с территории СССР и его изменение во времени // Гидрохим. материалы. 1980. Т. 58. С. 14–21.

Мальцева А.В. Внутригодовое распределение стока органических веществ для рек территории СССР // Там же. 1984. Т. 92. С. 91–100.

Мальцева А.В., Тарасова М.Н., Смирнов М.П. Отношение между величиной перманганатной окисляемости и содержанием органического углерода в речных водах СССР // Там же. 1977. Т. 66. С. 59–61.

Мальцева А.В., Тарасов М.Н., Смирнов М.П. Показатели стока органических веществ для рек территории СССР // Там же. 1984. Т. 92. С. 72–91.

Мальцева А.В., Тарасова М.Н., Смирнов М.П. Сток органических веществ с территории СССР // Там же. 1987. Т. 102. С. 1–118.

Манская С.М., Кокина Л.А. Геохимия лигнина. М.: Наука, 1975. 230 с.

Марковский Н.И. Палеогеографические основы поисков нефти и газа. М.: Недра, 1973. 302 с.

Марковский Н.И. Палеогеографические основы поисков нефти и газа. М.: Недра, 1981. 224 с.

Матисоне М.Н. Основные группы вод южной части Рижского залива по солености и степени разбавления // Биология Балтийского моря. Рига: Зинатне, 1974. Т. 1: Гидрохимия и гидробиология Рижского залива. С. 28–36.

Матисоне М.Н., Траутманис И.А. Гидрохимия исследования южной части Рижского залива // Среда и гидробиоценозы Рижского залива. Рига: Зинатне, 1982. С. 21–47.

Методические рекомендации по изучению органического вещества донных отложений Мирового океана. Л.: Севморгео, 1985. 75 с.

Монин А.С., Гордеев В.В., Копелевич О.В. и др. Закономерности распределения и трансформации амазонских вод в прилегающем районе Атлантического океана. М., 1986. 59 с. (Препр. / ИОАН СССР; № 1).

Монин А.С., Копелевич О.В. Гидрооптическое влияние Амазонки на океан // ДАН СССР. 1983. Т. 273, № 6. С. 1482–1486.

Монин А.С., Романкевич Е.А. Проблемы биогеохимии Мирового океана // Современные задачи и проблемы биогеохимии. М.: Наука, 1979. С. 74–83. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 17).

Монин А.С., Романкевич Е.А. О биогеохимии океана // Тез. докл. Всесоюз. совещ. "Биогеохимия приконтинентальных районов океана", Нальчик, 24–29 сент. 1984 г. М., 1984. С. 3–6.

Муравейский С.Д. Реки и озера. М.: Географгиз, 1960. 387 с.

Надеждин В.М. Характерные особенности гидрологического режима Белого моря // Тр. ПИНРО. 1966. Вып. 17. С. 237–248.

Невесский Е.Н., Медведев В.С., Калинин В.В. Белое море: Седиментогенез и история развития в голоцене. М.: Наука, 1977. 235 с.

Неленин Ю.Н. Технологии целлюлозы. Т. 2. М.: Гослесбумиздат, 1963. 936 с.

Новожилова М.И. Микробиология Аральского моря. Алма-Ата: Наука, 1973. 160 с.

Одум Ю. Основы экологии. М.: Мир, 1975. 740 с.

Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1985. 376 с.

Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981. 272 с.

Паленичко Э.Г. Жизнь Белого моря. Петрозаводск: Карел. кн. изд-во, 1968. 146 с.

Пахомова А.С., Затучная Е.М. Гидрохимия Каспийского моря. Л.: Гидрометеоздат, 1966. 343 с.

Пелевина М.А. Методика и результаты измерений спектрального поглощения света растворенным органическим "желтым" веществом в водах Балтийского моря // Световые поля в океане. М.: ИОАН СССР, 1980. С. 92–97.

Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1972. 288с.

Пересыпкин В.И., Кузнецов В.С., Артемьев В.Е. Лигнины в донных осадках эстуария р. Сев. Двины // Вод. ресурсы. 1989. № 5. С. 96–100.

Полынов Б.Б. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 751 с.

Пономарева Л.А. Распределение биомассы планктона в западной части Мозамбикского пролива // Нефтегазогенетические исследования в Индийском океане. М.: ИОАН СССР, 1982. С. 75–77.

Пустельников О.С. Взвешенное вещество бассейна Балтийского моря. Ч. 2 // Тр. ЛитССР. Сер. Б. 1976. Т. 5, № 96. С. 139–147.

Романкевич Е.А. Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 256с.

Романкевич Е.А., Бобылева Н.В. Органический углерод в верхнем слое донных осадков океана // ДАН СССР. 1990. Т. 306, № 14. С. 1500–1502.

Романкевич Е.А., Данюшевская А.И., Беляева А.Н., Русанов В.П. Биогеохимия органического вещества арктических морей. М.: Наука, 1982. 239 с.

Рудзрога А.И. Распределение планктонных водорослей в прибрежной зоне южной части Рижского залива // Биология Балтийского моря. Рига: Зинатне, 1974. С. 165–173.

Рудзрога А.И. Районирование прибрежной части Балтийского моря, Рижского и Финского заливов по фитопланктону // Гидрохимия, гидробиологическая характеристика и районирование прибрежной части Балтийского моря, Рижского и Финского заливов. Рига: Зинатне, 1987. С. 80–95.

Семенов А.Д. Химическая природа органических веществ поверхностных вод // Гидрохим. материалы. 1967. Т. 45. С. 155–169.

Семенов А.Д. Органические вещества в поверхностных водах Советского Союза: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 1971. 41 с.

Семенов А.Д., Немцева Л.И., Кишкинова Т.С., Пашанова А.П. О химической природе органических веществ, содержащихся в воде р. Невы // Гидрохим. материалы. 1966а. Т. 42. С. 182–185.

Семенов А.Д., Пашанова А.П., Кишкинова Т.С., Немцева Л.И. О содержании отдельных групп органических веществ в водах некоторых рек Советского Союза // Там же. 1966б. Т. 42. С. 171–178.

Силина Н.П. Методика определения группового и углеводородного состава битумоидов // Тр. ВНИГРИ. 1973. Вып. 345. С. 63–74.

Симонов А.И. Гидрология и гидрохимия устьевоего взморья. М.: Гидрометеоздат, 1969. 230 с. (Тр. ГОИН; Вып. 92).

Скопинцев Б.А. О коагуляции терригенных взвешенных частиц речного стока в морской воде // Изв. АН СССР. Сер. геогр. и геофиз. 1946. Т. 10, № 4. С. 357–372.

Скопинцев Б.А. О коагуляции гумусовых веществ речного стока в морской воде // Там же. 1947. Т. 11, № 1. С. 21–36.

Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах: (Водный гумус). Л.: Гидрометеоздат, 1950. 290 с. (Тр. ГОИН; Вып. 17 (29)).

Скопинцев Б.А. Некоторые аспекты современного изучения органического вещества природных вод // Гидрохим. материалы. 1971. Т. 56. С. 74–83.

Скопинцев Б.А., Бикбулатова Е.М. О химической природе органического вещества воды рек СССР // Вод. ресурсы. 1986, № 3. С. 85–89.

Скопинцев Б.А., Гончарова И.А. Успехи советской гидрохимии в области изучения органического вещества природных вод // Гидрохим. материалы. 1967. Т. 45. С. 133–154.

Скопинцев Б.А., Крылова Л.П. Вынос органического вещества крупнейшими реками Советского Союза // ДАН СССР. 1955. Т. 105, № 4. С. 770–773.

Скопинцев Б.А., Цурикова А.П. Органическое вещество в водах Рижского залива // Гидрохим. материалы. 1957. Т. 26. С. 65–70.

Словарь иностранных слов. М.: Рус. яз., 1986. 608 с.

Смирнов М.П. Карта перманганатной окисляемости речных вод СССР в период паводья // Гидрохим. материалы. 1974. Т. 60. С. 120–126.

Смирнов М.П., Тарасов М.Н. Соотношение перманганатной и бихроматной окисляемости воды в реках СССР // Там же. 1983. Т. 60. С. 3–11.

Смирнов М.П., Тарасов М.Н., Демидов В.Д. Содержание гумусовых кислот в речных водах СССР // Там же. 1978. Т. 74. С. 11–17.

Соколов В.А. Эволюция и нефтегазоносность осадочных бассейнов. М.: Наука, 1980. 242 с.

Тарасов М.Н., Мальцева А.В., Смирнов М.П. Сток органических веществ с территории СССР в моря Северного Ледовитого океана // Гидрохим. материалы. 1977. Т. 66. С. 62–67.

Троцюк В.Я. Геохимические предпосылки нефтегазообразования в мезозойско-кайнозойской осадочной толще Мирового океана // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1979. № 5. С. 132–142.

Успенский В.А., Родионова К.Ф., Горская А.И. Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород. Л.: Недра, 1966. 302 с.

Хорн Р. Морская химия. М.: Мир, 1972. 399 с.

Хрусталева Ю.П. Закономерности осадкообразования во внутриконтинентальных морях аридной зоны. Л.: Наука, 1989. 261 с.

Хрусталева Ю.П., Клунникова Л.Э., Мирзоян З.А. Количественное распределение и основные типы взвеси Азовского моря // Лавинная седиментация в океане. Л., 1982. С. 95–110.

Цурикова А.П., Шульгина Е.Ф. Гидрохимия Азовского моря. Л.: Гидрометеоздат, 1964. 258 с.

Цыганенко А.Ф. География почв. Л.: Изд-во ЛГУ, 1972. 267 с.

Чистяков А.А. Условия формирования и фациальная дифференциация дельт и глубоководных конусов. М.: ВИНТИ, 1980. 164 с.

Чистяков А.А., Шербаков Ф.А. Современные представления о генетической классификации морских четвертичных отложений и возможности ее использования при

геокартировании дна материковых окраин // Морская геология и геофизика. М.: ВИАМС, 1983. С. 57.

Юрковский А.К., Ругайне И.О. "Желтое вещество", растворенное и взвешенное в водах Рижского залива // Океанология. 1986. Т. 26, вып. 4. С. 614-620.

Artemyev V.E., Romankevich E.A. Seasonal variations in the transport of organic matter in North Dvina estuary // Transport of carbon and minerals in major world rivers, lakes and estuaries. Mitt. Geol.-Paläont. inst. Univ. Hamburg, 1988. Pt 5. P. 177-184.

Avnimelech J., Traeger B.W., Reed L.W. Mutual flocculation of algae and clay: Evidence and implications // Science. 1982. Vol. 216, N 2. P. 63-65.

Barsdata R.J., Nebert M., McRoy C.P. Lagoon contributions to sediments and water of the Bering Sea // Oceanography of the Bering Sea. 1974. P. 553-576.

Beck K.C., Reuter J.H., Perdue E.M. Organic and inorganic geochemistry of some coastal plain rivers of the southeastern United States // Geochim. et cosmochim. acta. 1974. Vol. 38. P. 341-364.

Bewers J.M., Yeats P.M. Behavior of trace metals during estuarine mixing // River inputs to ocean systems: Proc. of a review workshop, Rome, Italy, 1979. N.Y., 1981. P. 103-115.

Boyle E.A., Edmond J.M., Sholkovits E.R. The mechanism of Fe removal in estuaries // Geochim. et cosmochim. acta. 1977. Vol. 41, N 9. P. 1313-1324.

Boyle E.A., Collier R., Dengler A.T. et al. On the chemical massbalance in estuaries // Ibid. 1974. Vol. 38. P. 1719-1728.

Bowden K.F. Currents and mixing in the ocean // Chem. Oceanogr. 1975. Vol. 1. P. 43-71.

Cadee G.C. Organic carbon and phytoplankton in Zaire river, estuary and plume // Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg, 1982. N 52. S. 429-431.

Cai D.L., Tan F.C., Edmond J.M. Sources and transport of particulate organic carbon in the Amazon river and estuary // Ibid. 1988. N 66. S. 223-238.

Chemistry and biogeochemistry of estuaries. Chichester etc.: Wiley, 1980. 452 p.

Clarke F.W. Data of geochemistry // US Geol. Surv. Bull. 1924. N 5. P. 770-844.

Clarke R.C., Blumer M. Distribution of paraffins in marine organisms and sediments // Limnol. and Oceanogr. 1967. Vol. 27, N 7. P. 79-91.

Damuth J.E., Kumar N. Amazon cone: Morphology, sediments, age and growth pattern // Bull. Geol. Soc. Amer. 1975. Vol. 86, N 6. P. 863-878.

Degens E.T., Ittekkot V. Dissolved organic carbon and overview // Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg. 1983. N 55. S. 295-314.

Degens E.T., Ittekkot V. Particulate organic carbon: An overview // Ibid. 1985. N 58. S. 7-28.

Degens E.T., Kempe S., Ittekkot V. Monitoring carbon in world rivers // Environment. 1984. Vol. 26, N 9. P. 29-33.

Duce R.A., Duursma E.K. Inputs of organic matter to the ocean // Mar. Chem. 1977. N 5. P. 319-339.

Duinker J.C., Van Eck G.T.M., Nolting R.F. On the behaviour of copper, zinc, iron and manganese and evidence for mobilization processes in the Dutch Wadden Sea // Netherl. J. Sea Res. 1974. Vol. 8, N 2/3. P. 214-239.

Eckert J.M., Sholkovits E.R. The flocculation of iron, aluminium and humates from river water by electrolytes // Geochim. et cosmochim. acta. 1976. Vol. 4, N 7. P. 847-848.

Edmond J.M., Boyle E.A., Grant B., Stallard R.F. The chemical mass balance in the Amazon plume. 1. The nutrients // Deep-Sea Res. A. 1981. Vol. 28, N 11. P. 1339-1374.

Eisma D. Suspended matter as a carrier for pollutants in estuaries and the sea // Marine environment: Pollutants. 1981. 2: Dumping and mining. P. 281-295.

Eisma D. The terrestrial influence on tropical coastal seas // Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg. 1988. N 66. S. 289-317.

Eisma D., Bernard P., Boon J.J. et al. Loss of particulate organic matter in estuaries as exemplified by the Ems and Gironde estuaries // Ibid. 1985. N 58. S. 397-412.

Eisma D., Boon J., Groenewegen R. et al. Observation on marco-aggregates, particle size and organic composition on suspended matter in the Ems estuary // *Ibid.* 1983. N 55. S. 295–314.

Eisma D., Kalf J., Van der Gaast S.J. Suspended matter in the Zaire estuary and the adjacent Atlantic Ocean // *Netherl. J. Sea Res.* 1978. Vol. 12, N 3/4. P. 382–406.

Eisma D., Kalf J., Veenhuis M. The formation of small particles and aggregates in the Rhine estuary // *Ibid.* 1980. Vol. 14, N 2. P. 172–191.

Eisma D., Van der Gaast S.T., Martin J.M., Thomas A.J. Suspended matter and bottom deposits of the Orinoco delta: turbidity, mineralogy and elementary composition // *Ibid.* 1978. Vol. 12, N 2. P. 224–251.

Environmental biogeochemistry: Proc. of V Intern. symp. on environment biogeochemistry (Stockholm, 1981). Stockholm, 1983. 576 p.

Environmental chemistry. N.Y.: Plenum press, 1977. Vol. 1. 795 p.

Ertel J.R., Hedges J.I., Devol A.H. et al. Dissolved humic substances of the Amazon system // *Limnol. and Oceanogr.* 1986. Vol. 31, N 4. P. 739–754.

Estuarine chemistry. L. etc.: Acad. press, 1976. 218 p.

Estuarine environment. L.: Appl. sci., 1972.

Estuarine processes. Vol. 1. L. etc.: Acad. press, 1976. 541 p.

Estuarine research. Vol. 1. N.Y.: Pergamon press, 1975.

Fairbridge R.W. The estuary: its definition and geodynamic cycle // *Chemistry and biogeochemistry of estuaries.* Chichester etc.: Wiley, 1980. P. 1–35.

Farrington J.W., Tripp E.W. Hydrocarbons in Western North Atlantic sediments // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1977. Vol. 41, N 11. P. 1627–1641.

Fox L.E. The removal of dissolved humic acid during estuarine mixing // *Estuar. Coast. and Shelf Sci.* 1983. Vol. 16, N 4. P. 431–440.

Furch K., Junk W.J. Dissolved carbon in a Floodplain Lake of the Amazon and in the River channel // *Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg.* 1985. N 58. S. 285–298.

Gardner W.S., Menzel D.N. Phenolic aldehydes as indicators of terrestrially derived organic matter in the sea // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1974. Vol. 38, N 6. P. 813–822.

Gibbs R.J. Mechanism controlling world water chemistry // *Sci ence.* 1970a. Vol. 170, N 3962. P. 1088–1090.

Gibbs R.J. Circulation in the Amazon river estuary and adjacent Atlantic Ocean // *J. Mar. Res.* 1970b. Vol. 28. P. 113–123.

Gibbs R.J. The bottom sediments of the Amazon shelf and tropical Atlantic Ocean // *Mar. Geol.* 1973. Vol. 14, N 5. P. 39–45.

Gibbs R.J. Currents on the shelf of north-eastern South America // *Estuar. Coast. and Shelf Sci.* 1982. Vol. 14, N 1. P. 283–300.

Goldberg E.D. River-ocean interactions // *Fertility of the sea.* N.Y.: Gordon and Breach, 1971. Vol. 1. P. 143–156.

Gordeev V.V., Miklishansky A.Z., Migdisev A.A., Artemyev V.E. Rare elements distribution in the surface suspended material of the Amazon river, some of its tributaries and estuary // *Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg.* 1985. N 58. S. 225–234.

Hedges J.I., Clarke W.C., Quay P.D. et al. Compositions and fluxes of organic matter in the Amazon river // *Limnol. and Oceanogr.* 1986. Vol. 31, N 4. P. 717–738.

Hedges J.I., Parker P.L. Land-derived organic matter in surface sediments from the gulf of Mexico // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1976. Vol. 40, N 9. P. 1019–1029.

Holeman J.N. Sediment yield of major rivers of the world // *Water Resour. Res.* 1968. Vol. 4. P. 737–747.

Hunter K.A., Liss P.S. Organic matter and the surface charge of suspended particles in estuarine waters // *Limnol. and Oceanogr.* 1982. Vol. 27, N 2. P. 322–335.

Ittekkot V., Martins O., Seifert R. Nitrogenous organic matter transported by the major world rivers // *Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg.* 1983. N 55. S. 119–127.

Ittekkot V., Safiullah S., Arain R. Nature of organic matter in rivers with deep sea

connections: the Ganges - Brahmaputra and Indus // *Sci. Total Environ.* 1986. Vol. 58, N 1/2. P. 93-107.

Ittekkot V., Safiullah S., Mycke B., Seifert R. Seasonal variability and geochemical significance of organic matter in the river Ganges, Bangladesh // *Nature.* 1985. Vol. 317. P. 800-803.

Ittekkot V., Spitzky A., Lammerz U. Data on dissolved carbohydrates and aminoacids in world rivers // *Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg.* 1982a. N 52. S. 575-584.

Ittekkot V., Spitzky A., Lammers U. Dissolved organic matter in the Elbe, Weser and Ems rivers and the German Bight // *Ibid.* 1982b. N 52. S. 749-756.

Kempe S. Compilation of carbon and nutrit discharge from major world rivers // *Ibid.* 1985. N 58. S. 29-32.

Kuel S.A., Nitrouer Ch.A., De Master D.I. Modern sediment accumulation and strata formation on the Amazon continental shelf // *Mar. Geol.* 1982. Vol. 49, N 3/4. P. 279-300.

Laane R.W.P.M. Chemical characteristics of the organic matter in the waterphase of the Ems-Dollart estuary. Groningen, 1982. 134 p. (Biol. Onderzoek Ems-Dollart Estuarium, Publ. en Verslagen; N 6).

Laane R.W.P.M. Characteristics of the organic matter in the Wadden Sea // *Netherl. J. Sea Res.* 1984. Vol. 10. P. 23-39.

Laane R.W.P.M., Ittekkot V. Dissolved and particulate carbohydrates in the Ems-Dollart estuary // *Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg.* 1985. N 58. S. 385-395.

Laane R.W.P.M., Ruardij P. Modelling estuarine carbon fluxes // *Ibid.* 1988. N 66. S. 239-265.

Leenheer J.A. Organic and nature of humic substances in the water of the Amazon river basin // *Acta Amazonica.* 1980. Vol. 10, N 3. P. 513-516.

Livingstone D.A. Chemical composition of rivers and lakes: Data of geochemistry // *US Geol. Surv. Pap.* 1963. N 410-G. P. G61-G64.

Manka J., Rebhum V., Mandelbaum A., Bortinder A. Environmental characterization of organisms in secondary effluence // *Science.* 1974. Vol. 8. P. 1011-1020.

Mann K.N. Macrophyte production and detritus food chains in coastal waters // *Mem. Ist. ital. indobiol.* 1972. Vol. 29, suppl. P. 353-383.

Mantoura R.F.C. Fate of organic matter in estuaries // *Scientific workshop on Estuarine processes: An application to the Tagus estuary. Proc. of UNESCO / IOC / CNA workshop, Lisbon, Portugal,* 1982. Lisbon, 1986. P. 243-262.

Mantoura R.F.C., Woodward E.M.S. Conservative behaviour of riverine dissolved organic carbon in the Severn estuary: chemical and geochemical implications // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1983. Vol. 47, N 7. P. 1293-1309.

Martin J.M., Gordeev V. River input to ocean system, a reassessment // *Scientific workshop on estuarine processes: An application to the Tagus estuary. Proc. of UNESCO / IOC / CNA workshop, Lisbon, Portugal,* 1986. Lisbon, 1986. P. 203-240.

Martin J.M., Jednacak I., Pravidic V. The physico-chemical aspects of trace elements behaviour in estuarine environment // *Thalassica jugosl.* 1971. Vol. 7, N 2. P. 619-637.

McLusky D.S. The estuarine ecosystem. Glasgow; L.: Blackie, 1981. 150 p.

Meade R.H., Dunne T., Richey J.E. et al. Storage and remobilization of suspended sediment in the Lower Amazon river of Brasil // *Science.* 1985. Vol. 228, N 4698. P. 488-490.

Meade R.H., Nordin C.F., Curtis W.F. Sediment in Rio Amazonas and some of its pronicpe tributaries during the high water seasons of 1976 and 1977 // *III Simp. Brasil. Hydrol.: Hydrol. Amazon. Anais. S.l., 1979a.* Vol. 2. P. 472-485.

Meade R.H., Nordin C.F., Curtis W.F. et al. Suspended - sediment and velocity data, Amazon River and its tributaries, June-July 1976 and May-June 1977. Denver (Colo.), 1979b. 42 p. (US Geol. Surv. Open File Rep.; 79-515).

Meybeck M. River transport of organic carbon to the ocean // *Flux of organic carbon by rivers to the ocean. Wash. (D.C.),* 1981. P. 219-269.

Meybeck M. Carbon, nitrogen and phosphorous transport by world rivers // *Amer. J. Sci.* 1982. N 4. P. 401-431.

Michaelis W., Ittekkot V., Degens E.D. River inputs into oceans // *Biogeochemical processes at the land-sea boundary.* Amsterdam: Elsevier, 1986. P. 37-52. (*Oceanogr. Ser.*; Vol. 43).

Milliman J.D., Meade R.H. World-wide delivery of river sediment to the ocean // *J. Geol.* 1983. Vol. 91. P. 1-12.

Montgomery J.R., Santiago R.J. Zinc and copper in "particulate" forms and "soluble" complexes with inorganic or organic ligands in the Guanajibo river and coastal zone, Puerto Rico // *Estuar. Coast. and Mar. Sci.* 1978. Vol. 6, N 1. P. 111-116.

Moore R.M., Burton J.D., Williams P.J., Young M.L. The behaviour of dissolved organic material, iron and manganese in estuarine mixing // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1979. Vol. 43, N 6. P. 919-926.

Naidu A.S. Organic carbon, nitrogen and C/N ratios of deltaic sediments, North Arctic Alaska // *Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg.* 1985. N 58. S. 311-321.

Nemeth A., Paolini J., Herrere R. Carbon transport in the Orinoco river: Preliminary results // *Ibid.* 1982. N 52. S. 357-364.

Nishimura M., Baker E.W. Possible origin of *n*-alkanes with a remarkable even-odd predominance in recent marine sediments // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1986. Vol. 50, N 2. P. 299-305.

Officer C.B. Discussion of the behaviour of nonconservative dissolved constituents in estuaries // *Estuar. Coast. and Mar. Sci.* 1979. Vol. 9, N 2. P. 91-94.

Pempkowiak J. The input of biogeochemically labile and resistant organic matter to the Baltic Sea from the Vistula river // *Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg.* 1985. N 58. S. 345-350.

Pempkowiak J., Kupryszewski G. The input of organic matter to the Baltic from the Vistula river // *Oceanol. acta.* 1980. Vol. 12. P. 90-99.

Pempkowiak J., Kupryszewski G., Skrobot D. Physical and chemical properties of humic substances in the mixing zone of the Vistula and the Gulf of Gdansk // *Stud. Mater. KBM.* 1979. Vol. 26. S. 235-254.

Pocklington R. Contribution of organic matter by the St. Lawrence river to the Gulf of St. Lawrence, 1981-1983 // *Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg.* 1985. N 58. S. 323-329.

Pocklington R., Pempkowiak J. Contribution of humic substances by the Vistula river to the Baltic Sea // *Ibid.* 1983. N 55. S. 365-370.

Postma H. Sediment transport and sedimentation // *Chemistry and biogeochemistry of estuaries.* Chichester etc.: Wiley, 1980. P. 153-186.

Pritchard D.W. Estuarine hydrography // *Adv. Geophys.* 1952. Vol. 1. P. 243-280.

Pritchard D.W. What is an estuary: Physical view point // *Estuaries.* Washington (D.C.), 1967a. P. 3-5. (*Amer. Assoc. Adv. Sci. Publ.*; N 83).

Pritchard D.W. Observations of circulation in plain estuaries // *Ibid.* 1967b. P. 37-44. (*Amer. Assoc. Adv. Sci. Publ.*; N 83).

Reuter J.H., Perdue E.M. Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural water // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1977. Vol. 41. P. 325-334.

Richey J.E. Fluxes of organic matter in rivers relative to the global carbon cycles // *Flux of organic matter to the oceans.* Wash. (D.C.), 1981a.

Richey J.E. Interaction of C, N, P and S in river systems: A biochemical model // *The major and their interaction.* Chichester etc.: biogeochemical cycles. Wiley, 1981b. P. 365-383.

Richey J.E. Particulate and dissolved carbon in the Amazon river: A preliminary annual budget // *Verh. Intern. Verein. Limnology.* 1981 c. Bd. 21. S. 914-917.

Richey J.E. The Amazon river system: A biogeochemical model // *Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg.* 1982. N 52. S. 365-378.

Richey J.E., Brock J.T., Naiman R.J. et al. Organic carbon: oxidation and transport in the Amazon river // *Science.* 1980. Vol. 207. P. 1348-1351.

- Richey J.E., Salati E., Santos U. Dos.* Biochemistry of the Amazon river: An update // Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg. 1985. N 58. S. 245–257.
- Riley G.A.* The plankton of estuaries // Estuaries. Wash. (D.C.), 1967. P. 316–326.
- Romankevich E.A.* Geochemistry of organic matter in the ocean. B. etc.: Springer, 1984. 334 p.
- Romankevich E.A.* Biogeochemical problems of living matter of the present-day biosphere // Facets of modern biogeochemistry. B. etc.: Springer, 1990. P. 39–51.
- Romankevich E.A., Artemyev V.E.* Input of organic carbon into seas and ocean bordering the territory of the Soviet Union // Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg. 1985. N 58. S. 459–469.
- Saliot A., Lorre A., Marty J.-C.* et al. Biogéochimie de la matière organique en milieu estuarien; stratégies d'échantillonnage et de recherche élaborées en Loire (France) // Oceanol. acta. 1984. Vol. 7, N 2. P. 191–207.
- Schlesinger W.H., Melack J.M.* Transport of organic carbon in the world rivers // Tellus. 1981. Vol. 31. P. 172–187.
- Schmidt G.W.* Numbers of bacteria and algae and their interrelations in some Amazonian waters // Amazoniana. 1970. Vol. 2, N 4. P. 393–400.
- Schmidt G.W.* Chemical properties of some waters in the tropical rain-forest region of Central Amazonia along the new road Manaus-Caracará // Ibid. 1972. Vol. 3, N 2. P. 199–207.
- Schmidt G.W.* Primary production of phytoplankton in the three types of Amazonian waters. 4. On the primary productivity of phytoplankton in a bay of the Lower Rio Negro (Amazonas, Brasil) // Ibid. 1976. Vol. 5, N 4. P. 517–528.
- Seifert R., Ittekkot V.* Dissolved sugars and amino acids associated with "humic matter" in the Ems and Elbe rivers // Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg. 1985. N 58. S. 413–416.
- Sholkovitz E.R.* Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater // Geochim. et cosmochim. acta. 1976. Vol. 40, N 7. P. 831–835.
- Sholkovitz E.R.* The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing // Earth and Planet. Sci. Lett. 1978. Vol. 41. P. 77.
- Sholkovitz E.R., Boyle E., Price N.B.* The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing // Ibid. 1978. Vol. 40, N 1. P. 130–136.
- Sholkovitz E.R., Boyle E., Price N.B., Edmond J.M.* Removal of dissolved material in the Amazon estuary // Trans. Sci. Amer. Geophys. Union. 1977. Vol. 58, N 6. P. 423.
- Sholkovitz E.R., Coplang D.* The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Co and humic acids in a river water // Geochim. et cosmochim. acta. 1981. Vol. 45, N 2. P. 181–189.
- Sholkovitz E.R., Price N.B.* The major-elements chemistry of suspended matter in the Amazon estuary // Ibid. 1980. Vol. 44. P. 163–171.
- Sieburth J.McN., Jensen A.* Production and transformation of extracellular organic matter from littoral marine algae: A resume // Occas. Publ. Inst. Mar. Sci. Alaska. 1970. Vol. 1. P. 203–233.
- Sigleo A.C., Hoering Th. C., Helz G.R.* Composition of estuarine colloidal material: Organic components // Geochim. et cosmochim. acta. 1982. Vol. 46, N 9. P. 1619–1626.
- Sioli H.* Tropical river: The Amazon // River ecology. Oxford: Blackwell, 1975. P. 461–488.
- Spitz A., Ittekkot V.* Dissolved and particulate organic matter in rivers // Ocean margin processes in global change. N.Y. etc.: Wiley, 1991. P. 5–17. (Dahlem Workshop rep.; N 21).
- Stallard R.F.* Major elements geochemistry of the Amazon river system: Ph. D. Thesis. Cambridge (Mass.), 1980. 336 p.
- Stallard R.F., Edmond J.M.* Geochemistry of the Amazon. 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load // J. Geophys. Res. 1983. Vol. 88. P. 9671–9688.

Strickland J.D.H., Parsons T.R. A practical handbook of sea water analysis // Bull. Fish. Res. Board Canada. 1968. N 167. P. 311.

Subramanian V., Richey J.E. Geochemistry of river basins of India. 2. Preliminary studies on the particulate C and N in the Ganges-Brahmaputra river system // Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg. 1985. N 58. S. 513-518.

Telang S.A. Transport of carbon and minerals in the Mackenzie river // *Ibid.* 1985. N 58. S. 337-344.

Transport of carbon and minerals in major world rivers. Pt 1. Hamburg, 1982. 764 p. (Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg; N 52).

Transport of carbon and minerals in major world rivers. Pt 2. Hamburg, 1983. 525 p. (Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg; N 55).

Transport of carbon and minerals in major world rivers. Pt 3. Hamburg, 1985. 645 p. (Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg; N 58).

Transport of carbon and minerals in major world rivers. Pt 4. Hamburg, 1986. 422 p. (Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg).

Transport of carbon and minerals in major world rivers, lakes and estuaries, Pt 5. Hamburg, 1988. 422 p. (Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg; N 66).

Turekian K.K. Rivers, tributaries and estuaries // Impingens of Mn of the oceans. N.Y.: Wiley, 1971. P. 9-73.

Wallace G.T., Hoffman G.L., Duce R.A. The influence of organic matter and atmospheric deposition on the particulate trace metal concentration of northwest Atlantic surface seawater // *Mar. Chem.* 1977. Vol. 5. P. 143-170.

Whitehouse B.G., Mackdonald R.W., Iseki K. et al. Organic carbon and colloids in the Mackenzie river and Beanfort Sea // *Ibid.* 1989. Vol. 26. P. 371-378.

Williams P.M. Organic and inorganic constituents of the Amazon river // *Nature.* 1968. Vol. 218. P. 937-938.

Wissmar R.S., Richey J.E., Stallard R.F., Edmond J.M. Plankton metabolism and carbon processes in the Amazon river, its tributaries and floodplain waters, Peru-Brasil, May-June, 1977 // *Ecology.* 1981. Vol. 62, N 6. P. 1622-1633.

Wolff W.J. Biotic aspects of the chemistry of estuaries // *Chemistry and biogeochemistry of estuaries.* Chichester etc.: Wiley, 1980. P. 263-295.

Wood E.D.F., Amrstrong A.J., Richards F.A. Determination of nitrate in sea water by cadmium-copper reduction // *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* 1967. Vol. 47. P. 23-31.

Wood J.M. Biological cycles for toxic elements in the environment // *Science.* 1974. Vol. 183. P. 1049.

Woodwell G.M., Rich P.H., Hall C.A.S. Carbon in estuaries // *Carbon and the biosphere.* 1973. P. 221-240.

Zobell C.E. Marine microbiology: A monograph on hydrobacteriology. Waltham (Mass.): Chronica botanica, 1946. 240 p.

ОГЛАВЛЕНИЕ

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	3
ПРЕДИСЛОВИЕ	4
ВВЕДЕНИЕ	7
Районы и объекты исследований	8
Организация работ по отбору проб воды и донных осадков	9
Методы отбора и анализа проб	10
Глава 1. ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО РЕЧНОГО СТОКА	12
1.1. Особенности химического состава речных вод	12
1.2. Почвы — основной источник органического вещества в реках	14
1.2.1. О биогеохимической роли почв	14
1.2.2. Формирование ОВ почв. Содержание $C_{\text{орг}}$ в почвах и климатическая зональность	16
1.2.3. Состав ОВ почв	18
1.2.4. ОВ почв речных пойм	20
1.3. Роль речного стока в поставке органического вещества в морскую среду ..	23
1.4. Органический углерод в реках различных климатических зон	31
1.4.1. Реки северных широт	31
1.4.2. Реки умеренных широт	37
1.4.3. Реки тропических широт (бассейн р. Амазонки)	39
1.4.3.1. Общие сведения об Амазонке	40
1.4.3.2. Источники и формы ОВ	41
1.4.3.3. Растворенный и взвешенный $C_{\text{орг}}$	42
1.4.3.4. $C_{\text{орг}}$ донных осадков	48
1.5. Изменение содержания органического вещества в устьях рек во времени	49
1.5.1. Факторы, определяющие сезонную изменчивость стока и концентрации ОВ	49
1.5.2. Суточная изменчивость концентраций ОВ в устьях рек	53
1.6. Коллоидное органическое вещество	56
1.7. Состав речного органического вещества	59
1.7.1. Аминокислоты	59
1.7.2. Углеводы	67
1.7.3. Гуминовые вещества, битумоиды	68
1.7.3.1. Растворенные гуминовые вещества	68
1.7.3.2. Гуминовые вещества и битумоиды взвесей и донных осадков. Преобразование состава ОВ в ряду почвы—взвесь—донные осадки	70
1.7.4. Лигнин	76

Глава 2. ГЕОХИМИЯ РАСТВОРЕННОГО И ВЗВЕШЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОБЛАСТЯХ СМЕШЕНИЯ РЕЧНЫХ И МОРСКИХ ВОД .	85
2.1. Области смешения речных и морских вод — промежуточное звено в системе река—море	85
2.1.1. Определение. Характерные особенности	85
2.1.2. Гидрология. Гидрохимия	89
2.1.3. Физико-химические процессы	92
2.1.4. Источники ОВ. Биопродукция, микроорганизмы	95
2.1.5. Осадконакопление и осадкообразование	99
2.2. Механизм трансформации растворенного и взвешенного органического углерода в области смешения речных и океанских вод (эстуарий р. Амазонки—Атлантический океан)	100
2.2.1. Гидрология, гидрохимия, оптические характеристики, взвесь, биогенные элементы	100
2.2.2. Факторы, определяющие поведение C^P и C^B в зависимости от солености вод	108
2.2.2.1. Результаты эксперимента по перемешиванию вод р. Амазонки и океана	108
2.2.2.2. Особенности поведения C^P и C^B в натуральных условиях. "Потери" речного ОВ в эстуарии	110
2.2.2.3. Первичная продукция	115
2.3. Поведение взвешенного органического углерода, микроэлементов и величины первичной продукции на разных этапах перемешивания вод (Темрюкский залив)	118
2.3.1. Биогенные элементы и первичная продукция. Взвесь	118
2.3.2. Взаимосвязь C^B —микроэлементы—первичная продукция	121
2.4. Растворенный и взвешенный органический углерод и первичная продукция в нестратифицированном эстуарии (Таганрогский залив)	125
2.4.1. Биогенные элементы и первичная продукция. Взвесь	125
2.4.2. Факторы, определяющие поведение растворенного и взвешенного органического углерода, лабильного органического вещества	129
2.5. Растворенный и взвешенный органический углерод на границе область смешения вод—море (Рижский залив)	131
2.5.1. Особенности гидрохимического режима залива в области влияния речного стока	131
2.5.2. Пространственное распределение C^P	133
2.5.3. Взвешенное ОВ. Факторы, определяющие поведение C^P и C^B	135
2.5.4. Взаимосвязь ОВ—микроэлементы	137
2.6. Сезонные особенности транспортировки растворенного и взвешенного органического углерода на разрезе река—море (Двинский залив)	143
2.6.1. Особенности гидрологии южной части залива	143
2.6.2. Факторы, определяющие поведение C^P и C^B во времени и пространстве	145
2.7. Особенности транспортировки взвешенного органического углерода в области смешения вод горных рек и моря (р. Мзымта—Черное море)	153
2.8. Общие закономерности поведения растворенного и взвешенного органического вещества в областях смешения речных и морских вод	155
Глава 3. ТРАНСФОРМАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ВЗВЕСИ И ДОННЫХ ОСАДКОВ В СИСТЕМЕ РЕКА—МОРЕ	159
3.1. Трансформация органического вещества взвеси и донных осадков в процессе транспортировки из реки в океан (эстуарий р. Амазонки)	159

3.1.1. Состав ОВ взвеси	159
3.1.2. Состав ОВ донных осадков	162
3.2. Трансформация органического вещества взвеси и донных осадков на геохимическом барьере река—море (Двинский залив)	165
3.3. Сравнительная характеристика алканов донных осадков в эстуариях р. Амазонки и Сев. Двины	167
3.4. Особенности преобразования органического вещества взвеси и донных осадков на периферии области смешения речных и океанских вод (Мозамбикский пролив)	172
3.4.1. Влияние стока р. Лимпопо на распределение взвеси, планктона, РОВ и ВОВ в прилегающих океанских водах	172
3.4.2. Трансформация состава органического вещества донных осадков	177
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	180
ЛИТЕРАТУРА	187

CONTENTS

ABBREVIATIONS	3
INTRODUCTION	4
PREFACE	7
Regions and objects of studies	8
Organizing of works on waters and bottom sediments sampling	9
Methods of sampling and samples analysing	10
Chapter 1. Organic matter of river runoff	12
1.1. Peculiarities of river waters chemical composition	12
1.2. Soils are the basic source of organic matter in rivers	14
1.2.1. About the biogeochemical role of soils	14
1.2.1. Formation of soil organic matter. Content of organic carbon in soils and climatic zonality	16
1.2.3. Composition of soil organic matter	18
1.2.4. Organic matter of river flood plain soils	20
1.3. Role of river runoff for OM delivery to sea	23
1.4. Organic carbon in rivers of various climatic zones	31
1.4.1. Rivers of northern latitudes	31
1.4.2. Rivers of moderate latitudes	37
1.4.3. Rivers of tropical latitudes (Amazon River Basin)	39
1.4.3.1. General information about the Amazon River	40
1.4.3.2. Sources and forms of OM	41
1.4.3.3. Dissolved and particulate organic carbon	42
1.4.3.4. Organic carbon of bottom sediments	48
1.5.1. Variation of organic matter contents in river mouths in time	49
1.5.1. Factors, determining seasonal variation of OM run-off and concentration ..	49
1.5.2. Daily variation of OM concentrations in river mouths	53
1.6. Colloidal organic matter	56
1.7. Composition of river organic matter	59
1.7.1. Aminoacids	59
1.7.2. Carbohydrates	67
1.7.3. Humic substances, bitumoids (lipids)	68
1.7.3.1. Dissolved humic substances	68
1.7.3.2. Humic substances and bitumoids of particulate matter and bottom sediments. Transformation of OM composition in line "soils - suspension - bottom sediments"	70
1.7.4. Lignin	76
Chapter 2. GEOCHEMISTRY OF DISSOLVED AND PARTICULATE ORGANIC MATTER IN THE REGION OF RIVER - SEA WATERS MIXING ...	85

2.1. The region of intermixture of river and sea waters is an intermediate link in the river-sea system	85
2.1.2. Definition. Specific features	85
2.1.1. Hydrology, hydrochemistry	89
2.1.3. Physicochemical processes	92
2.1.4. Sources of organic matter. Bioproduction, microorganismes	95
2.1.5. Sedimentation, sediment formation	99
2.2. Transformation mechanism of dissolved and particulate organic carbon in the region of river and sea water mixing (the Amazon estuary – Atlantic ocean)....	100
2.2.1. Hydrology, hydrochemistry, optical characteristics, particulate matter, biogenic elements	100
2.2.2. Factors determining the behaviour of dissolved and particulate organic carbon via salinity	108
2.2.2.1. Results of the experiment on mixing of Amazon river water and ocean water	108
2.2.2.2. Peculiarities of dissolved and particulate organic carbon behaviour in natural conditions. "Losses" of a riverine OM in the estuary	110
2.2.2.3. Primary production	115
2.3. The behaviour of OM, trace elements and primary production (PP) at different stages of river and sea water mixing (Azov sea, Temrjuksky Bay)	118
2.3.1. Biogenic elements and primary production. Suspension	118
2.3.2. Interconnection of CP, microelements and primary production	121
2.4. Dissolved and particulate organic carbon, primary production in a nonstratified estuary (Azov Sea, Taganrogsky Bay)	125
2.4.1. Biogenic elements and primary production. Suspension	125
2.4.2. Factors determining the behaviour of dissolved and particulate organic carbon, labile organic substances	129
2.5. C ^d and CP on the boundary of river-sea mixing area and sea water (Baltic Sea, Riga Bay)	131
2.5.1. Features of hydrochemical regime of Bay in the Area of River run-off influence	131
2.5.2. Spacial distribution of C ^d	133
2.5.3. Suspended OM. Factors, determining the behaviour of C ^d and CP	135
2.5.4. Interdependence "OM—microelements"	137
2.6. Seasonal peculiarities of C ^d and CP transport on the crosssection "river—sea" (White Sea, Dvinsky Bay)	143
2.6.1. Basic features of the hydrology of the southern part of Bay	143
2.6.2. Factors determining C ^D and CP behaviour in time and space	145
2.7. Peculiarities of CP transport in the mixing area of mountain river water and sea water (Mzymta River—Black Sea)	153
2.8. General regularities for the behaviour of dissolved and suspended organic substance in river and sea water intermixture regions	155
Chapter 3. TRANSFORMATION OF PARTICULATE ORGANIC MATTER AND ORGANIC MATTER OF BOTTOM SEDIMENTS IN RIVER-SEA SYSTEM	159
3.1. Transformation of POM and bottom sediments OM in the process of transport from the river to the ocean (Amazon River Estuary)	159
3.1.1. The composition of POM	159
3.1.2. The composition of bottom sediments OM	162
3.2. Transformation of POM and bottom sediments OM on the geochemical barrier river-sea (Dvinsky Bay)	165

3.3. Comparative characteristics of bottom sediments alkanes in the Amazon River Estuary and North Dvina River Estuary	167
3.4. Peculiarities of particulate organic matter transformation on the periphery of river – ocean water mixing area and ocean water (Indian Ocean, Mozambique channel)	172
3.4.1. The influence of Limpopo River run-off on the distribution of PM, plankton DOM and POM into adjacent ocean waters	172
3.4.2. Transformation of bottom sediments organic matter composition	177
CONCLUSION	180
LITERATURE	187

Научное издание

Артемьев Владлен Евдокимович

**ГЕОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
В СИСТЕМЕ РЕКА—МОРЕ**

*Утверждено к печати
Институтом океанологии
им. П.П. Ширшова РАН*

Руководитель издательской фирмы "Наука — Химия"
В.М. Орлов
Редактор издательства *И.В. Власова*
Художественный редактор *И.Ю. Нестерова*
Технический редактор *Н.М. Бузова*
Корректор *Т.И. Шеповалова*

Набор выполнен в издательстве
на наборно-печатающих автоматах

ЛР № 020297 от 27.11.91

ИБ № 420

Подписано к печати 19.11.93
Формат 60×90¹/₁₆. Гарнитура Пресс-Роман
Печать офсетная. Усл.печ.л. 13,0
Усл.кр.-отг. 13,3. Уч.-изд.л. 13,4
Тираж 600 экз. Тип. зак. 3451

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука" 117864 ГСП-7
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90
Санкт-Петербургская типография № 1
ВО "Наука"
199034, Санкт-Петербург В-34,
9-я линия, 12

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НАУКА"
в 1994 г. выходят в свет

Биогеохимия пограничных зон Атлантического океана / Ин-т океанологии им. П.П. Ширшова. – М.: Наука. I полугодие 1993. – 38 л.

Рассмотрены вопросы гидродинамики, гидрохимии, биологической продуктивности и сезонной динамики зоопланктона, взвешенного вещества, его химического, литологического и минералогического составов, донных осадков, их физических свойств, ферментативной активности в наиболее активных пограничных зонах Атлантического океана (район стока р. Конго, Ангольская котловина, Бенгельский апвеллинг). Результаты многодисциплинарных исследований обобщены в аспекте биохимии, седиментогенеза и процессов трансформации и круговорота веществ в океане.

Для геохимиков, а также лиц, занимающихся вопросами экологии и биохимии.

Батурин Г.Н. Руды океана / Ин-т океанологии им. П.П. Ширшова. – М.: Наука. I полугодие 1993. – 25 л.

Монография посвящена основным типам рудных образований океана, связанных с различными фациальными обстановками, – железомарганцевым конкрециям, рудным коркам, фосфоритам, сульфидным рудам, металлоносным осадкам. Рассматриваются распространенность, морфология, минералогия, геохимия, скорости формирования руд. На основе современных представлений о физике, химии, биологии и геологии океана обсуждаются проблемы происхождения руд: источники рудного вещества, пути и формы его миграции, механизмы осаждения и концентрации. Приводятся примеры сопоставления океанских руд с некоторыми месторождениями на континентах.

Для морских геологов, океанологов, литологов, геохимиков, специалистов в области геологии рудных месторождений.

Войтов В.И. Океанские дороги человечества. – М.: Наука. II полугодие 1993. – 10 л.

В книге рассказывается об открытии континентов в разные исторические эпохи. Восстанавливая древние морские пути, автор использует сведения о путешествиях, выполненных норвежским ученым Туром Хейердалом и другими исследователями, а также опирается на свой мореходный опыт и знания в области океанографии. Приведены увлекательные гипотезы и любопытные научные факты, свидетельствующие о неослабевающем интересе исследователей всех времен к истории развития и познания мира.

Для широкого круга читателей.

Лисицын А.П. Ледовая седиментация в Мировом океане / Ин-т океанологии им. П.П. Ширшова. – М.: Наука. II полугодие 1993. – 25 л.

Рассмотрены основные закономерности ледовой седиментации, выделен особый тип седиментогенеза в океане, дано распределение его в пространстве и времени. Выяснены характерные особенности айсбергового и морского ледового седиментогенеза в сопоставлении с другими типами океанского седиментогенеза (гумидным и аридным). Используются материалы, собранные отечественными и зарубежными исследователями в Арктике и Антарктике.

Для океанологов, литологов, морских геологов.

**АДРЕСА КНИГОТОРГОВЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ
РОССИЙСКОЙ ТОРГОВОЙ ФИРМЫ "АКАДЕМКНИГА"**

Магазины "Книга-почтой"

117393 *Москва*, ул. Академика Пилюгина, 14, корп. 2;
197345 *Санкт-Петербург*, ул. Петрозаводская, 7

Магазины "Академкнига" с указанием отделов "Книга-почтой":

690088 *Владивосток*, Океанский пр-т, 140 ("Книга-почтой");
620151 *Екатеринбург*, ул. Мамина-Сибиряка, 137 ("Книга-почтой");
664003 *Иркутск*, ул. Лермонтова, 289 ("Книга-почтой");
660049 *Красноярск*, пр-т Мира, 84;
103009 *Москва*, ул. Тверская, 19-а;
117312 *Москва*, ул. Вавилова, 55/7;
117383 *Москва*, Мичуринский проспект, 12;
630076 *Новосибирск*, Красный пр-т, 51;
630090 *Новосибирск*, Морской пр-т, 22 ("Книга-почтой");
142284 *Протвино* Московской обл., ул. Победы, 8;
142292 *Пушино* Московской обл., МР "В", 1 ("Книга-почтой");
443002 *Самара*, пр-т Ленина, 2 ("Книга-почтой");
191104 *Санкт-Петербург*, Литейный пр-т, 57;
199164 *Санкт-Петербург*, Таможенный пер., 2;
194064 *Санкт-Петербург*, Тихорецкий пр-т, 4;
634050 *Томск*, наб. реки Ушайки, 18;
450059 *Уфа*, ул. Р. Зорге, 10 ("Книга-почтой");
450025 *Уфа*, ул. Коммунистическая, 49

Магазин "Академкнига" в Татарстане:

420043 *Казань*, ул. Достоевского, 53