

ВЗВЕСЬ В БАЛТИЙСКОМ МОРЕ: РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

**В.Н. Лукашин, В.А. Кречик, Е.С. Бубнова, Д.П. Стародымова,
А.А. Клювиткин**

*Институт океанологии им. П.П.Ширшова РАН, Москва
e-mail: lukashin@ocean.ru*

Статья поступила в редакцию 02.07.2018, одобрена к печати 18.09.2018

В статье представлены новые данные по химическому составу рассеянного осадочного вещества в Балтийском море. Рассмотрены взвесеобразующие компоненты – аморфный кремнезем, органическое вещество и литогенное вещество, а также Fe, Mn и микроэлементы. Установлена сезонная изменчивость в распределении этих компонентов в водной толще. Изучение химического состава показало сильное обогащение взвеси рядом микроэлементов во всем столбе воды, что объясняется как техногенным загрязнением, так и естественными процессами, проходящими в воде (деградация органического вещества, образование гидрогенных форм Fe и Mn, адсорбция на природных сорбентах). Матричный корреляционный анализ концентраций химических элементов позволил установить связи между элементами.

Ключевые слова: взвешенное вещество, химический состав, взвесеобразующие компоненты, микроэлементы, слой кислородного минимума, нефелойдный слой

Введение

Рассеянное осадочное вещество в толще морских вод представлено взвесью, концентрации которой очень малы. Взвесь состоит из терригенных, биогенных и гидрогенных компонентов. Терригенное минеральное вещество поступает в Балтийское море преимущественно с речным стоком, в результате абразии берегов и через атмосферу, как и во все моря умеренной гумидной зоны. Биогенное вещество в основном продуцируется непосредственно в море, а частично поступает также с речной взвесью. Гидрогенные компоненты взвеси (оксигидроксиды Fe и Mn) приносятся частично с речным стоком, а также образуются непосредственно в водной толще в результате физико-химических процессов (коагуляция и флокуляция коллоидов, образование оксигидроксидов при смешении речных и морских вод, а также при диффузии элементов из восстановительной среды в окислительную во впадинах). Изучение рассеянной взвеси и ее компонентов очень важно, так как именно она является тем материалом, который составляет в конечном итоге донные осадки.

Исследование взвеси как геологического объекта в Балтийском море было организовано и началось в конце 60-х–начале 70-х годов прошлого столетия учеными АО ИОРАН и ИОРАН. Они исследовали концентрации взвеси, полученной фильтрационным и сепарационным методами (Емельянов, 1968; Емельянов, Стрюк, 1981; Тамбиев и др., 1984; Емельянов и др., 1986, 1987; Сивков, 2012; Сивков и

В.Н. Лукашин, В.А. Кречик, Е.С. Бубнова, Д.П. Стародымова,
А.А. Клювиткин

др., 2017), ее химический состав (Емельянов, Пустельников, 1975, 1976; Гордеев и др., 1984) с выделением различных форм элементов (Демина, 1984). Иностраные исследователи начали изучать взвесь в Балтике несколько позже и активно занимались геохимическими свойствами взвеси, рассматривая валовые концентрации химических элементов, их легкорастворимые формы, химический состав отдельных минеральных частиц (Bostrom et al., 1981; Brzezinska et al., 1984; Bernard et al., 1988; Brugmann et al., 1992; Ingri et al., 1991; Håkanson L., Eckhéll J., 2008; Bauer et al., 2017 и др.), а также биогенных объектов (Weigel, 1977; Емельянов, 1979; Szefer, 2002; Walve J. et al., 2014 и др.). Много работ было посвящено поведению Mn, Fe и других элементов в зоне минимума кислорода или редокс-клине (Емельянов, 1974; Емельянов, 2011; Емельянов, Пустельников, 1976; Емельянов, Стрюк, 1981; Сивков., Журов, 1991; Boström, Ingri, 1988; Ingri et al., 1991; Neretin et al., 2003; Yakushev et al., 2007; Dellwig et al., 2010; Pohl C., Fernandes-Otero, 2012; Glockzin et al., 2014; Bauer et al., 2017 и др.). Важной задачей было также изучение поставки в море и распределение в воде разного рода антропогенных загрязнений (Szefer, 2002; Szefer, Grembecka, 2009; Falkowska., Beldowska, 2011; Walve et al., 2014; Jedrach et al., 2017; Bagaev et al., 2017; González-Fernández et al., 2018; Li et al., 2018). Таким образом, взвешенное вещество и его химические свойства в Балтийском море к настоящему времени достаточно изучены.

В этой статье на основании данных, полученных в разные сезоны 2015–16 гг., взвесь рассматривается как рассеянное осадочное вещество, являющееся материалом для формирования донных осадков. В соответствии с этим проводится исследование взвесеобразующих компонентов, Fe и Mn, их распределение в водной толще в разные сезоны, степень обогащения химических элементов относительно земной коры, а также их корреляционные связи.

Материал и методы исследования

Материал для исследования был получен в экспедициях, проведенных в разные сезоны 2015–2016 гг. (рис. 1). Это две экспедиции на туноботе «Норд-3» в апреле и августе 2015 г., 64-й рейс НИС «Академик Мстислав Келдыш» в октябре 2015 г. и 131-й рейс НИС «Профессор Штокман» в марте–апреле 2016 г. Эти экспедиции проводили отбор проб взвеси в пяти точках в разные сезоны вдоль западной границы исключительной экономической зоны (ИЭЗ) России. В августе–сентябре 2016 г. был проведен 32-й рейс НИС «Академик Николай Страхов». Он проходил в три этапа. На первом и третьем этапах отбирались пробы воды на взвесь (см. рис. 1). В табл. 1 приведены сведения о станциях, на которых отбирались пробы. Всего было получено 185 проб взвешенного вещества.

Отбор проб воды для фильтрации взвешенного вещества проводился 10-литровыми батометрами Нискина. Горизонты опробования выбирались прицельно по данным STD- и нефелометрического зондирования. Пробы воды переливались в чистые, специально подготовленные, 10-литровые канистры, из которых осуществлялась фильтрация. Взвесь выделялась мембранной ультрафильтрацией воды

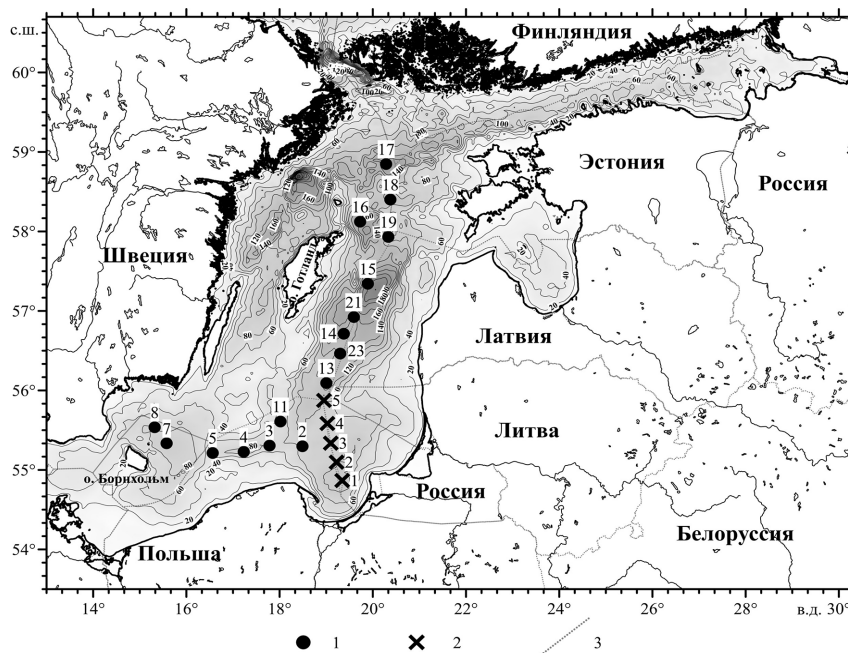


Рис. 1. Карта-схема работ в 2015–16 гг. 1 – местоположение станций отбора взвеси в 32-м рейсе НИС «Академик Николай Страхов»; 2 – местоположение станций отбора взвеси на разрезе вдоль российской ИЭЗ в 4-х экспедициях судов «Норд-3», «Академик Мстислав Келдыш» в 2015 г. и «Профессор Штокман» в 2016 г.; 3 – границы ИЭЗ

на фильтрационных воронках фирмы Sartorius через ядерные фильтры с размером пор 0,45 мкм и диаметром 47 мм. Фильтрация проб воды проводилась под вакуумом 0,4 атм. Фильтрат сохранялся для определения растворенных форм Fe и Mn. С каждой пробы воды было получено по три параллельных ядерных фильтра и 2 фильтра GF/F фирмы Whatman. Фильтры помещали в чашки Петри и сушили при $t = 50^{\circ}\text{C}$. Высушенные фильтры упаковывались и перевозились в береговую лабораторию в ИО РАН. Здесь они распаковывались, выдерживались в эксикаторе, а затем взвешивались на электронных весах Sartorius с точностью до 0,01 мг. Средняя концентрация взвеси (из трех параллельных) рассчитывалась для каждого горизонта каждой станции. Они использовались для построения схем распределения их на разрезах (рис. 2, 3).

Химический состав взвеси определялся в Лаборатории физико-геологических исследований ИО РАН. Определение основных компонентов химического состава проб взвеси – Si, Al и P – проводилось фотометрическим методом по методике, разработанной в Институте геохимии и аналитической химии РАН (Гельман, Старобина, 1976) в модификации А.Б. Исаевой для взвеси (точность 2–5%) (аналитик Е.О. Золотых). Кулонометрическим методом с использованием анализатора углерода АН 6529 определялся органический углерод (C_{org}), точность определения 5–10% (аналитик Л.В. Демина). Карбонатный углерод определить не удалось, т.к. его содержания в большинстве случаев находились в пределах ошибки измерения. Fe, Mn и большой ряд микроэлементов определялись атомно-абсорбционным (Спектр-2) и ICP MS (Agilent 7500) методами с точностью до 10% (аналитики

В.Н. Лукашин, В.А. Кречик, Е.С. Бубнова, Д.П. Стародымова,
А.А. Клювиткин

А.И. Коченкова, Д.П. Стародымова). Для контроля правильности анализов использовались международные стандарты СДО-1, СДО-3 (СССР), GSD-2, GSD-6 (КНР), BCR-414 (Канада).

Таблица 1. Суда, даты и местоположение станций отбора проб взвеси. АМК – Академик Мстислав Келдыш; ПШ – Профессор Штокман; АНС – Академик Николай Страхов

Судно, рейс, станция	Дата, время	Широта, с.ш.	Долгота, з.д.	Глубина, м
Норд-3, 1	25.04.2015, 22:13	54° 51,961'	19° 20,532'	103
2	25.04.2015, 06:25	55° 05,894'	19° 13,442'	100
3	25.04.2015, 12:00	55° 20,251'	19° 05,876'	81
4	25.04.2015, 15:25	55° 35,089'	19° 01,444'	87
5	25.04.2015, 18:30	55° 52,495'	18° 57,165'	106
Норд-3, 1	07.08.2015, 18:00	54° 51,900'	19° 20,575'	106
2	07.08.2015, 14:46	55° 05,905'	19° 13,482'	100
3	07.08.2015, 11:15	55° 20,272'	19° 05,864'	81
4	07.08.2015, 06:46	55° 35,247'	19° 01,466'	86
5	07.08.2015, 02:07	55° 52,493'	18° 57,201'	106
АМК-64, 5272	26.10.2015, 14:17	55° 52,32'	18° 57,122'	105
5284	29.10.2015, 11:50	55° 35,177'	19° 01,572'	91
5285	29.10.2015, 18:17	55° 20,265'	19° 05,868'	78
5286	29.10.2015, 23:29	55° 05,91'	19° 13,53'	102
5287	30.10.2015, 7:27	54° 51,695'	19° 20,484'	110
ПШ-131 131001	31.03.2016, 03:48	54° 51,263'	19° 22,695'	109
131002	31.03.2016, 09:42	55° 05,891'	19° 13,380'	101
131003	31.03.2016, 13:13	55° 20,376'	19° 06,313'	82
131004	31.03.2016, 17:51	55° 35,098'	19° 01,525'	87,5
131011	02.04.2016, 11:14	55° 52,505'	18° 56,148'	107
АНС-32, 1	02.08.2016, 23:00	54° 52,891'	19° 17,755'	104
2	05.08.2016, 02:10	55° 17,865'	18° 29,329'	79
3	05.08.2016, 13:25	55° 18,405'	17° 46,996'	77
4	06.08.2016, 03:04	55° 13,609'	17° 13,900'	86
5	06.08.2016, 15:40	55° 12,830'	16° 33,766'	57
8	07.08.2016, 12:57	55° 32,171'	15° 19,152'	74
7	07.08.2016, 18:23	55° 20,020'	15° 34,647'	94
11	14.08.2016, 18:30	55° 36,573'	18° 01,038'	84
13	05.09.2016, 08:38	56° 05,579'	19° 00,281'	125
14	07.09.2016, 08:40	56° 42,792'	19° 22,556'	138
15	08.09.2016, 06:05	57° 20,501'	19° 53,527'	220
16 (32–258)	09.09.2016, 00:54	58° 07,373'	19° 43,771'	155
17 (32–274)	09.09.2016, 18:58	58° 50,826'	20° 17,186'	180
18 (32–284)	10.09.2016, 07:24	58° 24,020'	20° 22,541'	130
19 (32–300)	11.09.2016, 00:26	57° 55,832'	20° 20,009'	110
21 (32–321)	11.09.2016, 23:41	56° 55,344'	19° 35,495'	155
23 (32–331)	12.09.2016, 11:37	56° 27,827'	19° 17,955'	130

Данные о химическом составе взвеси позволили идентифицировать основные взвесеобразующие компоненты:

1) органическое вещество, индикатором которого является C_{org} , определялось удвоением значения этой величины;

2) кремнезем кремнистых организмов планктона, индикатором которого служит SiO_{2am} , определялся методом терригенной матрицы, за терригенную матрицу принимались данные по химическому составу глин и сланцев Русской платформы (Ронов, Ярошевский, 1967);

3) литогенная компонента, индикатором которой является, прежде всего, Al, определялась также через терригенную матрицу умножением значения элемента на 11.6. Полученные данные по взвесеобразующим компонентам, Fe и Mn приведены на рис. 2 и 3.

Результаты и обсуждение

На основании этих данных были построены схемы распределения концентраций взвеси и взвесеобразующих компонентов – аморфного кремнезема (SiO_{am}), органического вещества (ОВ) и литогенного вещества (Литоген), а также Fe и Mn в разные сезоны 2015–2016 гг. на разрезе вдоль западной ИЭЗ России (рис. 2). Такие же схемы были построены для разрезов по Слупскому желобу и в центральной Балтике, выполненных в августе–сентябре 2016 г. в 32-м рейсе НИС «Академик Николай Страхов» (рис. 3).

Для распределения концентраций взвеси характерно их убывание от верхнего квазиоднородного слоя вниз с минимумом в холодном промежуточном слое (ХПС). Некоторое увеличение концентраций в придонном горизонте практически на всех станциях происходит, по-видимому, в результате взмучивания неустойчивого слоя донных осадков и образования 10–15 метровых нефелоидных слоев, распространенных в Балтийском море (Сивков и др., 2017). В центре Готландской впадины (рис. 3б) увеличение концентраций взвеси на глубинах более 150 м (рис. 4, ст. 15) обусловлено также отмеченным здесь нефелоидным слоем, чему соответствуют повышенные концентрации всех взвесеобразующих компонентов.

Такая схема присуща всем сезонам (рис. 2, 3). Однако сезонная изменчивость выражается в величинах концентраций: весной они колеблются от менее 0,2 до 2,14 мг/л, максимальная концентрация отмечается в верхнем слое, а минимальная – в ХПС; летом и ранней осенью концентрации взвеси распределяются более равномерно (0,49–1,81 мг/л), а поздней осенью они минимальны (0,16–0,73 мг/л). Сезонные различия в концентрациях взвеси связаны с сезонной изменчивостью биологических процессов.

В рассеянном осадочном веществе SiO_{2am} представлен в основном диатомовыми водорослями – преимущественно тонкопанцирными *Skeletonema costatum*, *Chaetoceros holsaticus*, *Coscinodiscus granii*, *Achnanthesaeniata* и др. Диатомовые имеют весенний и осенний пики цветения. После отмирания скелеты диатомей

В.Н. Лукашин, В.А. Кречик, Е.С. Бубнова, Д.П. Стародымова,
А.А. Клювиткин

быстро, уже в слое фотосинтеза, начинают растворяться. В верхнем деятельном слое вод растворяется до 85% всех скелетных остатков диатомей. Дна достигает всего лишь 1–2% от количества диатомовых, содержащихся в слое фотосинтеза (Емельянов и др. 1986).

Распределения $\text{SiO}_{2\text{ам}}$ на разрезе показывают уменьшение концентраций с глубиной во все сезоны. Максимальные концентрации 0,26 мг/л отмечены весной в самом верхнем слое водной толщи (цветение диатомовых), затем они резко уменьшаются. Некоторое увеличение наблюдается в придонном горизонте. Летом концентрации $\text{SiO}_{2\text{ам}}$ значительно ниже (максимальное значение 0,11 мг/л в верхнем слое). В конце октября (поздней осенью) еще ниже, максимум – 0,04 мг/л также в верхнем слое. Таким образом, несмотря на общий характер распределения концентраций $\text{SiO}_{2\text{ам}}$, сезонная изменчивость проявляется в уменьшении концентраций от весны к осени. Повышение концентраций $\text{SiO}_{2\text{ам}}$ в верхнем слое водной толщи до 0,08 мг/л на разрезах в юго-западной и центральной Балтике связано с осенним цветением диатомовых, происходящим в августе–сентябре (рис. 3). Такие концентрации вдвое выше, чем наблюдавшиеся в октябре 2015 г. (см. рис. 2в). Следует также отметить высокую межгодовую и внутри сезонную изменчивость биомассы диатомовых, описанные Е.К. Ланге (2017).

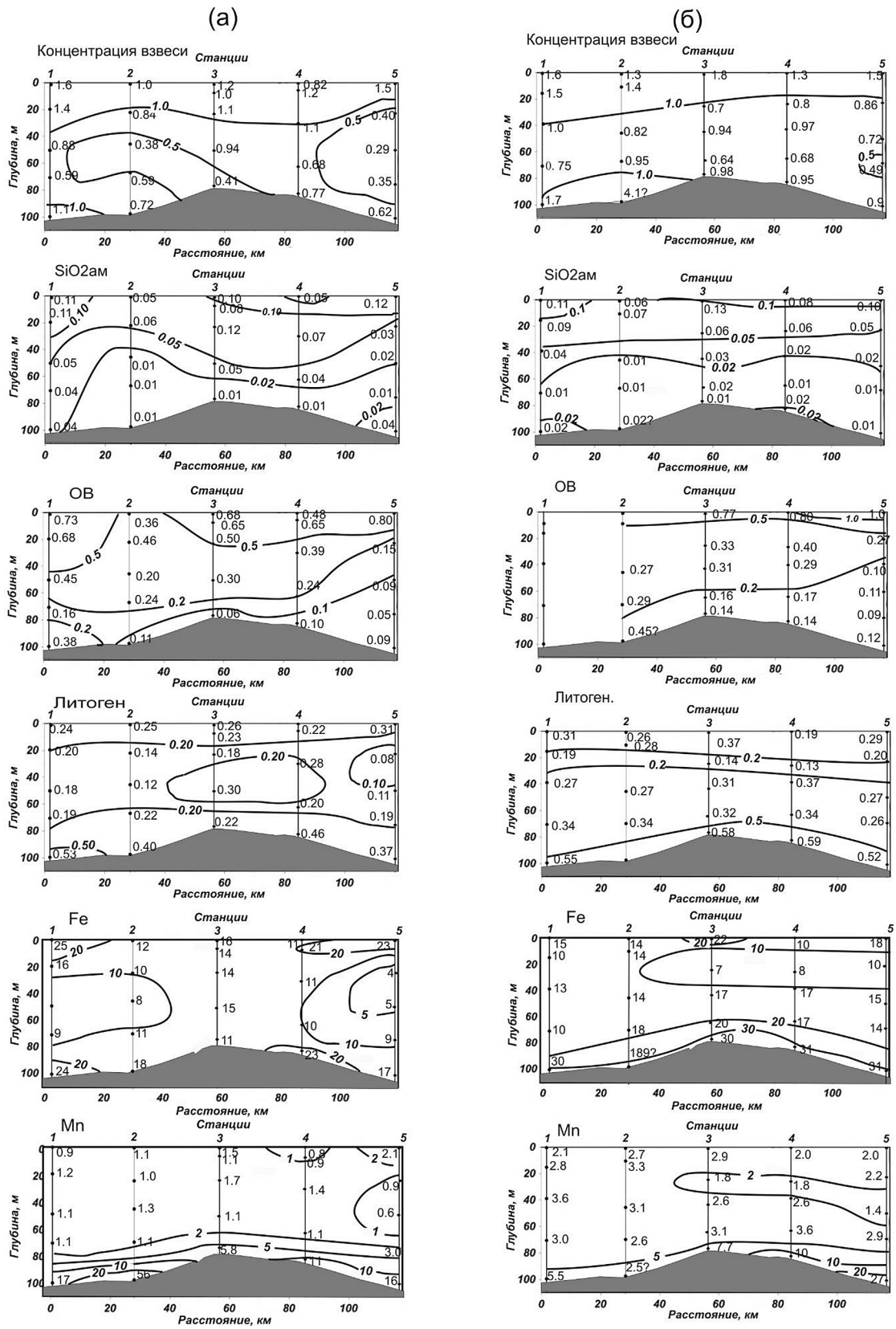
Органическое вещество – наиболее характерный и наиболее распространенный компонент взвеси. Оно представлено привнесенным реками ОВ и автохтонным, состоящим преимущественно из остатков клеток, фитопланктоном. С удалением от речных устьев количество терригенной органики уменьшается. Кроме диатомовых, которые расцветают весной и осенью и являются преобладающими в составе фитопланктона, в водах Балтики летом бурно расцветают синезеленые водоросли. Особенно активны синезеленые водоросли с преобладанием *Aph. flos-aquae* и *N. Spumigena* и более мелких по размеру видов. Массовое развитие синезеленых усиливает седиментацию органического вещества, поскольку они плохо потребляются зоопланктоном из-за способности многих форм образовывать колонии (Кудрявцева, 2017). После отмирания фитопланктона органический детрит спускается вниз и в большом количестве достигает дна. В толще вод и на дне остатки фитопланктона интенсивно разлагаются, способствуя регенерации биогенных веществ, которые в больших количествах скапливаются в глубинных слоях вод (Емельянов, 1986).

Распределение концентраций органического вещества показывает (рис. 2, 3), как и для концентраций $\text{SiO}_{2\text{ам}}$, уменьшение от верхних слоев водной толщи вниз с минимумом в холодном промежуточном слое весной. В другие сезоны уменьшение концентраций ОВ идет до дна. Над отдельными участками дна концентрации немного увеличиваются, что связано с присутствием нефелоидных слоев. Летом концентрации его несколько выше, чем весной и осенью (в сентябре), что обусловлено длительным цветением фитопланктона летом (Кудрявцева, 2017). Поздней осенью концентрации ОВ минимальны во всей толще воды.

Литогенное вещество представлено минеральной частью взвеси, поступающей в моря с речным стоком, в результате абразии берегов или с аэрозолями. Это в основном продукты кислых пород, выносимые реками со Скандинавского щита и Русской платформы, представленные кварцем, обломочными и глинистыми алюмосиликатами (Емельянов, Пустельников, 1976). В составе абиогенной части взвеси встречаются барит, железистые алюмосиликаты, в Датских проливах обнаружен кальцит. Во многих пробах обнаружены также аутигенные железистые и марганцовистые образования (Bernard et al., 1989).

Концентрации литогенного вещества в водной толще Балтийского моря распределяются, в отличие от биогенных компонент, довольно равномерно. Характерной особенностью распределения является минимум в холодном промежуточном слое, где минимальны концентрации самой взвеси (рис. 2, 3). Это закономерно, так как биогенные компоненты в процессе осаждения деградируют, а литогенный материал практически не изменяется. Повышение его концентраций отмечается у дна, что обусловлено влиянием нефелоидных слоев.

Железо и марганец – химические элементы с переменной валентностью, которые в различных физико-химических условиях водной среды могут вести себя по-разному. В осадочных породах железо находится в двух- и трехвалентном состоянии, причем преобладает последняя форма. Марганец в осадочных породах рассматривается как двухвалентный. В процессе миграции эти элементы находятся преимущественно в растворенном состоянии. В окисленном слое морской воды гидрогенную часть Fe и Mn во взвеси представляют оксигидроксиды и адсорбированные формы (Демина, 1982, 1984; Brugmann, 1992 и др.). В морях с высокой первичной продукцией и слабым водообменом с более плотными водами океана или окраинных морей в глубоких впадинах возникают восстановительные условия с присутствием сероводорода. Попадая в восстановительную среду, оксигидроксиды этих элементов переходят в состояние низших валентностей и растворяются. Связанные с ними (адсорбированные, соосажденные) микроэлементы также переходят в раствор. Концентрации растворенных форм в восстановленной среде резко увеличиваются. Возникает диффузия растворенных форм элементов вверх и происходит микробальное окисление Fe и Mn, оксигидроксиды которых обогащаются рядом микроэлементов. Они могут быть в виде аморфных оксигидроксилов, аморфных соединений с фосфором, но основная часть их находится в органической матрице, что замедляет их скорость осаждения (Neretin et al., 2003, Yakushev et al., 2007; Dellwig et al, 2010; Pohl, Fernández-Otero, 2012; Glockzin, 2014; Bauer et al, 2017 и др.). Наши данные показывают, что в этой зоне несколько повышаются концентрации органического вещества, по-видимому, за счет микробальной органики (рис. 2).



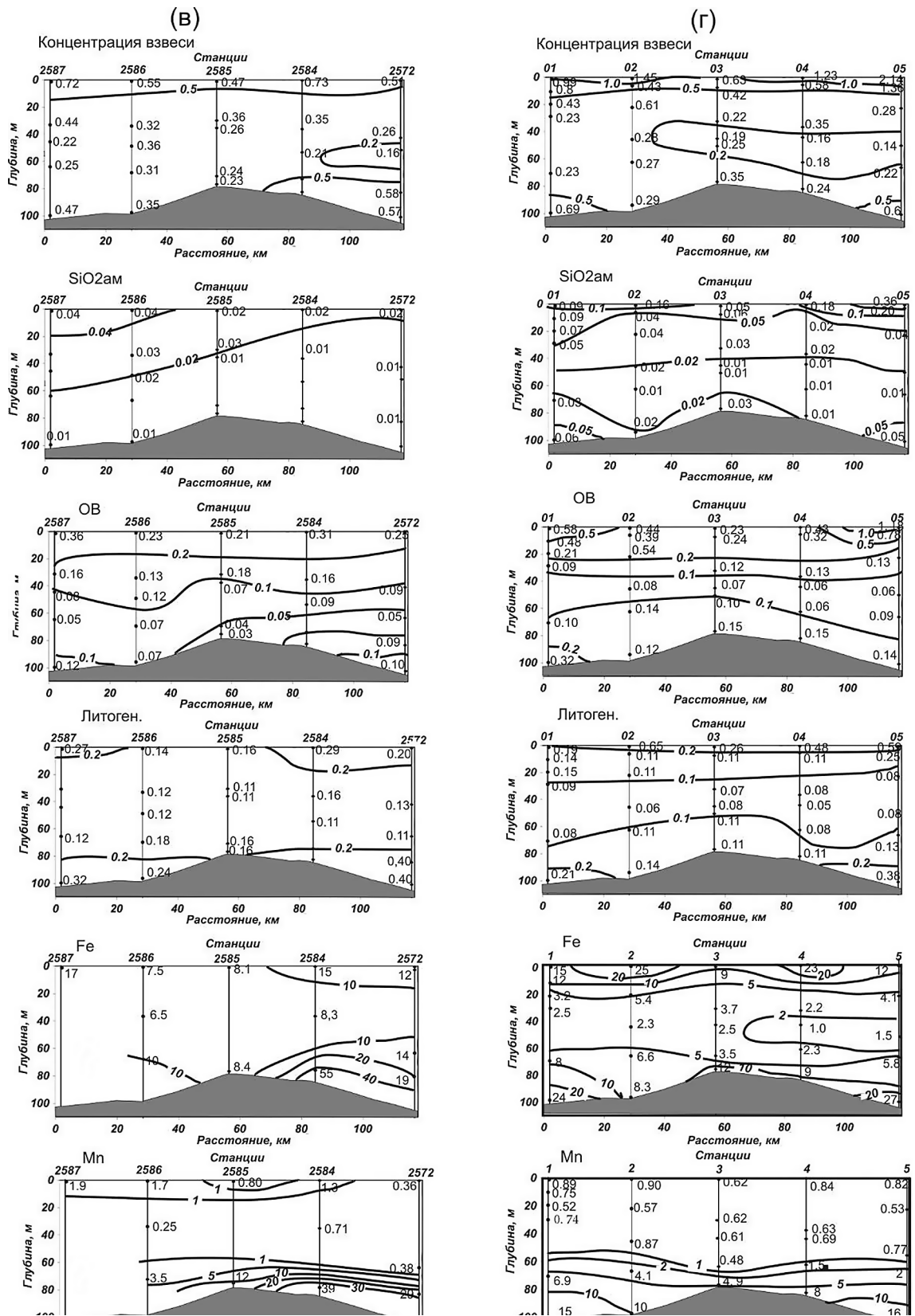


Рис. 2. Распределение концентраций взвеси и взвесеобразующих компонентов (мг/л), Fe и Mn (мкг/л) на разрезе вдоль экономической зоны России в апреле (а), августе (б) и октябре 2015 г. (в), в марте-апреле 2016 г. (г)

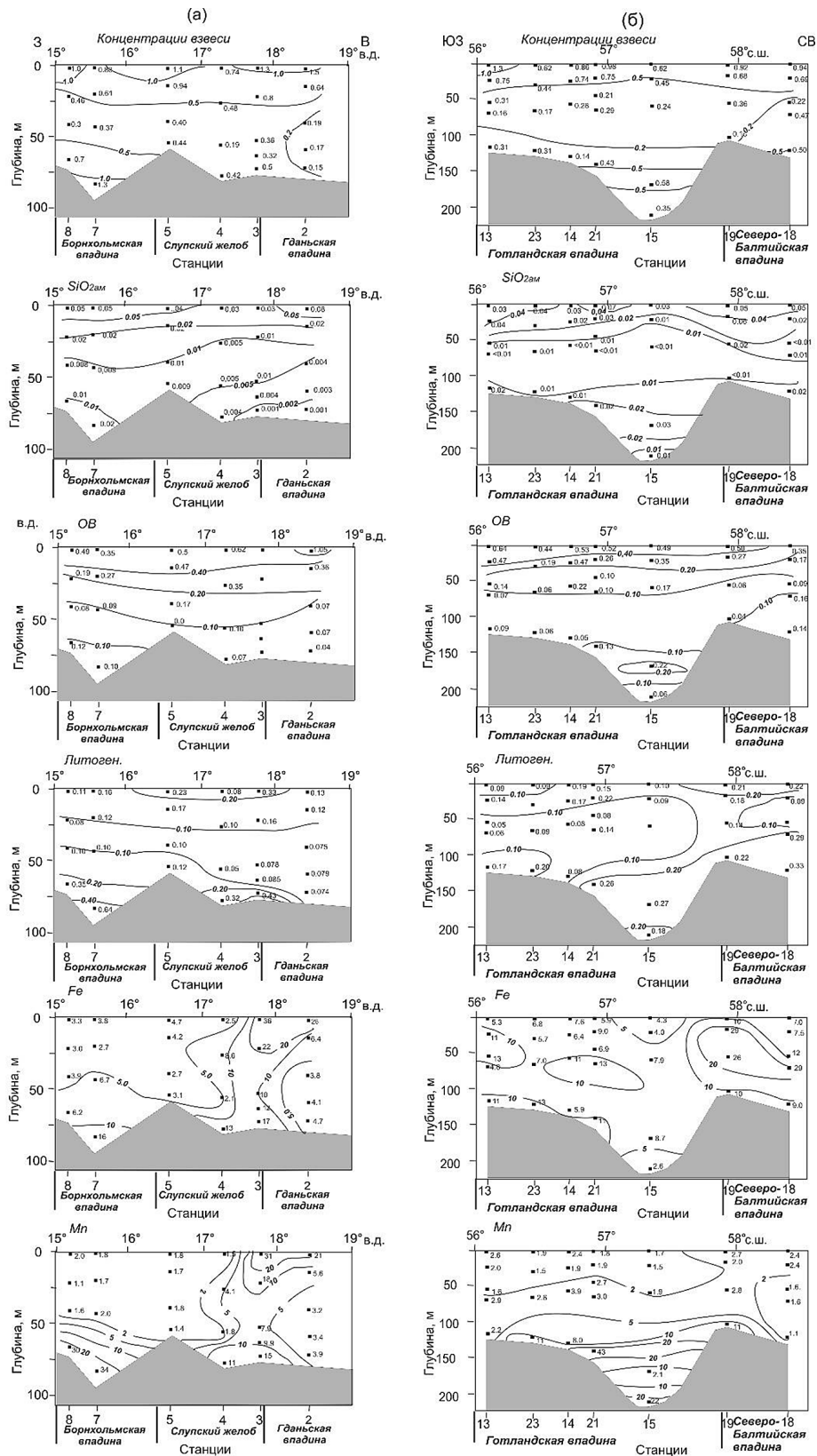


Рис. 3. Распределение концентраций взвеси и взвесеобразующих компонентов (мг/л), Fe и Mn (мкг/л) на разрезах от Борнхольмской впадины через Слупский желоб в Гданьскую впадину (а) и через Готландскую впадину до Северо-Балтийской впадины (б), по данным, полученным августе–сентябре 2016 г. в 32-м рейсе НИС «Академик Николай Страхов»

Концентрации Fe в водной толще варьируют от 0,9 мкг/л в верхнем слое водной толщи в августе 2015 г. до 144 мкг/л в галоклине южного склона Готландской впадины (75 м) осенью 2015 г. Такое увеличение связано, вероятно, с затоком обогащенных кислородом вод Борнхольмской впадины, инициирующим окисление Fe и Mn, диффундирующих из восстановленного слоя воды. Содержание железа во взвеси колеблется в пределах 0,34–7,5%, невысокие содержания также в верхнем квазиоднородном слое воды, а высокие (>3%) – обнаружены в галоклине, в слое кислородного минимума. Распределение железа и марганца на разрезах представлено на рис. 2.

Концентрации Mn варьируют от 0,25 до 39 мкг/л, по содержанию во взвеси – от 0,04 до 9,9%. Низкие значения (< 0,1%) обнаружены в верхних горизонтах вод моря. По мере погружения осадочного вещества, концентрации Mn увеличиваются (рис. 2). Наиболее высокие значения обнаружены в рассеянном осадочном материале слоя кислородного минимума в галоклине Гданьской и Готландской впадин с максимумом в октябре 2015 г. Над южным склоном Готландской впадины наблюдались наибольшие значения концентраций Mn с высокими градиентами изменения концентраций в галоклине. По-видимому, это связано с проявлением зимнего затока (Кречик и др., 2017).

В Борнхольмской впадине и Слупском желобе (рис. 3а) концентрации Fe намного выше (2,1–36 мкг/л) и увеличиваются сверху вниз. Максимальные концентрации наблюдаются в пределах Слупского желоба, что обусловлено высокими скоростями (до 22 см/с в 1 м от дна) течения североморских вод и взмучиванием или неотложением осадков (Емельянов и др., 2004; Vulczak et al., 2015). На выходе в Гданьскую впадину концентрации Fe резко уменьшаются, как и концентрации самой взвеси из-за уменьшения скоростей течений и выпадения значительной части взвеси. Схема распределения концентраций Mn практически повторяет распределение концентраций взвеси и Fe, что обусловлено близостью их свойств в окислительной среде.

На рис. 3б, представляющем разрез через всю Готландскую впадину и часть Северо-Балтийской впадины, концентрации Fe и Mn в первой увеличиваются по мере осаждения взвеси. Это связано, по-видимому, с процессами в слое минимума кислорода и в восстановленной зоне. Максимальная концентрация Mn 43 мкг/л обнаружена над западным склоном впадины (ст. 21), здесь же и достаточно высокая концентрация Fe. В центре впадины концентрации Fe и Mn уменьшаются (ст. 15), хотя остаются высокими. Это обусловлено присутствием нефелоидного слоя, отмеченного на горизонтах отбора проб (см. рис. 4), и несущего взмученные осадки впадины, обогащенные этими элементами – карбонатами Mn, сульфидами Fe (Емельянов, 2011). На этих станциях отмечены повышенные содержания всех взвесеобразующих элементов (см. рис. 3б). Над возвышенностью, разделяющей впадины, в верхних и средних слоях воды концентрации Mn и особенно Fe выше, чем над впадинами, из-за поступления осадочного материала с близких склонов островов Готланд и Сааремаа. Это подтверждается значениями отношения Fe/Mn близкими к значениям в окисленных донных осадках (Емельянов, 2017).

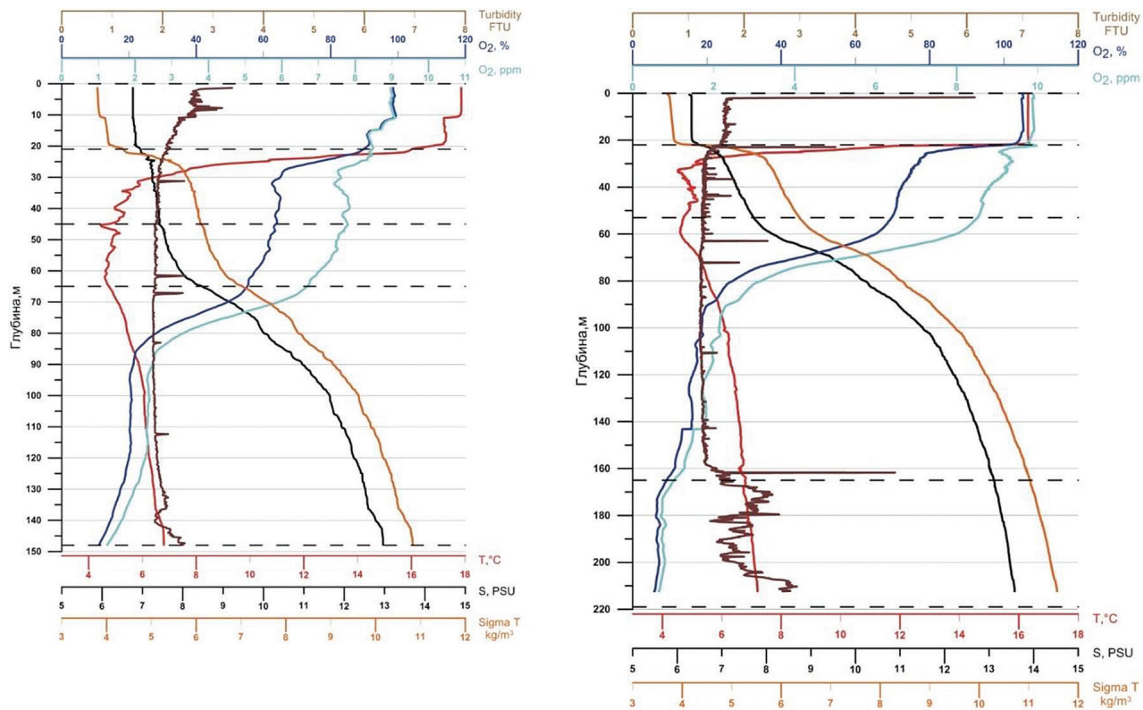


Рис. 4. Вертикальные профили зондирования мультипараметрическим зондом CTD 90M на станциях 21 и 15 (АНС-32)

Были определены также растворенные формы Fe и Mn атомно-абсорбционным методом в пробах трех рейсов вдоль западной границы нашей экономической зоны (рис. 5), что позволило рассмотреть формы этих элементов в пробах. Методом терригенной матрицы были выделены литогенная и гидрогенная формы железа и марганца во взвеси. За терригенную матрицу приняты средние значения содержаний этих элементов в осадочных породах (глинах и сланцах) земной коры (Ронов, Ярошевский, 1967; Rudnick, Gao, 2003). Превышение значений во взвеси относительно терригенной матрицы рассматривалось как гидрогенная форма. Распределение литогенной и гидрогенной форм этих элементов на разрезе для весны и осени показано на рис. 5 (а). Видно, что у железа во взвеси преобладает литогенная форма, хотя ее содержания значительно уменьшаются в придонных водах из-за поступления растворенного Fe из восстановленной зоны и окисления. У марганца всегда преобладает гидрогенная форма, содержание которой в придонных водах приближается к 100%.

На рис. 5 (б) показаны средние соотношения растворенной, гидрогенной и литогенной форм Fe и Mn для всей толщи воды. Видно, что у железа преобладает растворенная форма – 49,5%, немного меньше доля литогенной формы – 38,9% и значительно меньше составляет гидрогенная форма. Среди форм марганца преобладает гидрогенная форма – 58,7%, затем растворенная – 49,1%, а литогенная форма составляет всего 0,2%. Достаточно близкие результаты были получены Л.Л. Деминой (1984) по материалу, собранному в 26А рейсе НИС «Академик Курчатов» летом 1978 г.

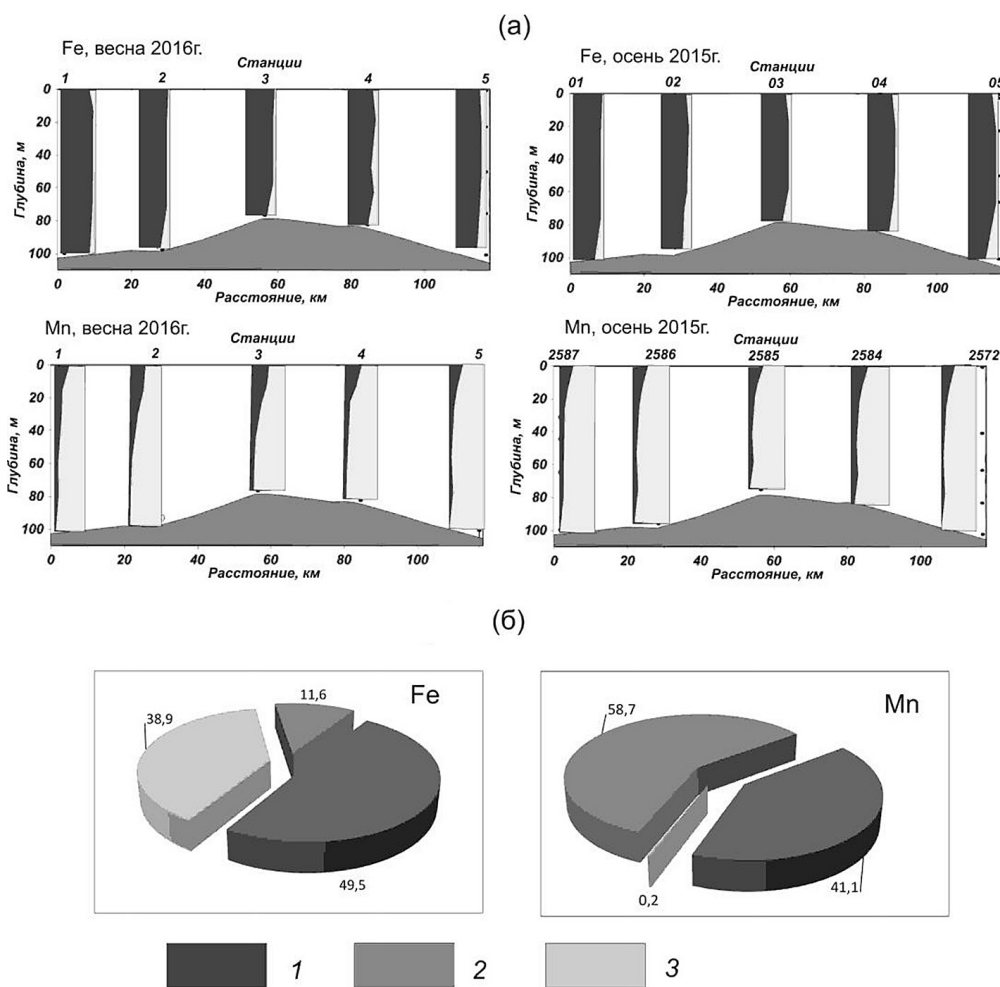


Рис. 5. Распределение литогенной и гидрогенной форм Fe и Mn на разрезе вдоль западной границы российской ИЭЗ весной 2016 и осенью 2015 гг. (а), черным выделена литогенная форма, и средние соотношения растворенной, гидрогенной и литогенной форм Fe и Mn для всей толщи воды (б). 1 – растворенная форма: 2 – гидрогенная форма: 3 – литогенная форма

Рассеянное осадочное вещество водной толщи Балтики изучалось на большом ряду микроэлементов. Пробы взвеси были проанализированы с использованием разных аналитических методов, включая ICP MS (см. выше). По полученным данным рассчитывались средние значения концентраций химических элементов для всех проб в каждом слое водной толщи и определены стандартные отклонения S.d. (табл. 2). В первой графе таблицы указаны количества образцов взвеси (n), проанализированных в каждом слое водной толщи моря. Эта таблица позволяет провести сравнение концентраций элементов в разных слоях воды и выявить аномальные значения, связанные как с природными процессами, так и с техногенными загрязнениями.

Таблица 2. Средние концентрации химических элементов и стандартные отклонения (S.d.) во взвеси в верхнем квазиоднородном слое (ВКС), холодном промежуточном слое (ХПС) и глубинных водах (Si, Al, Si_{ам}, С_{орг}, Mn и Fe – в %, остальные – в 10⁻⁴%)

Водные массы, п	Значения	Si	Al	Si _{ам}	С _{орг}	P	Li	Sc	V	Cr	Mn
ВКС, 82	Среднее	8,98	2,04	2,81	25,8	0,54	4,2	7,7	11	52	0,20
	S.d.	2,8	0,72	1,6	6,7	0,15	2,7	4,7	10,8	19	0,11
ХПС, 53	Среднее	11,48	3,22	1,79	18,0	0,52	8,4	8,4	23	69	0,80
	S.d.	3,39	1,1	1,67	6,8	0,14	6,5	4,0	16	40	0,66
Глубинная, 50	Среднее	16,4	4,87	1,78	13,3	0,58	6,2	9,4	42	82	2,16
	S.d.	3,1	1,2	1,4	6,4	0,36	5,6	6,7	32	58	1,8
Химические элементы		Fe	Co	Ni	Cu	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y
ВКС	Среднее	1,23	3,2	74	138	9,1	3,5	7,5	5,5	320	2,1
	S.d.	0,77	2,6	41	99	5,7	1,7	4,4	5,0	182	1,8
ХПС	Среднее	2,52	12	102	174	16	5,2	4,4	5,2	179	5,4
	S.d.	1,78	9	66	124	7,2	1,7	1,9	1,7	104	3,2
Глубинная	Среднее	3,28	13	104	173	17	2,9	15	11	328	7,0
	S.d.	1,78	8,6	66	96	10	1,8	7,6	9	198	4,7
Химические элементы		Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	REE	Pb	Bi	Th	U
ВКС	Среднее	9,2	2,2	1,8	1,1	197	23	85	1,2	1,6	2,1
	S.d.	5,5	1,9	1,1	0,5	118	21	64	0,71	1,2	1,1
ХПС	Среднее	17	4,2	3,0	1,7	389	45	256	2,6	3,1	2,8
	S.d.	12	4,1	1,8	0,7	156	30	235	1,8	2,4	1,3
Глубинная	Среднее	42	3,0	4,0	1,9	337	56	132	2,0	3,6	5,3
	S.d.	33	3,0	3,3	0,9	165	35	93	1,8	2,8	3,9

Для выделения каких-либо аномалий были рассчитаны коэффициенты обогащения (КО) элементов относительно их средних значений в земной коре. Они рассчитываются по отношению нормализованных по Al элементов во взвеси и земной коре (Rudnic, Gao, 2004). Коэффициенты обогащения рассчитывались для верхнего квазиоднородного слоя, холодного промежуточного слоя и глубинных вод (гало-клин и придонные воды) (рис. 6).

Обогащение взвеси микроэлементами может быть обусловлено рядом процессов, таких как биоассимиляция, соосаждение с образующимися водородными компонентами взвеси – оксигидроксидами Fe и Mn, адсорбция на природных сорбентах. В этих процессах участвуют и техногенные частицы, поступающие в море с речным стоком и через атмосферу и в значительной степени обогащающие взвесь.

Рисунок 6 показывает, что химические элементы, связанные с литогенным веществом взвеси (Rb, V, REE, Co, Th, Si, Fe, Sc, Cr, Ga и др.), во всех слоях водной

толщи ее практически не обогащают. Некоторое обогащение взвеси ($KO > 3$) отмечается во всей толще у U, Ni и Ge. Такие элементы как Pb, Bi, P, Cu, Mo, Mn, Ag и Cd обогащают взвесь более, чем в 10 раз. Столь высокое обогащение для P происходит за счет вхождения в состав органического вещества планктона. Максимальное обогащение им отмечается в верхнем квазистационарном слое ($KO=33$). С глубиной, по мере деградации органического вещества, степень обогащения P снижается с минимумом ($KO=15$) в глубоких слоях, где содержания его остаются повышенными, что связано, вероятно, с концентрированием в коллоидных оксигидроксидах железа (Dellwig et al., 2010). Марганец обогащает взвесь за счет образования его гидrogenной формы (оксигидроксилов), которая значительно преобладает во взвеси и содержание ее увеличивается сверху вниз (см. выше). Таким же образом увеличиваются значения KO – от 16 в верхнем слое до 47 в глубинных водах.

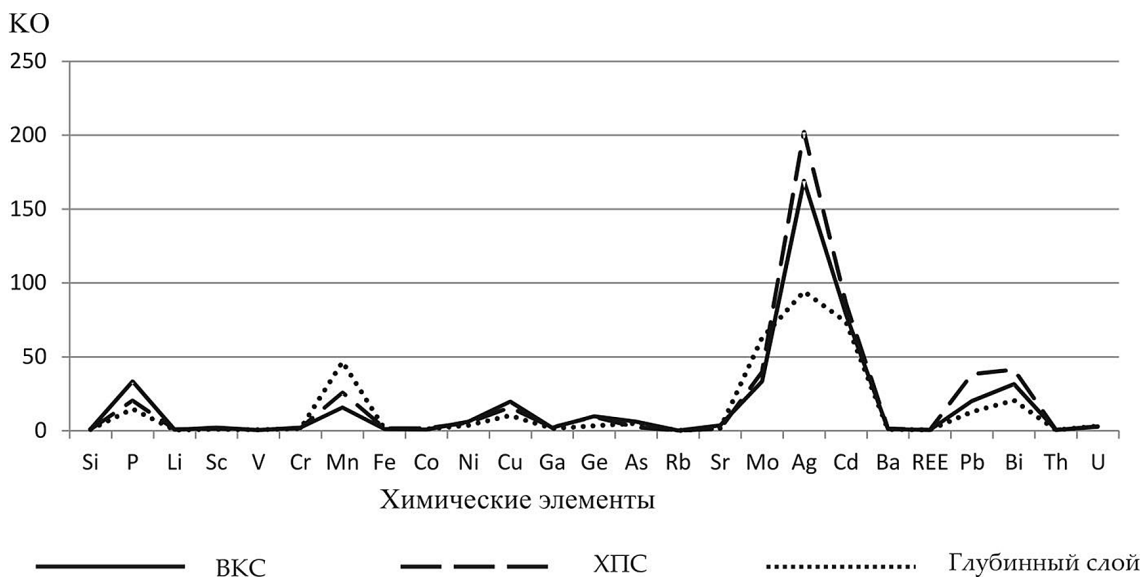


Рис. 6. Распределение коэффициентов обогащения химических элементов во взвеси верхнего квазиоднородного слоя, холодного промежуточного слоя и галоклина и придонных слоев

Высокие КО во всей толще воды у Cu (10–20), Bi (21–40), Pb (13–38), Mo (33–63), Cd (74–86), Ag (94–202) связаны с техногенными загрязнениями. Приблизительно такие же степени обогащения микроэлементами донных осадков южной Балтики были получены польскими учеными (Szefer, Grembecka, 2009). Загрязнения представлены, в основном, продуктами сгорания топлива, используемого в самых различных производствах, газообразные отходы металлургической, нефтехимической и химической промышленности, удобрения, пестициды и др. (Расуна, 1998; Szefer, 2002; Falkowska, Beldowska, 2011 и др.), поступающие в море через атмосферу и с речным стоком. Следует отметить, что с 60–70-х годов прошлого века поступление кадмия, свинца и ртути на поверхность моря из атмосферы уменьшилось к настоящему времени почти в 10 раз (Falkowska., Beldowska, 2011).

Таблица 3. Корреляционные соотношения между химическими элементами в рассеянном осадочном веществе в толще вод Балтийского моря

	Si	Al	CoFe	P	Li	Sc	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ge	As	Rb	Y	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	REE	Pb	Bi	Th	U
Si	1																										
Al	0,98	1																									
CoFe	0,24	0,09	1																								
P	0,66	0,66	0,32	1																							
Li	0,59	0,58	0,25	0,69	1																						
Sc	0,71	0,69	0,00	0,09	-0,02	1																					
V	0,74	0,75	-0,02	0,16	0,14	0,85	1																				
Cr	0,51	0,48	0,21	0,20	0,35	0,75	0,59	1																			
Mn	0,17	0,24	-0,10	-0,04	-0,02	0,31	0,51	0,29	1																		
Fe	0,67	0,74	0,12	0,20	0,30	0,79	0,60	0,66	0,43	1																	
Co	0,63	0,65	-0,09	0,18	0,08	0,85	0,71	0,74	0,50	0,89	1																
Ni	0,25	0,24	0,46	0,21	0,30	0,37	0,08	0,39	0,26	0,31	0,18	1															
Cu	0,22	0,24	0,21	0,07	0,03	0,77	0,25	0,51	0,23	0,55	0,50	0,39	1														
Ge	0,71	0,67	0,32	0,61	0,15	0,80	0,61	0,59	-0,06	0,24	0,52	0,40	0,26	1													
As	0,90	0,90	0,09	0,98	0,77	0,24	0,19	0,38	0,00	0,67	0,69	0,27	0,77	0,00	1												
Rb	0,67	0,65	0,09	0,47	0,58	0,56	0,52	0,45	0,10	0,29	0,33	0,08	0,02	0,24	0,51	1											
Y	0,84	0,84	0,02	0,33	0,16	0,90	0,87	0,76	0,33	0,76	0,79	0,15	0,50	0,56	0,74	0,71	1										
Mo	0,14	0,16	-0,15	-0,03	-0,06	0,23	0,17	0,46	0,59	0,25	0,30	0,09	0,13	-0,01	0,12	0,00	0,07	1									
Ag	-0,04	-0,04	0,07	0,06	-0,04	0,20	-0,13	0,23	-0,02	0,11	0,00	0,33	0,28	0,38	0,55	-0,09	-0,10	0,06	1								
Cd	0,13	0,14	0,01	0,08	0,02	0,18	-0,05	0,38	0,10	0,40	0,19	0,40	0,52	0,05	0,42	0,04	-0,03	0,18	0,46	1							
Cs	0,75	0,78	0,12	0,23	0,86	0,38	0,42	0,36	0,11	0,50	0,24	0,25	0,12	0,13	0,39	0,80	0,53	0,00	-0,01	0,13	1						
Ba	0,79	0,75	0,17	0,43	0,33	0,84	0,77	0,58	0,23	0,46	0,56	0,25	0,14	0,71	0,82	0,60	0,76	0,14	0,03	0,22	0,44	1					
REE	0,85	0,87	-0,05	0,25	0,24	0,93	0,86	0,80	0,32	0,80	0,81	0,17	0,57	0,61	0,15	0,79	0,93	0,07	-0,05	0,10	0,86	0,67	1				
Pb	0,01	0,02	-0,01	0,01	-0,02	0,64	0,02	0,70	0,22	0,17	0,11	0,13	0,40	0,40	0,35	-0,02	0,03	0,12	0,15	0,11	0,07	0,08	0,04	1			
Bi	0,29	0,27	0,25	0,09	0,05	0,85	0,19	0,84	0,20	0,52	0,34	0,46	0,67	0,69	0,37	0,17	0,33	0,08	0,41	0,43	0,30	0,37	0,43	0,61	1		
Th	0,70	0,70	0,00	0,14	0,14	0,94	0,84	0,75	0,30	0,77	0,81	0,14	0,53	0,64	0,26	0,95	0,95	0,07	-0,07	0,01	0,78	0,71	0,97	0,04	0,40	1	
U	0,83	0,83	0,03	0,37	0,31	0,91	0,81	0,78	0,31	0,86	0,85	0,28	0,56	0,64	0,85	0,79	0,92	0,15	0,01	0,25	0,81	0,73	0,96	0,04	0,44	0,93	1

Для выявления взаимосвязи между химическими элементами и определения компонентов-носителей тех или других микроэлементов была построена корреляционная матрица (табл. 3), значимые коэффициенты корреляции выделены полужирным шрифтом. Высокий коэффициент корреляции у Si и Al свидетельствует об их совместном нахождении в обломочных алюмосиликатах, представляющих основную массу литогенной части рассеянного осадочного вещества. С этими элементами тесно связаны другие литофильные элементы Fe, Li, Sc, V, Cr, Co, редкоземельные элементы, Th и другие. Корреляции между Fe, Ni, Cr, Co и рядом других микроэлементов обусловлены их совместным вхождением в состав литогенного обломочного вещества, а также высокой сорбционной способностью гидrogenных форм Fe во взвеси. С Mn коррелируют только Co и Mo, что свидетельствует, по-видимому, об их накоплении во взвеси в нижней части столба воды, в слое кислородного минимума (Bauer et. al., 2017). Корреляция с высоким уровнем достоверности отмечалась между Pb и Sc, Cr, между Ag и As, Cu и Cd, а также корреляции между другими микроэлементами, что указывает на совместное поступление и нахождение этих элементов в море, связанное с техногенным загрязнением.

Заключение

Таким образом, для распределения взвесеобразующих компонентов характерно следующее. В верхнем квазиоднородном слое во все сезоны (весна, лето, осень) отмечены максимальные содержания ОВ и минимальные – литогенного вещества, Fe и Mn. В холодном промежуточном слое содержание биогенных компонент уменьшается, а литогенной – остается практически неизменным, возрастая лишь в придонных горизонтах из-за присутствия нефелоидного слоя. В придонном горизонте содержание $SiO_{2ам}$ становится минимальными, а ОВ немного увеличивается. Сезонная изменчивость проявляется в уменьшении концентраций от весны к осени для $SiO_{2ам}$, для ОВ максимум наблюдался летом, что обусловлено сезонностью биологических процессов.

Концентрации железа распределяются примерно как литогенное вещество, и увеличиваются в придонном горизонте, а концентрации марганца в поверхностной взвеси минимальны и с глубиной возрастают, а в придонном слое, слое кислородного минимума резко увеличиваются. Это связано с диффузией его из восстановленного слоя и микробиальным окислением. Для Fe этот процесс в концентрациях выражен слабее.

Изучение других химических элементов показало сильное обогащение взвеси рядом микроэлементов, что объясняется как техногенным загрязнением, так и процессами, проходящими непосредственно в море. Матричный корреляционный анализ концентраций химических элементов позволил установить связи между элементами, показывающими их основных природных и техногенных носителей.

Экспедиционные исследования поддерживались грантом РНФ 14-27-00114-П, а его обработка и написание статьи выполнены в рамках государственного задания, проект № 0149-2018-0016.

Литература

- Демина Л.Л. Формы миграции тяжелых металлов в океане. М.: Наука, 1982. 120 с.
- Демина Л.Л. Формы нахождения некоторых тяжелых металлов в водах Балтийского моря // Геологическая история и геохимия Балтийского моря / Под ред. А.П. Лисицына. М.: Наука, 1984. С. 55–64.
- Емельянов Е.М. Количественное распределение морской взвеси у побережья Самбийского полуострова Куршской косы (Балтийское море) // Океанологические исследования. 1968. № 18. С. 203–213.
- Емельянов Е.М. Распределение элементов (Fe, Al, Ti, Mn, Cu, Ni, Co) во взвеси Балтийского моря // Вопросы четвертичной геологии Прибалтики. Рига: Зинатне, 1974. № 7. С. 81–99.
- Емельянов Е.М. Железомарганцевый рудный процесс в Балтийском море // Литология и полезные ископаемые. 2011. № 3. С. 227–248.
- Емельянов Е.М. Донные осадки: распределение, гранулометрия, минералогия, геохимия // Система Балтийского моря. М.: Научный мир, 2017. С. 380–474.
- Емельянов Е.М., Гриценко В.А., Егорихин В.Д. Придонная циркуляция в Гданьской впадине Балтийского моря: донные осадки и динамика затоков североморских вод // Океанология. 2004. Т. 44. № 1. С. 1–14.
- Емельянов Е.М., Пустельников О.С. Взвешенное вещество, его состав и баланс осадочного материала в водах Балтийского моря // Геология Балтийского моря. Вильнюс: Мокслас, 1976. С. 159–186.
- Емельянов Е.М., Стрюк В.Л. Водная взвесь // Осадкообразование в Балтийском море / Под ред. А.П. Лисицына, Е.М. Емельянова. М.: Наука, 1981. С. 79–106.
- Емельянов Е.М., Стрюк В.Л., Тримонис Э.С. Распределение взвеси в Гданьском бассейне // Геохимия осадочного процесса в Балтийском море / Ред. Е.М. Емельянов, В.Н. Лукашин. М.: Наука, 1986. С. 45–57.
- Кречик В.А., Капустина М.В., Дубравин В.Ф., Ежова Е.Е., Лукашин В.Н. Изменчивость термохалинных и гидрохимических, седиментационных и биологических показателей придонных вод Гданьской и Готландской впадин в 2015–2016 годах // Система Балтийского моря / Ред. Лисицын А.П. и др. М.: Научный мир, 2017. С. 109–121.

В.Н. Лукашин, В.А. Кречик, Е.С. Бубнова, Д.П. Стародымова,
А.А. Клювиткин

- Кудрявцева Е.А.* Первичная продукция фитопланктона // Система Балтийского моря / Ред. Лисицын А.П. и др. М.: Научный мир, 2017. С. 214–241.
- Ланге Е.К.* Фитопланктон южной части Балтийского моря // Система Балтийского моря / Ред. Лисицын А.П. и др. М.: Научный мир, 2017. С. 241–257.
- Ронов А.Б., Ярошевский А.А.* Химическое строение земной коры // Геохимия. 1967. № 11. С. 1285–1309.
- Сивков В.В.* Водная взвесь // Нефть и окружающая среда Калининградской области. Море. Калининград: Терра Балтика, 2012. С. 12–127.
- Сивков В.В., Емельянов Е.М., Бубнова Е.С.* Концентрация и гранулометрический состав взвеси // Система Балтийского моря / Ред. Лисицын А.П. и др. М.: Научный мир, 2017. С. 292–316.
- Сивков В.В., Журов Ю.И.* О специфике скоплений взвеси во впадинах Балтийского моря // Океанология. 1991. Т. 31. № 6. С. 1060–1066.
- Тамбиев С.Б., Гордеев В.В., Серых В.Я., Серова В.В.* Взвешенное вещество на профиле от устья р. Даугавы через Рижский залив // Геологическая история и геохимия Балтийского моря / Ред. А.П. Лисицын. М.: Наука, 1984. С. 4–18.
- Bagaev A., Mazyuk A., Khatmullina L., Isachenko I., Chubarenko I.* Anthropogenic fibres in the Baltic Sea water column: Field data, laboratory and numerical testing of their motion // Science of the total environments. 2017. Vol. 599–600. P. 560–571.
- Bauer S., Blomqvist S., Ingry J.* Distribution of dissolved and suspended particulate molybdenum, vanadium and tungsten in the Baltic Sea // Marine chemistry. 2017. Vol. 196. P. 135–147.
- Bernard P.C., Van Grieken R., Brugmann L.* Geochemistry of suspended matter from the Baltic Sea. 1. Results of the individual particle characterization by Automated electron microprobe // Marine chemistry. 1989. Vol. 26. P. 155–177.
- Bostrom K., Burman J.-O., Pointer C., Ingri J.* Selective removal of trace elements from the Baltic by suspended matter // Marine chemistry. 1981. Vol. 10. P. 335–354.
- Boström K., Ingri J.* Origin of iron-manganese-rich suspended matter in the Landsort Deep, NW Baltic Sea // Marine Chemistry. 1988. Vol. 24. No. 1. P. 93–98.
- Brzezinska A., Trzosinska A., Zmijewska W., Wodkiewicz L.* Trace metal in suspended matter and surficial bottom sediments from the southern Baltic // Oceanologia. 1984. Vol. 18. P. 59–77.
- Brugmann L., Bernard P.C., van Grieken R.* Geochemistry of suspended matter from the Baltic Sea. 2. Results of bulk trace metal analysis by AAS // Marine chemistry. 1992. Vol. 38. P. 303–323.
- Bulczak A.I., Rak D., Schmidt D., Beldowski J.* Observation of near-bottom currents in Bornholm Basin, Slupsk Furrow and Gdansk Deep // Deep-Sea Res. II: topical studies in oceanography. 2016. Vol. 128. P. 96–113.
- Dellwig O., Leipe T., März C., Glockzin M., Pollehne F., Schnetger B., Yakushev E.V., Böttcher M.E., Brumsack H.-J.* A new particulate Mn-Fe-P shuttle at the redoxcline of anoxic basins // Geochim. Cosmochim. Acta. 2010. Vol. 74. P. 7100–7115.
- Falkowska L., Beldowska M.* 5.1. Deposition of chemical substance from the atmosphere // Geochemistry of Baltic Sea surface sediments / Sci. ed. S. Uscinowicz. Warsaw: Polish geological institute, 2011. P. 83–93.
- Geochemistry of Baltic Sea surface sediments / Sci. ed. S. Uscinowicz. Warsaw: Polish geological institute–National research institute, 2011. 356 p.
- Glockzin M., Pollehne F., Dellwig O.* Stationary sinking velocity of authigenic manganese oxides at pelagic redox clines // Mar. Chem. 2014. Vol. 160. P. 67–74.
- González-Fernández B., Rodríguez-Valdés E., Boente C., Menéndez-Casares E., Fernández-Braña A., Gallego J.R.* Long-term ongoing impact of arsenic contamination on the

- environmental compartments of a former mining-metallurgy area // *Science of the total environments*. 2018. Vol. 610–611. P. 820–830.
- Ingri J., Lofvendahl R., Bostrom K.* Chemistry of suspended particles in the southern Baltic Sea // *Marine chemistry*. 1991. Vol. 32. P. 73–87.
- Jedrach A., Kwasigroch U., Beldowska M., Kuliński K.* Mercury in suspended matter of the gulf of Gdańsk: origin, distribution and transport at the land-sea interface // *Marine Pollution Bulletin*. 2017. Vol. 118. P. 354–367.
- Li L., Pohl C., Ren J.-L., Schulz-Bull D., Cao X.-H., Nausch G., Zhang J.* Revisiting the biogeochemistry of arsenic in the Baltic Sea: Impact of anthropogenic activity // *Science of the total environments*. 2018. Vol. 613–614. P. 557–568.
- Neretin L.M., Pohl C., Jost G., Leipe T., Pollehne F.* Manganese cycling in the Gotland Deep, Baltic Sea // *Mar. Chem.* 2003. Vol. 82. P. 125–143.
- Pohl C., Fernández-Otero E.* Iron distribution and speciation in oxic and anoxic waters of the Baltic Sea // *Mar. Chem.* 2012. Vol. 145–147. P. 1–15.
- Rudnick R.L., Gao S.* Composition of continental crust // *Treatise on Geochemistry* / H.D. Holland, K.K. Turekian - eds. Vol. 3. The Crust. Amsterdam, Boston et oth.: Elsevier Pergamon, 2003. P. 1–64.
- Szefer P.* Metals, metalloids and radionuclides in the Baltic Sea ecosystem // *Trace metals in the environment*. Vol. 5. Elsevier science B.V. Amsterdam, 2002. 752 p.
- Szefer P., Grembecka M.* Chemometric assessment of chemical element distribution in bottom sediments of the Southern Baltic Sea including Vistula and Szczecin lagoons – an overview // *Polish J. of Environ. Stud.* 2009. Vol. 18. No. 1. P. 25–34.
- Walve J., Gelting J., Ingry J.* Trace metals and nutrients in Baltic Sea cyanobacteria: internal and external fractions and potential use in nitrogen fixation // *Mar. Chem.* 2014. Vol. 158. P. 27–37.
- Yakushev E.V., Pollehne F., Jost G., Kuznetsov I., Schneider B., Umlauf L.* Analysis of the water column oxic/anoxic interface in the Black and Baltic Seas with a numerical model // *Mar. Chem.* 2007. Vol. 107. P. 388–410.

SUSPENDED MATTER IN THE BALTIC SEA: DISTRIBUTION AND CHEMICAL COMPOSITION

V.N. Lukashin, V.A. Krechik, E.S. Bubnova, D.P. Starodymova, A.A. Klyuvitkin

*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, 36, Nakhimovskiy prospect,
Moscow, 117997, Russia, e-mail: lukashin@ocean.ru*

Submitted 02.07.2018, accepted 18.09.2018

New data are presented on chemical composition of dispersed sedimentary matter in the Baltic Sea. The suspended matter-forming components are considered – biogenic opal, organic matter, and lithogenic substance, as well as the Fe, Mn and trace elements. Seasonal variability in the distribution of these components in the water column from surface to bottom is established. Chemical composition study has revealed enrichment of suspended matter by number of trace elements in the whole water column that is explained by both man-made pollution, and natural processes in water (organic matter degradation, formation hydrogenic forms of Fe and Mn, adsorption on natural sorbents). Matrix correlation analysis of concentrations of chemical elements revealed relationship between the elements.

В.Н. Лукашин, В.А. Кречик, Е.С. Бубнова, Д.П. Стародымова,
А.А. Ключиткин

Keywords: suspended matter, chemical composition, suspended matter-forming components, trace elements, nepheloid layer, technogenic pollution

References

- Bagaev A., Mizyuk A., Khatmullina L., Isachenko I., and Chubarenko I.* Anthropogenic fibres in the Baltic Sea water column: Field data, laboratory and numerical testing of their motion. *Science of the total environments*, 2017, Vol. 599–600, pp. 560–571.
- Bauer S., Blomqvist S., and Ingry J.* Distribution of dissolved and suspended particulate molybdenum, vanadium and tungsten in the Baltic Sea. *Marine chemistry*, 2017, Vol. 196, pp. 135–147.
- Bernard P.C., Van Grieken R., and Brugmann L.* Geochemistry of suspended matter from the Baltic Sea.: Results of the individual particle characterization by Automated electron microprobe. *Marine chemistry*, 1989, Vol. 26, pp. 155–177.
- Bostrom K., Burman J.-O., Pointer C., and Ingri J.* Selective removal of trace elements from the Baltic by suspended matter. *Marine chemistry*, 1981, Vol. 10, pp. 335–354.
- Boström K. and Ingri J.* Origin of iron-manganese-rich suspended matter in the Landsort Deep, NW Baltic Sea. *Marine Chemistry*, 1988, Vol. 24, No. 1, pp. 93–98.
- Brzezinska A., Trzosinska A., Zmijewska W., and Wodkiewicz L.* Trace metal in suspended matter and surficial bottom sediments from the southern Baltic. *Oceanologia*, 1984, Vol. 18, pp. 59–77.
- Brugmann L, Bernard P.C., and van Grieken R.* Geochemistry of suspended matter from the Baltic Sea: Results of bulk trace metal analysis by AAS. *Marine chemistry*, 1992, Vol. 38, pp. 303–323.
- Bulczak A.I., Rak D., Schmidt D., and Beldowski J.* Observation of near-bottom currents in Bornholm Basin, Slupsk Furrow and Gdansk Deep. *Deep-Sea Res., II: topical studies in oceanography*, 2016, Vol. 128, pp. 96–113.
- Demina L.L.* Formy migratsii tyazhelykh metallov v okeane (Forms of heavy metals migration in the ocean). Moscow: Nauka, 1982, 120 p.
- Demina L.L.* Formy nakhozheniya nekotorykh tyazhelykh metallov v vodakh Baltiiskogo morya (Occurrence forms of some heavy metals in the waters of the Baltic sea). *Geologicheskaya istoriya i geokhimiya Baltiiskogo morya (Geological history and geochemistry of the Baltic Sea)*, Ed. A.P. Lisitsyn, Moscow: Nauka, 1984, pp. 55–64.
- Dellwig O., Leipe T., März C., Glockzin M., Pollehne F., Schnetger B., Yakushev E.V., Böttcher M.E., and Brumsack H.-J.* A new particulate Mn-Fe-P shuttle at the redoxcline of anoxic basins. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, Vol. 74, pp. 7100–7115.
- Emel'yanov E.M.* Kolichestvennoe raspredelenie morskoi vzvesi u poberezh'ya Sambiiskogo poluostrova Kurshskoi kosy (Baltiiskoe more) (Quantitative distribution of marine suspended matter off the coast of the Sambian Peninsula of the Curonian spit (Baltic sea), *Okeanologicheskie issledovaniya*, 1968, No. 18, pp. 203–213.
- Emel'yanov E.M.* Raspredelenie elementov (Fe, Al, Ti, Mn, Cu, Ni, Co) vo vzvesi Baltiiskogo morya (Distribution of elements (Fe, Al, Ti, Mn, Cu, Ni, Co) in suspended matter of the Baltic Sea). *Voprosy chetvertichnoi geologii Pribaltiki (Questions of Quaternary Geology of the Baltic States)*, Riga: Zinatne, 1974, No. 7, pp. 81–99.
- Emel'yanov E.M.* Zhelezomargantsevyi rudnyi protsess v Baltiiskom more (Iron-manganese ore processes in the Baltic sea). *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 2011, No. 3, pp. 227–248.
- Emel'yanov E.M.* Donnye osadki: raspredelenie, granulometriya, mineralogiya, geokhimiya (Bottom sediments: distribution, granulometry, mineralogy, geochemistry. Sistema

- Baltiiskogo morya (The Baltic Sea system), Moscow: Scientific World, 2017, pp. 380–474.
- Emel'yanov E.M., Gritsenko V.A., and Egorikhin V.D.* Pridonnaya tsirkulyatsiya v Gdan'skoi vpadine Baltiiskogo morya: donnye osadki i dinamika zatokov severomorskikh vod (Bottom circulation in the Gdansk basin of the Baltic sea: bottom sediments and the dynamics of the North sea water flows. *Okeanologiya*, 2004, Vol. 44, No. 1, pp. 1–14.
- Emel'yanov E.M. and Pustel'nikov O.S.* Vzveshennoe veshchestvo, ego sostav i balans osadochnogo materiala v vodakh Baltiiskogo moray (Suspended matter, its composition and the balance of sedimentary material in the waters of the Baltic Sea). *Geologi Baltiiskogo moray (Geology of the Baltic Sea)*, Vilnius: Mokslas, 1976, pp. 159–186.
- Emel'yanov E.M. and Stryuk V.L.* Vodnaya vzves' (Water suspended matter). *Osadkoobrazovanie v Baltiiskom more (Sedimentation in the Baltic sea)*, Eds. A.P. Lisitsyn, E.M. Emel'yanov, Moscow: Nauka, 1981, pp. 79–106.
- Emel'yanov E.M., Stryuk V.L., and Trimonis E.S.* Raspredelenie vzvesi v Gdan'skom basseine (Distribution of suspended matter in the Gdansk basin). *Geokhimiya osadochnogo protsessa v Baltiiskom more (Geochemistry of sedimentation process in the Baltic Sea)*, Eds. E.M. Emel'yanov, V.N. Lukashin, Moscow: Nauka, 1986, pp. 45–57.
- Falkowska L. and Beldowska M.* Deposition of chemical substance from the atmosphere. *Geochemistry of Baltic Sea surface sediments*, Sci. ed. S. Uscinowicz, Warsaw: Polish geological institute, 2011, pp. 83–93.
- Geochemistry of Baltic Sea surface sediments*. Sci. ed. S. Uscinowicz, Warsaw: Polish geological institute–National research institute, 2011, 356 p.
- Glockzin M., Pollehne F., and Dellwig O.* Stationary sinking velocity of authigenic manganese oxides at pelagic redox clines. *Mar. Chem.*, 2014, Vol. 160, pp. 67–74.
- González-Fernández B., Rodríguez-Valdés E., Boente C., Menéndez-Casares E., Fernández-Braña A., and Gallego J.R.* Long-term ongoing impact of arsenic contamination on the environmental compartments of a former mining-metallurgy area. *Science of the total environments*, 2018, Vol. 610–611, pp. 820–830.
- Ingri J., Lofvendahl R., and Bostrom K.* Chemistry of suspended particles in the southern Baltic Sea. *Marine chemistry*, 1991, Vol. 32, pp. 73–87.
- Jedrach A., Kwasigroch U., Beldowska M., and Kuliński K.* Mercury in suspended matter of the gulf of Gdańsk: origin, distribution and transport at the land-sea interface. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, Vol. 118, pp. 354–367.
- Krechik V.A., Kapustina M.V., Dubravin V.F., Ezhova E.E., and Lukashin V.N.* Izmenchivost' termokhalinnykh i gidrokhimicheskikh, sedimentatsionnykh i biologicheskikh pokazatelei pridonnykh vod Gdan'skoi i Gotlandskoi vpadin v 2015–2016 godakh (Variability of thermohaline and hydrochemical, sedimentation and biological parameters of the bottom waters of the Gdansk and Gotland basins in 2015–2016). *Sistema Baltiiskogo morya (The Baltic Sea system)*, Eds. A.P. Lisitsyn et al., Moscow: Scientific World, 2017, pp. 109–121.
- Kudryavtseva E.A.* Pervichnaya produktsiya fitoplanktona (Primary production of phytoplankton). *Sistema Baltiiskogo morya (The Baltic Sea system)*, Eds. A.P. Lisitsyn et al. Moscow: Scientific World, 2017, pp. 214–241.
- Lange E.K.* Fitoplankton yuzhnoi chasti Baltiiskogo morya (Phytoplankton of the southern Baltic Sea). *Sistema Baltiiskogo morya (The Baltic Sea system)*, Eds. A.P. Lisitsyn et al., Moscow: Scientific World, 2017, pp. 241–257.
- Li L., Pohl C., Ren J.-L., Schulz-Bull D., Cao X.-H., Nausch G., and Zhang J.* Revisiting the biogeochemistry of arsenic in the Baltic Sea: Impact of anthropogenic activity. *Science of the total environments*, 2018, Vol. 613–614, pp. 557–568.

В.Н. Лукашин, В.А. Кречик, Е.С. Бубнова, Д.П. Стародымова,
А.А. Ключиткин

- Neretin L.M., Pohl C., Jost G., Leipe T., and Pollehne F.* Manganese cycling in the Gotland Deep, Baltic Sea. *Mar. Chem.*, 2003, Vol. 82, pp. 125–143.
- Pohl C. and Fernàndes-Otero E.* Iron distribution and speciation in oxic and anoxic waters of the Baltic Sea. *Mar. Chem.*, 2012, Vol. 145–147, pp. 1–15.
- Ronov A.B. and Yaroshevskii A.A.* Khimicheskoe stroenie zemnoi kory (Chemical structure of the earth's crust). *Geokhimiya*, 1967, No. 11, pp. 1285–1309.
- Rudnick R.L. and Gao S.* Composition of continental crust. *Treatise on Geochemistry*, Vol. 3, The Crust, Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian, Amsterdam, Boston et oth.: Elsevier Pergamon, 2003, pp. 1–64.
- Sivkov V.V.* Vodnaya vzves' (Water suspended matter). *Neft' i okruzhayushchaya sreda Kaliningradskoi oblasti* (Oil and the environment of the Kaliningrad region), Vol. II, More (SEA), Kaliningrad: Terra Baltika, 2012, pp. 12–127.
- Sivkov V.V., Emel'yanov E.M., and Bubnova E.S.* Kонтсentratsiya i granulometricheskii sostav vzvesi (Concentration and particle size distribution of the suspended matter). *Sistema Baltiiskogo morya* (The Baltic Sea system), Eds. A.P. Lisitsyn et al., Moscow: Scientific World, 2017, pp. 292–316.
- Sivkov V.V. and Zhurov Yu.I.* O spetsifike skoplenii vzvesi vo vpadinakh Baltiiskogo morya (On the specifics of suspended matter accumulations in the Baltic Sea deeps). *Okeanologiya*, 1991, Vol. 31, No. 6, pp. 1060–1066.
- Tambiev S.B., Gordeev V.V., Serykh V.Ya., and Serova V.V.* Vzveshennoe veshchestvo na profile ot ust'ya r. Daugavy cherez Rizhskii zaliv (Suspended matter on the profile of the mouth of the river Daugava through the Gulf of Riga). *Geologicheskaya istoriya i geokhimiya Baltiiskogo moraya* (Geological history and Geochemistry of the Baltic Sea), Ed. A.P. Lisitsyn, Moscow: Nauka, 1984, pp. 4–18.
- Szefer P.* Metals, metalloids and radionuclides in the Baltic Sea ecosystem. Trace metals in the environment, Vol. 5, Amsterdam: Elsevier science B.V., 2002, 752 p.
- Szefer P. and Grembecka M.* Chemometric assessment of chemical element distribution in bottom sediments of the Southern Baltic Sea including Vistula and Szczecin lagoons an overview. *Polish J. of Environ. Stud.*, 2009, Vol. 18, No. 1, pp. 25–34.
- Walve J., Gelting J., and Ingry J.* Trace metals and nutrients in Baltic Sea cyanobacteria: internal and external fractions and potential use in nitrogen fixation. *Mar. Chem.*, 2014, Vol. 158, pp. 27–37.
- Yakushev E.V., Pollehne F., Jost G., Kuznetsov I., Schneider B., and Umlauf L.* Analysis of the water column oxic/anoxic interface in the Black and Baltic Seas with a numerical model. *Mar. Chem.*, 2007, Vol. 107, pp. 388–410.