

УДК 550.42

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СОДЕРЖАНИЮ РАСТВОРЕННЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ РЕК РОССИЙСКОЙ АРКТИКИ

© 2020 г. А. В. Савенко<sup>1,\*</sup>, В. С. Савенко<sup>1</sup>, О. С. Покровский<sup>2</sup>

Представлено академиком РАН А.П. Лисицыным 28.01.2020 г.

Поступило 28.01.2020 г.

После доработки 26.02.2020 г.

Принято к публикации 28.02.2020 г.

Выполнено обобщение данных авторов и литературных источников по содержанию растворенных форм микроэлементов (P, Si, Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Tl, Pb, Al, Ga, Y, Ti, Zr, Hf, Th, U, редкоземельные элементы, В, F, V, Cr, Ge, As, Mo, W, Sb) в водах рек водосборов Белого и Карского морей. Показано, что для подавляющего большинства микроэлементов средние концентрации значимо не отличаются от таковых в мировом речном стоке и только для некоторых из них (P, Fe, Zn, Cd, Y, Zr, В, W для рек водосбора Белого моря и Cs, Fe, Zn, Cd для рек водосбора Карского моря) расхождения превышают 3 раза. Сходство микроэлементного состава речных вод Российской Арктики и мира может возникать в результате нивелирования его пространственной изменчивости на больших водосборах.

*Ключевые слова:* микроэлементы, растворенные формы, речные воды, Российская Арктика

DOI: 10.31857/S2686739720040167

Несмотря на то, что основная масса химических элементов переносится речными водами в составе взвешенного вещества [1], значение растворенных форм чрезвычайно велико, поскольку они количественно характеризуют направление и глубину химической дифференциации вещества в процессе формирования материкового стока и служат важнейшим фактором эколого-геохимического состояния водных экосистем. К настоящему времени собран обширный массив данных по основному солевому составу вод крупнейших рек мира и получены достаточно надежные оценки ионного стока в океан [2–5]. Аналогичные сводки по растворенным микроэлементам [1, 6] базируются на несравненно меньшем объеме фактического материала и должны рассматриваться как сугубо предварительные оценки. В связи с этим большое значение имеет расширение базы данных по содержанию растворенных форм микроэлементов в речных водах разных природно-климатических зон. Более 10 лет авторы проводят систематическое изучение распространенности микроэлементов в водах замыкающих створов (устьевых участков) крупных, сред-

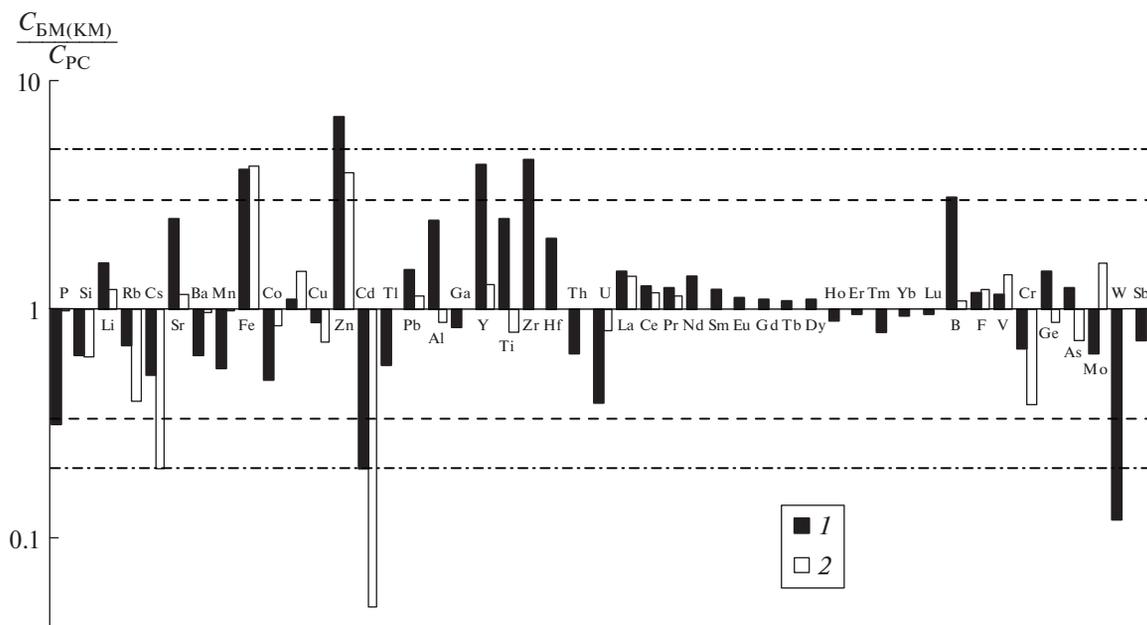
них и малых рек Российской Арктики с использованием высокочувствительного многоэлементного метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP–MS). Основная цель этих исследований состоит в выявлении возможных различий концентраций растворенных микроэлементов в речных водах, формирующихся на разных водосборах. В сообщении представлены обобщенные данные для рек водосборов Белого и Карского морей.

Отобранные пластиковым батометром пробы воды сразу после подъема на борт отфильтровывали через мембранный фильтр 0.45 мкм в три емкости: 1) в пластиковые флаконы на 100 мл с последующим добавлением 1 мл хлороформа для определения содержания минерального фосфора и кремния стандартными колориметрическими методами с молибдатом аммония; 2) в аналогичные флаконы на 30 мл без консервации для измерения содержания фтора методом прямой потенциометрии с фторидным ионоселективным электродом из монокристалла LaF<sub>3</sub>; 3) в полипропиленовые пробирки на 10 мл с предварительно внесенными туда в лабораторных условиях 0.25 мл 5-нормальной азотной кислоты марки ос.ч. для определения концентраций всех остальных микроэлементов методом ICP–MS на приборе Agilent 7500ce. Емкости герметично закрывали и до проведения анализов хранили в запаянных полиэтиленовых пакетах.

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

\*E-mail: Alla\_Savenko@rambler.ru



**Рис. 1.** Сравнение средних концентраций растворенных микроэлементов в водах устьевых участков рек водосборов Белого (1) и Карского (2) морей ( $C_{БМ}$  и  $C_{КМ}$ , мкг/л) с мировым уровнем ( $C_{PC}$ , мкг/л). Штриховыми и штрихпунктирными линиями показаны соответственно различия в 3 и 5 раз.

Осредненные концентрации растворенных микроэлементов, характерные для замыкающих створов крупных и средних рек или группы малых рек Кандалакшского залива Белого моря, были рассчитаны с использованием всей имеющейся информации по этим водным объектам: результатов экспедиционных исследований авторов, проводившихся с 2007 г. по настоящее время, а также данных литературных источников. На каждом пресноводном устьевом участке реки было отобрано не менее 5 проб воды во время периодических гидролого-гидрохимических съемок, которые для большинства изученных рек охватывали разные фазы гидрологического режима (табл. 1), что позволило обеспечить достаточную репрезентативность оценок средних концентраций. Результаты расчетов приведены в табл. 2 и 3.

В силу относительно высокой пространственно-временной изменчивости содержания растворенных микроэлементов в поверхностных водах, исходя из эмпирических закономерностей, обычно полагают, что при расхождении средних концентраций в 2–3 раза различия незначительны и только при расхождении более чем на половину порядка величины (>5 раз) их можно принимать во внимание.

Рассматривая с этой точки зрения данные по рекам водосбора Белого моря, можно утверждать, что для большинства определявшихся химических элементов (Si, Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Cu, Tl, Pb, Al, Ga, Ti, Hf, Th, U, редкоземельные элементы, F, V, Cr, Ge, As, Mo, Sb) средние кон-

центрации растворенных форм значимо не отличаются от таковых для рек мира и только для нескольких элементов (P, Fe, Cd, Y, Zr, B) расхождение составляет 3–5 раз (рис. 1).

Существенные расхождения средних концентраций цинка в водах рек водосбора Белого моря (4.2 мкг/л) и мира (0.6 мкг/л) вызваны, скорее всего, ошибкой в определении последней величины, поскольку предыдущие оценки давали концентрации порядка 20–30 мкг/л [13, 15], а содержание растворенной меди в речных водах только в редких случаях превышает концентрацию цинка. Для вольфрама, который современными высокочувствительными методами в речных водах определялся не часто, напротив, можно предположить завышение в [6] средней концентрации в мировом речном стоке (0.10 мкг/л по сравнению с 0.03 мкг/л по оценке [15]). Кроме того, согласно [6], отношение Mo/W в водах рек мира равно 4.2, тогда как по нашим данным для рек водосбора Белого моря это отношение составляет 22.5, что соответствует известному факту значительно меньшей подвижности вольфрама в зоне гипергенеза, чем молибдена. Для редкоземельных элементов наблюдается закономерное снижение расхождений с данными по рекам мира по мере увеличения атомного номера (рис. 1).

Аналогичная ситуация характерна для рек водосбора Карского моря. Незначительные расхождения концентраций растворенных форм по сравнению с водами рек мира наблюдаются для P, Si, Li, Rb, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Cu, Pb, Al, Y, Ti, U,

**Таблица 1.** Характеристики отбора проб воды на устьевых участках рек водосборов Белого и Карского морей

Река (число проб)	Период наблюдений	Фаза гидрологического режима	Источник
Водосбор Белого моря			
Малые реки и ручьи Кандакшского залива* (16)	07–09.2008, 07–08.2010	Летне-осенняя межень	Данная работа
	02.2010	Зимняя межень	То же
	06.2016	Весеннее половодье	”
Онега (16)	07.1998	Летне-осенняя межень	[7]
	06.2011	Весеннее половодье	Данная работа
	01.2017	Зимняя межень	То же
Кянда (5)	08.2017	Летне-осенняя межень	”
	08.2016	То же	”
	02.2017	Зимняя межень	”
Северная Двина (44)	06.1998	Летне-осенняя межень	[7]
	02.2007, 03.2008	Зимняя межень	[8]
	05.2007, 04–06.2008	Весеннее половодье	”
	08.2007	Летне-осенняя межень	”
Кулой (9)	07.2016, 08.2017	То же	Данная работа
	08.2018	”	То же
	02.2019	Зимняя межень	”
Мезень (13)	07.1998	Летне-осенняя межень	[7]
	07.2009, 08.2015	То же	Данная работа
Семжа (5)	08.2018	”	То же
Водосбор Карского моря			
Обь (55)	1993–2001	Летне-осенняя межень, зимняя межень	[9]
	08.1998	Летне-осенняя межень	[7]
	09.2007	То же	[10]
	09.2018	”	Данная работа
	11.2018	Зимняя межень	То же
Пур (5)	06.2013, 06.2014	Весеннее половодье	[11]
	08.2013, 08.2014	Летне-осенняя межень	”
	02.2014	Зимняя межень	”
Таз (5)	06.2013, 06.2014	Весеннее половодье	”
	08.2013, 08.2014	Летне-осенняя межень	”
	02.2014	Зимняя межень	”
Енисей (35)	1993–2001	Летне-осенняя межень, зимняя межень	[9]
	08.1998	Летне-осенняя межень	[7]
	08.2009, 09.2010	То же	Данная работа
	03.2016	Зимняя межень	То же

Примечание. \* – р. Лувеньга, р. Колвица, р. Порья, руч. Костариха, руч. в Долгой губе Порьей губы, р. Умба, р. Черная, р. Кузрека, р. Индера, р. Чаваньга, р. Стрельна.

La, Ce, Pr, B, F, V, Cr, Ge, As, Mo; в 3–5 раз – для Cs, Fe и Zn (рис. 1). При этом обращает на себя внимание на порядок величины более низкое содержание кадмия (4 нг/л) по сравнению с мировым речным стоком (80 нг/л), что может быть

связано с особенностями регионального геохимического фона.

Таким образом, из представленного материала следует, что средние концентрации растворенных микроэлементов в речных водах водосборов

Таблица 2. Средние концентрации растворенных микроэлементов в водах устьевых участков рек водосбора Белого моря, мкг/л

Элемент	Кандалакшский залив		Онежский залив		Двинский залив		Мезенский залив			Среднее для рек водосбора (С <sub>БМ</sub> )	Реки мира**** (С <sub>РС</sub> )	С <sub>БМ</sub> / С <sub>РС</sub>
	малые реки и ручьи*, 2008, 2010, 2016 гг.	р. Онега, 1998**, 2011, 2017 гг.	р. Кянда, 2016, 2017 гг.	р. Сев. Двина, 1998**, 2007–2008 гг. ***, 2016, 2017 гг.	р. Кулой, 2018, 2019 гг.	р. Мезень, 1998**, 2009, 2015 гг.	р. Семижа, 2018 г.					
P <sub>мин</sub>	5.3	5.6*****	16.0	15.4*****	6.5	26.3*****	9.1	12.0	38	0.32		
Si	2430	1950*****	1420	2330*****	2960	3340*****	3320	2540	4070	0.62		
Li	2.05	3.37	3.85	2.24	2.46	2.76	3.73	2.92	1.84	1.59		
Rb	1.04	0.94	0.98	0.68	1.36	1.34	1.60	1.14	1.63	0.70		
Cs	0.0090	0.0023	0.0037	0.0022	0.0066	0.0060	0.010	0.0057	0.011	0.52		
Sr	42.5	187	92.4	230	129	165	198	149	60	2.48		
Ba	7.29	17.6	5.05	24.5	29.1	10.9	6.15	14.4	23	0.63		
Mn	7.81	16.9	45.0	28.9	8.82	9.52	14.1	18.7	34	0.55		
Fe	222	388	595	283	59.1	157	195	271	66	4.11		
Co	0.035	0.077	0.095	0.081	0.079	0.065	0.080	0.073	0.148	0.49		
Ni	0.66	0.78	0.62	1.57	0.65	0.82	1.12	0.89	0.80	1.11		
Cu	1.28	0.62	0.85	2.10	1.41	1.29	1.50	1.29	1.48	0.87		
Zn	9.10	1.27	1.98	4.15	4.20	3.54	5.15	4.20	0.60	7.00		
Cd	0.015	0.0043	0.012	0.014	0.015	0.021	0.021	0.015	0.080	0.20		
Tl	0.0027	—	0.0032	0.0040	0.0060	—	0.0040	0.0040	0.007	0.57		
Pb	0.119	0.052	0.145	0.171	0.088	0.092	0.158	0.118	0.079	1.49		
Al	84.2	55.0	125	59.9	57.7	—	86.3	78.0	32	2.44		
Ga	0.013	0.016	0.031	0.021	0.028	—	0.038	0.025	0.030	0.83		
Y	0.112	0.190	0.227	0.192	0.145	0.133	0.202	0.172	0.040	4.30		
Ti	1.39	1.22	1.70	1.39	0.60	—	1.00	1.22	0.49	2.49		
Zr	0.105	0.191	0.197	0.208	0.142	—	0.210	0.176	0.039	4.51		
Hf	0.019	0.0072	0.010	0.0077	0.012	—	0.014	0.012	0.0059	2.03		
Th	0.013	0.023	0.034	0.022	0.028	—	0.038	0.026	0.041	0.63		
U	0.083	0.205	0.094	0.161	0.170	0.146	0.155	0.145	0.372	0.39		

Биогенные элементы

Редкие щелочные и щелочноземельные элементы

Тяжелые металлы

Элементы-гидролизаты



**Таблица 3.** Средние концентрации растворенных микроэлементов в водах устьевых участков рек водосбора Карского моря, мкг/л

Элемент	Обская губа			Енисейский залив	Среднее для рек водосбора ( $C_{KM}$ )	Реки мира*** ( $C_{PC}$ )	$\frac{C_{KM}}{C_{PC}}$
	р. Обь, 1993–2001* гг. [9], 2007 г. [10]	р. Пур, 2013–2014 гг. [11]	р. Таз, 2013–2014 гг. [11]	р. Енисей, 1993–2001* гг. [9], 2009, 2010, 2016 гг.			
<b>Биогенные элементы</b>							
$P_{мин}$	58.2	–	–	16.3	37.3	38	0.98
Si	2030	–	–	2960	2500	4070	0.61
<b>Редкие щелочные и щелочноземельные элементы</b>							
Li	–	–	–	2.23	2.23	1.84	1.21
Rb	–	–	–	0.64	0.64	1.63	0.39
Cs	–	–	–	0.0022	0.0022	0.011	0.20
Sr	66.5	17.4	31.0	164	69.7	60	1.16
Ba	48.0	17.8	15.1	8.80	22.4	23	0.97
<b>Тяжелые металлы</b>							
Mn	15.1	52.4	61.0	7.59	34.0	34	1.00
Fe	175	568	297	76.0	279	66	4.23
Co	–	0.102	0.150	–	0.126	0.148	0.85
Ni	1.94	1.04	1.21	0.50	1.17	0.80	1.46
Cu	1.63	0.80	0.68	1.11	1.06	1.48	0.72
Zn	0.41	–	5.95	0.71	2.36	0.60	3.93
Cd	0.0036	0.0054	0.0034	0.0034	0.0040	0.080	0.05
Pb	0.060	0.157	0.053	0.091	0.090	0.079	1.14
<b>Элементы-гидролизаты</b>							
Al	–	35.6	32.5	15.4	27.8	32	0.87
Y	–	–	–	0.051	0.051	0.040	1.28
Ti	–	0.39	0.38	0.39	0.39	0.49	0.80
U	–	–	–	0.300	0.30	0.372	0.81
<b>Редкоземельные элементы</b>							
La	–	0.145	0.200	0.154	0.166	0.120	1.38
Ce	–	–	–	0.310	0.310	0.262	1.18
Pr	–	–	–	0.046	0.046	0.040	1.15
<b>Анионогенные элементы</b>							
B	–	12.4	10.0	11.0	11.1	10.2	1.09
F	99.0**	–	–	145	122	100	1.22
V	–	–	–	1.01	1.01	0.71	1.42
Cr	0.34	0.31	0.24	0.19	0.27	0.70	0.39
Ge	–	–	–	0.0060	0.0060	0.0068	0.88
As	0.45	0.31	0.64	0.39	0.45	0.62	0.73
Mo	–	–	–	0.67	0.67	0.42	1.60

\* – По  $P_{мин}$  и Si осреднение выполнено с привлечением данных мониторинга за 1975–1995 гг. и экспедиционных исследований 1993–2003 гг.; по Cu, Zn, Cd и Pb – с использованием данных [7] за 1998 г.

\*\* – Данные А.В. Савенко за 2018 г.

\*\*\* –  $P_{мин}$  [12], Si [5], F [13], остальные микроэлементы [6].

Белого и Карского морей за немногими, требующими подтверждения исключениями, близки к средним концентрациям микроэлементов в водах рек мира. Это обстоятельство можно интерпретировать как результат нивелирования пространственной изменчивости химического состава поверхностных вод вследствие большой площади изучавшихся водосборов.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Изучение микроэлементного состава речных вод Российской Арктики выполнено при поддержке РФФИ (грант 18–05–60219).

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность Н.А. Демиденко, М.Н. Кожину и П.Н. Маккавееву за отбор проб воды для химических анализов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордеев В.В. Геохимия системы река–море. М., 2012. 452 с.
2. Livingstone D.A. // U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 1963. V. 440G. 64 p.
3. Алевкин О.А., Бражникова Л.В. Сток растворенных веществ с территории СССР. М.: Наука, 1964. 144 с.
4. Meybeck M. // River Inputs to Ocean Systems. Switzerland: UNEP and UNESCO, 1981. P. 18–30.
5. Meybeck M. // Treatise on Geochemistry. V. 5. Amsterdam: Elsevier–Pergamon, 2004. P. 207–223.
6. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. // Treatise on Geochemistry. V. 5. Amsterdam: Elsevier–Pergamon, 2004. P. 225–272.
7. Guay C.K.H., Zhulidov A.V., Robarts R.D., et al. // Environ. Pollut. 2010. V. 158. № 2. P. 624–630.
8. Pokrovsky O.S., Viers J., Shirokova L.S., et al. // Chem. Geol. 2010. V. 273. № 1–2. P. 136–149.
9. Gordeev V.V., Beeskov B., Rachold V. Geochemistry of the Ob and Yenisey Estuaries: A Comparative Study. Berichte zur Polar- und Meeresforschung. 2007. V. 565. 235 p.
10. Демина Л.Л., Гордеев В.В., Галкин С.В., и др. // Океанология. 2010. Т. 50. № 5. С. 771–784.
11. Pokrovsky O.S., Manasyrov R.M., Loiko S.V., et al. // Biogeosciences. 2016. V. 13. № 6. P. 1877–1900.
12. Савенко В.С., Савенко А.В. Геохимия фосфора в глобальном гидрологическом цикле. М.: ГЕОС, 2007. 248 с.
13. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 160 с.
14. Гордеев В.В., Филиппов А.С., Кравчишина М.Д., и др. // Система Белого моря. Т. 2. Водная толща и взаимодействия с ней атмосфера, криосфера, речной сток и биосфера. М.: Научный мир, 2012. С. 225–308.
15. Martin J.M., Meybeck M. // Biogeochemistry of Estuarine Sediments. Paris: UNESCO, 1978. P. 95–110.

## NEW DATA ON THE CONTENT OF DISSOLVED TRACE ELEMENTS IN THE RIVER WATERS OF THE RUSSIAN ARCTIC

A. V. Savenko<sup>a,#</sup>, V. S. Savenko<sup>a</sup>, and O. S. Pokrovsky<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup> National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: Alla\_Savenko@rambler.ru

Presented by Academician of the RAS A.P. Lisitzin 28.01.2020

Generalization of authors and literature sources data on the content of dissolved forms of trace elements (P, Si, Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Tl, Pb, Al, Ga, Y, Ti, Zr, Hf, Th, U, rare-earth elements, B, F, V, Cr, Ge, As, Mo, W, Sb) in the river waters of the White and Kara Seas watersheds was carried out. It was shown that for the majority of trace elements the average concentrations do not significantly differ from those in the global river runoff and only for some of them (P, Fe, Zn, Cd, Y, Zr, B, W for rivers of the White Sea watershed and Cs, Fe, Zn, Cd for rivers of the Kara Sea watersheds) differences exceeds 3 times. The similarity of trace element composition of river waters of the Russian Arctic and the world may arise as a result of leveling of its spatial variability in the large watersheds.

**Keywords:** trace elements, dissolved forms, river waters, rocks, Russian Arctic