ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ, 2021, том 500, № 1, с. 95–102

ПРОБЛЕМЫ ВОД СУШИ

УДК 551.35

КОНЦЕНТРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ И ВЗВЕСИ РЕКИ СЕВЕРНАЯ ДВИНА И ИХ ГОДОВОЙ ВАЛОВЫЙ СТОК В БЕЛОЕ МОРЕ

© 2021 г. В. В. Гордеев[1,*], В. П. Шевченко[1], В. Б. Коробов[1], А. И. Коченкова[1], Д. П. Стародымова[1], С. К. Белоруков[1], А. С. Лохов[1], А. Е. Яковлев[1], А. Л. Чульцова[1], Е. О. Золотых[1], академик РАН Л. И. Лобковский[1]

Поступило 24.03.2021 г.
После доработки 24.03.2021 г.
Принято к публикации 17.05.2021 г.

Представлены результаты непрерывных 4-летних исследований (с мая 2015 по апрель 2019 г.) элементного состава воды и взвеси реки Северная Двина, при которых отбор проб воды проводился ежемесячно в 2 точках нижнего течения реки. Определялось более 50 макро- и микроэлементов в фильтрованной через ядерные фильтры (с размером пор 0.45 мкм) воде и в пробах взвеси на фильтрах, а также органический углерод после фильтрации через фильтры GF/F. Использовали методы масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Важное отличие от большинства выполнявшихся ранее подобных работ в том, что нами получены средневзвешенные по водному стоку (растворенные формы) и твердому стоку (взвешенные формы) концентрации элементов, что дает основание считать их наиболее приближенными к реальности. Сравнение со средними концентрациями элементов в реках мира показало, что в воде Северной Двины повышены в несколько раз концентрации растворенного органического углерода и железа, что связано с природными причинами, в первую очередь с особенностями водосборного бассейна (широкое распространение болот). Наличие или отсутствие взаимосвязей микроэлементов с железоорганическими коллоидами во многом определяет уровень их концентраций. Содержания элементов во взвеси реки, кроме повышенных содержаний $C_{орг}$ и P, мало отличаются от глобальных средних значений. Определены стоки элементов в растворенном и взвешенном состоянии за каждый год из исследованных лет и средний сток за 4 года.

Ключевые слова: Северная Двина, макро- и микроэлементы, средневзвешенные концентрации элементов, годовые стоки элементов

DOI: 10.31857/S2686739721090097

Крупнейший морской геолог современности, к большому сожалению недавно ушедший от нас, академик А.П. Лисицын неоднократно подчеркивал, что в XXI веке научные исследования должны проводиться в системе 4D, в которой к трем координатам пространства добавляется четвертая – координата времени [1]. Реализация этой идеи в океанах и морях достигается применением автоматических глубинных седиментационных обсерваторий (АГОС) в сочетании с непрерывными спутниковыми и гидрооптическими наблюдениями и вертикальным зондированием водной толщи [2]. Примером применения такого подхода при изучении биогеохимии речного стока и процессов трансформации речного осадочного материала в зоне маргинального фильтра (МФ) (переходной зоне река–море) стало создание на базе Северо-Западного отделения Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН в г. Архангельске “Обсерватории МФ реки Северная Двина” в мае 2015 г. Основная цель проекта заключается в получении максимально приближенных к реальности концентраций растворенных и взвешенных химических элементов и компонентов в реке Северная Двина, в том числе макро- и микроэлементов, органического углерода, биогенных элементов, углеводородов, их валовых годовых стоков, в также в изучении основных седиментационных и биогеохимических процессов в зоне МФ реки для установления так называемых чистых стоков элементов и компонентов, т.е. с учетом их потерь в этой зоне.

Настоящая работа посвящена представлению полученных за 4 года исследований в рамках проекта результатов, касающихся большой группы химических макро- и микроэлементов, содержащихся в воде и взвеси Северной Двины.

[1] *Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук, Москва, Россия*
**E-mail: gord_vv@mail.ru*

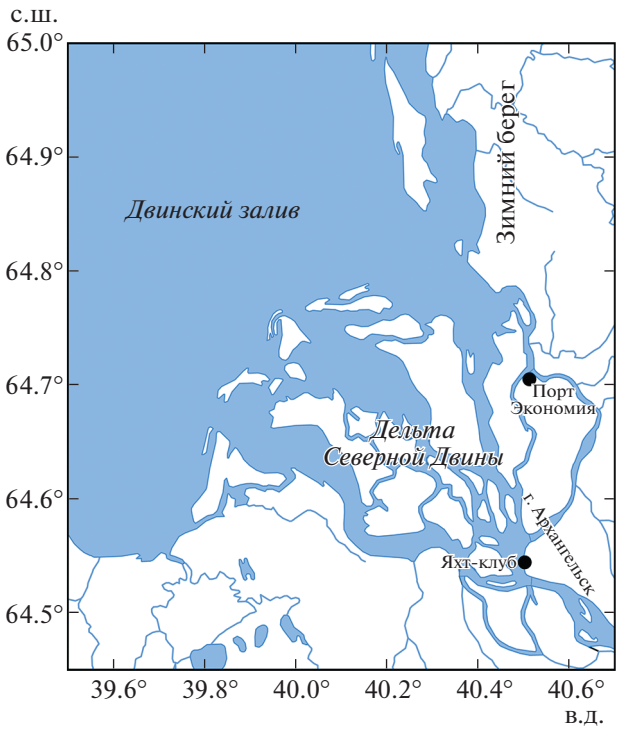

Рис. 1. Положение точек отбора проб воды в Северной Двине. I – причал яхт-клуба в г. Архангельске, II – выше порта Экономия.

Обзор исследований по данной тематике представлен в [3, 4]. Здесь упомянем только несколько важных публикаций, появившихся за последнее десятилетие. Работа [5] посвящена результатам определения большой группы элементов во взвеси Северной Двины. В том же году опубликована статья [6], в которой приведены данные о концентрациях более чем 50 химических элементов, находящихся в реке преимущественно в растворенном, отчасти и во взвешенном состоянии. Впервые для Северной Двины изучены не только общая растворенная форма элементов (<0.22 мкм), но и коллоидная и “истинно” растворенная составляющие. И, наконец, в 2020 г. была опубликована работа [7], содержащая данные по элементному составу воды Северной Двины, в которой пробоотбор выполнялся в 2012–2014 гг. с необычно высокой частотой в течение года (от 1–2 дней в период высокой воды до 2 нед в меженные периоды).

Пробы воды отбирались ежемесячно с мая 2015 по апрель 2019 г. в 2 точках – с причала яхт-клуба в черте г. Архангельска (I) и немного выше порта Экономия (II) (рис. 1). Использовали пластиковое ведро на капроновом фале.

Воду фильтровали через ядерные фильтры (с размером пор 0.45 мкм и диаметром 47 мм) для определения концентрации взвеси и химических анализов. Подкисленный HNO_3 до pH 2 фильтрат использовали для определений растворенной формы элементов методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) на приборе Aglient 7500 и пламенной атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС) (Fe, Zn, Mn) на спектрофотометре Квант 2А. Контроль качества осуществлялся с помощью анализа канадского стандарта речной воды SLRS-4. Взвешенные формы определялись теми же методами после растворения взвеси на фильтрах с использованием китайских стандартных образцов прибрежных осадков GSD-2 и GSD-6. Si, Al, P во взвеси определялись фотометрически. Взвешенный органический углерод (ВОУ) анализировали на анализаторе углерода АН-7529М после фильтрации воды через стекловолокнистые фильтры GF/F, растворенный органический углерод (РОУ) определяли в подкисленных HCl до pH 2 фильтратах методом высокотемпературного сжигания на анализаторе фирмы “Shimadzu”.

Объемы годовых стоков воды и взвеси были подсчитаны нами на основе ежедневных замеров расхода воды, выполненных в системе Росгидромета, и ежемесячных наших и Росгидромета измерений концентраций взвеси. Детально об этом, с указанием на источник, говорится в нашей статье [4]. Годовой водный сток Северной Двины был равен 88.75 км^3 в 2015 г. (с мая по декабрь – 78.24 км^3), 96.27 км^3 в 2016 г., 127.08 км^3 в 2017 г., 109.77 км^3 в 2018 г. и с января по апрель 2019 г. – 42.97 км^3, в среднем за 4 года – 105.34 км^3/г. (среднее многолетнее значение за период 1882–1998 гг. равно по данным (Иванов, Брызгало, 2007 – ссылка в [3]) – 108.15 км^3/г). Твердый сток составлял соответственно 0.99×10^6 т в 2015 г. (с мая по декабрь – 0.92×10^6 т), 1.59×10^6 т в 2016 г., 2.15×10^6 т в 2017 г., 2.58×10^6 т в 2018 г. и 0.14×10^6 т за первые 4 месяца 2019 г., в среднем за 4 года – 1.83×10^6 т/г (среднее многолетнее значение по данным (Михайлов, 1997 – ссылка в [3]) равно 4.4×10^6 т/г).

Средневзвешенные по водному стоку концентрации растворенных элементов и средневзвешенные по твердому стоку их содержания, а также годовые стоки, полученные по результатам 4 лет непрерывных исследований Северной Двины, представлены в табл. 1. На рис. 2 показаны отношения концентраций растворенных в воде Северной Двины микроэлементов к их средним концентрациям в реках мира.

Видно, что концентрации большинства микроэлементов в реке близки по уровню концентраций к глобальному уровню, хотя некоторые элементы выделяются повышенными значениями. Как известно, поведение многих растворенных в речных водах микроэлементов во многом зависит от их элементов-носителей, к которым относятся

Таблица 1. Средневзвешенные концентрации растворенных элементов и средневзвешенные содержания элементов во взвеси Северной Двины и их годовые стоки в Белое море в обеих формах

Элемент (1	Диапазон концентраций (с мая 2015 по апрель 2019 г.)	Средневзвешенная по водному стоку концентрация (в скобках – количество проб) (±25–30%)(2	Северная Двина [6]	Глобальное среднее(3 [9]	Диапазон содержаний (с мая 2015 по апрель 2019 г.)	Средневзвешенное по твердому стоку содержание (±40–50%)(2	Северная Двина [5]	Глобальное среднее(4 [12]	Годовые стоки	
									в растворе(5 (±30%)(2	в составе взвеси(6 (±40–50%)(2
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		мг/л				%			10^4 т/г	
$C_{орг}$	10.4–20.8	17.7 (90)	11.345	5.75	9.73–12.8	9.84 (96)	3	2.1	186	18.3
$P\text{-}PO_4$	0.017–0.031	0.028 (90)	0.034	0.01	0.24–0.54	0.32 (102)	0.17	0.1	0.294	0.597
Si	1.61–5.35	3.32 (90)	3.336	4.85	10.7–22.2	20.5 (102)	27	25.6	35	37.3
Al	–	–	0.054	0.054	3.37–6.6	5.85 (102)	5.96	8.63	–	11.7
Mn	0.027–0.071	0.041 (104)	0.039	0.034	0.32–0.45	0.33 (104)	0.185	0.168	0.43	0.615
Fe	0.289–0.453	0.34 (96)	0.252	0.066	5.51–8.69	5.8 (96)	4.15	5.03	3.58	10.82
		мкг/л				мкг/г			т/г	
Ti	1.22–3.37	1.26 (103)	1	0.49	0.31–0.4	0.35 (98)	0.36	0.39	133	6530
Li	2.05–3.24	2.78 (96)	4	1.84	28.8–57.4	47 (96)	39.8**	35	292	876
Be	0.009–0.034	0.021 (96)	–	–	1.56–2.44	2.09 (96)	–	–	2.1	3.9
Sc	0.07–0.23	0.16 (104)	–	1.2	9.1–16.8	13 (84)	–	18.2	16.8	24.2
V	0.73–1.16	0.89 (103)	0.6	0.71	100–253	140 (102)	101.4	129	94	261
Cr	0.61–1.08	0.72 (98)	0.3	0.7	121–164	140 (98)	75.1	130	75	261
Co	0.12–0.17	0.17 (98)	0.07	0.148	11.5–29.2	20.8 (98)	16.8	22.5	18	39
Ni	0.95–1.69	1.37 (98)	0.7	0.8	52–92	74 (98)	50.5	74.5	144	78
Cu	1.49–1.92	1.65 (98)	0.7	1.48	31–85	50 (98)	29.4	75.9	174	93
Zn	1.48–3.58	2.31 (79)	6	0.6	230–394	248 (67)	186	208	243	462
Ga	0.005–0.047	0.02 (63)	0.015	0.03	16.3–27.2	20.5 (93)	14.8	18.1	2.1	38
Ge	0.006–0.01	0.008 (68)	0.008	0.007	1.66–3.5	2.18 (93)	1.12	1.23	0.25	4.06
As	0.92–2.04	1.06 (40)	0.7	0.62	26–67	36 (49)	11.6	36.3	111	0.67
Rb	0.41–2.37	1.28 (96)	1	1.68	16–108	84.6 (89)	85.3	78.5	134	157
Sr	200–517	295 (53)	464	60	230–430	301 (84)	155.8	187	31000	560
Y	0.37–0.61	0.35 (95)	0.14	0.04	13–29	23 (97)	16.5	21.9	37	43
Zr	0.14–0.42	0.36 (98)	0.17	0.039	54–297	240 (93)	113.2	160	38	448
Nb	0.005–0.019	0.013 (87)	0.01	0.002	5.8–14.6	11.7 (69)	12.2	13.5	1.26	21.8
Mo	0.24–0.38	0.29 (97)	0.4	0.42	1.7–4.3	2.3 (97)	0.94	2.98	30.5	4.29
Cd	0.03–0.1	0.039 (74)	0.006	0.08	0.46–0.93	0.69 (92)	0.63	1.55	4.1	1.28
Cs	0.0090.017	0.01 (66)	0.003	0.011	1.9–6.3	5 (90)	3.64	6.25	1.05	9.32
Ba	13–61	25.6 (92)	37	23	465–676	544 (98)	424	522	2690	1015
La	0.075–0.423	0.323 (100)	0.1	0.12	23.7–45	34.2 (100)	25.2	37.4	33.9	83.2
Ce	0.126–0.773	0.628 (100)	0.2	0.262	54.4–72.5	61.6 (100)	58.1	73.6	65.9	122.1
Pr	0.018–0.153	0.104 (98)	0.03	0.04	5.9–12.7	7.9 (98)	6.12	7.95	10.9	13.8
Nd	0.078–0.617	0.42 (98)	0.2	0.152	10.2–39.2	22.5 (98)	23.5	32.5	44.1	43.8
Sm	0.014–0.188	0.108 (100)	0.03	0.036	3.9–6.5	5.4 (100)	4.2	6.12	11.3	10.1
Eu	0.008–0.035	0.024 (91)	0.01	0.0098	0.92–1.37	1.11 (91)	1.02	1.29	2.52	2.26

Таблица 1. Продолжение

Элемент [1]	Диапазон концентраций (с мая 2015 по апрель 2019 г.)	Средневзвешенная по водному стоку концентрация (в скобках – количество проб) (±25–30%)[2]	Северная Двина [6]	Глобальное среднее[3] [9]	Диапазон содержаний (с мая 2015 по апрель 2019 г.)	Средневзвешенное по твердому стоку содержание (±40–50%)[2]	Северная Двина [5]	Глобальное среднее[4] [12]	Годовые стоки	
									в растворе[5] (±30%)[2]	в составе взвеси[6] (±40–50%)[2]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Gd	0.016–0.13	0.078 (100)	0.03	0.04	5.1–9.3	6.8 (100)	4.55	5.25	8.19	10.07
Tb	0.013–0.022	0.014 (100)	0.02	0.0055	0.33–0.81	0.67(100)	0.58	0.82	1.44	1.25
Dy	0.013–0.079	0.058 (98)	0.03	0.03	2.8–4.5	3.5 (98)	3.4	4.25	6.09	7.46
Ho	0.0017–0.02	0.0129 (100)	0.005	0.007	0.57–9.6	0.7 (100)	0.62	0.88	1.35	1.44
Er	0.008–0.085	0.043 (98)	0.01	0.02	1.8–2.8	2.1 (98)	1.85	2.23	4.51	4.29
Tm	0.0011–0.018	0.0074 (100)	0.002	0.003	0.21–9.26	0.27 (100)	0.26	0.38	0.78	0.63
Yb	0.0062–0.065	0.035 (100)	0.012	0.017	1.32–2.6	1.78 (100)	1.73	2.11	3.67	3.82
Lu	0.0011–0.007	0.0041 (100)	0.002	0.002	0.24–9.27	0.29 (100)	0.26	0.35	0.43	0.63
Hf	0.002–0.0125	0.008 (81)	0.006	0.006	1–5.8	4.8 (58)	2.96	4.04	0.84	8.96
W	0.0016–0.037	0.023 (61)	0.01	0.1	0.5–2.7	2.2 (61)	1.12	1.99	2.41	4.1
Tl	0.0026–0.012	0.006 (81)	–	0.007	0.15–9.28	0.45 (87)	–	0.53	0.63	0.84
Pb	0.067–0.29	0.18 (88)	0.08	0.079	11.5–29.2	25 (88)	28.8	61.1	18.9	38.8
Bi	0.0025–0.026	0.006 (87)	–	–	0.1–1.37	0.74 (87)	0.19	0.85	0.63	1.38
Ta	0.002–0.015	0.0066 (63)	–	0.001	0.2–1.53	1.3 (63)	–	1.27	0.69	2.42
Th	0.003–0.04	0.026 (99)	0.01	0.041	2.7–13.9	8.8 (102)	6.9	12.5	2.73	16.4
U	0.15–0.27	0.2 (103)	0.3	0.37	1–3.06	2.1 (97)	1.62	3.3	21	3.92

Примечание. [1] – отсутствие данных. [2] – ошибка при подсчете средневзвешенных концентраций, содержаний и годовых стоков элементов складывается из удвоенной среднеквадратичной ошибки анализа и ошибок определения водного стока и твердого стока (ошибка последнего выше из-за меньшего количества измерений). [3] – для $C_{орг}$ и P-PO_4 значения взяты из [8], для Si из [3] [4] – для $C_{орг}$, P, Si, Ti, Fe, Li значения взяты из [13]. [5] – годовой сток растворенных элементов рассчитывался при среднем за 4 года водном стоке 105.3 км^3/г. [6] – годовой сток взвешенных элементов при среднем за 4 года твердом стоке – 1.865×10^6 т/г.

$C_{орг}$ и Fe. Эти элементы, а также и Mn, были недавно рассмотрены в статье [4]. Средневзвешенная концентрация РОУ в воде Северной Двины (табл. 1) составляет 17.7 ± 5 мг/л. Это почти в 3 раза выше глобального среднего – 5.75 мг/л [8]. В 5 раз выше глобальной концентрация $Fe_{раств.}$ – 340 ± 100 мкг/л (66 мкг/л в реках мира [9]). Причины высоких концентраций – природные. Это особенности водосборного бассейна, заключающиеся, в первую очередь, в широком распространении болот и поступлении в реку подземных вод, и, во-вторых, в низкой биодоступности РОУ при переносе рекой, что существенно снижает его потери на этапе транспортировки в море. Особенно важным фактором влияния РОУ и $Fe_{раств.}$ на микроэлементы являются железоорганические коллоиды, составляющие до 80–95% и более от общей растворенной формы каждого из них. В период летне-осенней и зимней межени доля снижается до 20–40% [8].

Наши результаты показывают, как и в работе [7], что у следующей группы микроэлементов корреляция с РОУ отрицательная – Sr, Ba, Li, Rb, Ge, Mo, U. Это щелочные и щелочноземельные элементы, коллоидная фракция которых очень незначительна, как и у Ge и Mo. Концентрация U в Северной Двине в 2 раза ниже глобальной, но в зимний период может достигать обычных для рек мира 0.2–0.4 мкг/л. Выделяется высокой концентрацией, в 5 раз превышающей глобальную, Sr. Как и для других элементов группы, основным источником поставки его в реку являются карбонатные породы водосбора. Но только Sr содержится в карбонатах на довольно высоком уровне (0.06%), тогда как содержания остальных элементов (Ba, Li, Rb, Ge) ниже 0.001% [10]. Выщелачи-

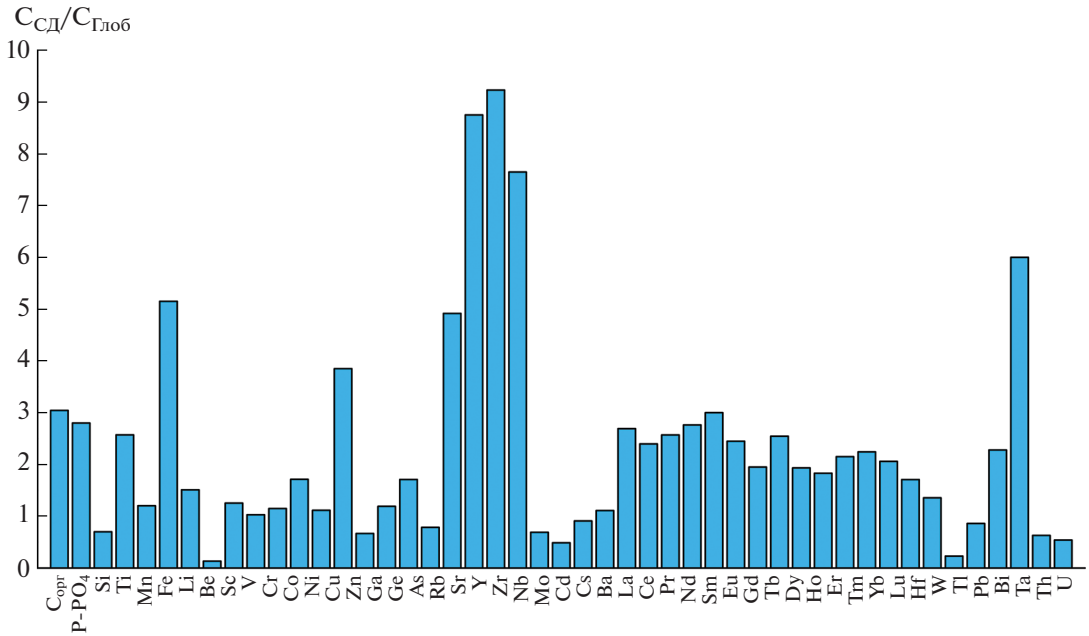

Рис. 2. Сравнение концентраций растворенных форм элементов в воде Северной Двины и в реках мира [9].

вание его из пород и приводит, по-видимому, к такому результату.

В группу элементов, имеющих положительную корреляцию с РОУ, входят Fe, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Ti, Ga, Y, Zr, Hf, Th, Nb, Cs, As, РЗЭ. В основном это тяжелые металлы (ТМ) и элементы-гидролизаты, включающие 14 РЗЭ. К ТМ относятся также Mn, Zn, Co, Cd, связь которых с РОУ слабая или отсутствует. ТМ относятся к числу наиболее серьезных загрязнителей внешней среды, особенно Cd, Pb, Zn. На рис. 2 показано, что только Zn в 4 раза превышает фоновую для речных вод концентрацию (в [6] превышение достигает 10 раз). В данном случае мы не можем исключать влияние антропогенного фактора. Коэффициент корреляции Fe с РОУ составляет 0.63–0.66 на пике весеннего половодья и зимой, понижаясь в летне-осеннюю межень до 0.29 (0.45 в среднем за год), что подтверждает их тесную связь. Элементы-гидролизаты включают Zr и Y, концентрации которых в реке превышают глобальный уровень почти в 9 раз. У этих элементов очень высок уровень коллоидной фракции – до 95–99% весной и 80–90% в период межени [6]. Между Zr, а также Ti, Hf, Th и Fe имеется четкая положительная связь с коэффициентом корреляции до 0.9 и выше. И именно во время весеннего паводка их концентрации достигают самого высокого уровня. Отсюда следует вывод – именно связь с железоорганическими коллоидами является основной причиной повышенных концентраций элементов – гидролизатов в реке. По-видимому, по этой же причине высока концентрация Nb (6–7 кратное превышение глобального уровня), имеющего положительную связь с РОУ. Концентрации всех редкоземельных элементов превышают глобальный уровень в 1.5–3.5 раза (рис. 2). Общая растворенная форма как легких, так и тяжелых РЗЭ содержит до 80–99% коллоидов и все РЗЭ демонстрируют тесную связь с Fe. У легкого La коэффициент корреляции за каждый из 4 лет колеблется от 0.46 до 0.98, составляя для всех 4 лет вместе 0.50. Близкие величины коэффициента демонстрируют и средний Eu, и тяжелый Lu. Все это дает основания считать, что относительно высокие концентрации всех РЗЭ прямо связаны с железоорганическими соединениями. Об этом же свидетельствуют и данные об активной коагуляции РЗЭ в зонах МФ уже на начальной стадии смешения пресных и соленых вод, что приводит к переходу растворенных РЗЭ во взвешенные и осаждению из воды до 90–95% этих металлов [11].

Ряд металлов не показал ясных зависимостей от РОУ – Mn, As, W, Bi. Коэффициент корреляции Mn с РОУ близок к нулю в период зимней межени, и отрицателен (–0.25) в целом за год. Средневзвешенная концентрация металла за 4 года лишь немного превышает глобальный уровень. Опасный для биоты As присутствует в воде Северной Двины в концентрации лишь слегка выше глобальной. Для сильно рассеянных элементов – Be, Bi, W, Tl, Ta, Sc – средние для рек мира концентрации либо не установлены (Bi), либо даны предварительные значения, вызывающие в ряде случаев сомнения. Так, Be и Tl близки к глобальному уровню, тогда как Ta в 6 раз выше глобаль-

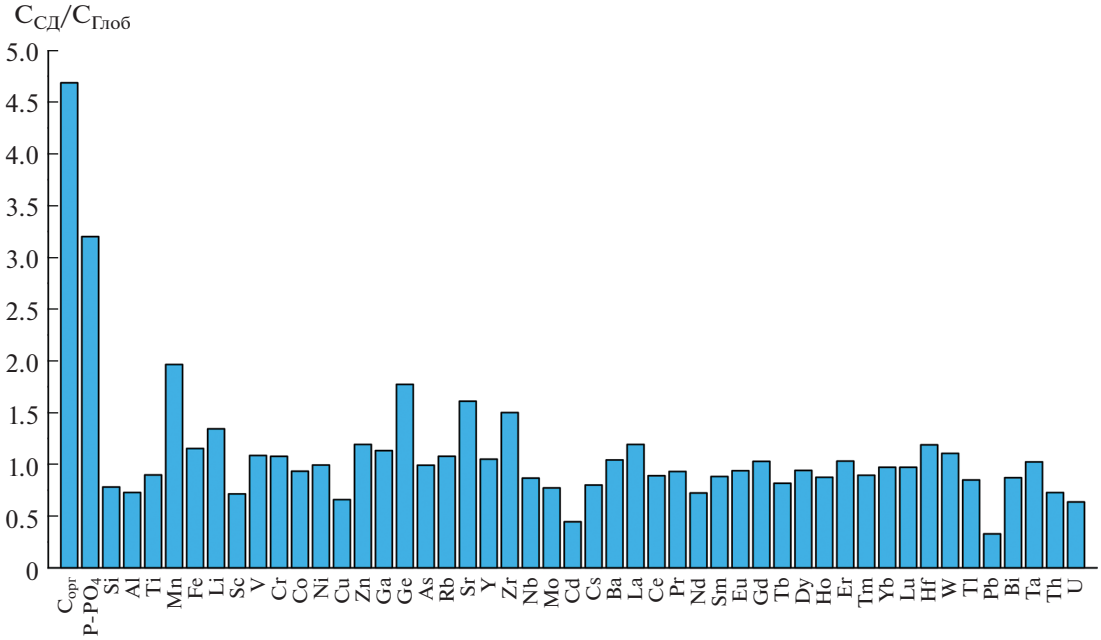

Рис. 3. Сравнение содержаний элементов во взвеси Северной Двины и взвеси рек мира [12].

ного. Этот результат требует уточнений. В то же время W и Sc, по нашим определениям, сильно уступают рекам мира. Мы полагаем, что последняя сводка глобальных концентраций [9] включает завышенные данные по W и особенно Sc. Более ранние оценки давали 0.03 мкг/л первого против нынешних 0.1 и 0.04 мкг/л второго против 1.2 мкг/л (!) [11].

Содержания взвешенных форм элементов показаны в таблице, а их отношения к содержаниям в глобальном речном стоке на рис. 3.

Только ВОУ и P во взвеси Северной Двины заметно (в 4.7 и 3.2 раза соответственно) превышают средние для рек мира значения. Для остальных элементов никаких существенных отличий от химического состава взвесей рек мира не выявляется. Отметим, что в последней сводке среднего химического состава взвесей рек мира [12] присутствуют некоторые сомнительные, на наш взгляд, значения. Речь идет о Li, Cd и Pb. Содержание Li в этой сводке равно 8.5 мкг/г, что в 3–4 раза ниже более ранних оценок (25–35 мкг/г), тогда как для Cd и Pb в последней сводке повышены в 2–3 раза [13]. В целом, с учетом представленных выше данных по растворенным элементам, нет никаких оснований говорить о сколь-нибудь заметном антропогенном загрязнении вод Северной Двины металлами. Важно подчеркнуть, что состав взвеси заметно изменяется по сезонам. Целый ряд элементов (Mn, P, Cu, Zn, Co, Pb) существенно повышают содержания от весны к концу лета, тогда как другие (Al, Si, Fe, Ti), напротив, снижают содержания в меженный период. Этот факт ранее отмечался в работе [5]. Связано это, в первую очередь, с увеличением ВОУ в период активного развития фитопланктона, что приводит к росту ассоциированных с органикой элементов и разбавлению литогенных элементов. В нашей работе о формах нахождения элементов во взвеси Северной Двины [14] четко показано, что более развитые биогеохимические процессы в августе по сравнению с маем приводят к усилению геохимической подвижности металлов во взвеси реки.

Значительный интерес представляет информация о том, какие формы нахождения элементов более значимы в переносе их рекой в море. На рис. 4 показаны, выраженные в %, доли взвешенной формы от суммы обеих форм – растворенной и взвешенной.

Органический углерод более чем на 90% переносится рекой в растворенном состоянии. Наиболее нерастворимые элементы, в основном элементы-гидролизаты, присутствуют в речной воде на 80% и более во взвешенном состоянии, тогда как у наиболее геохимически подвижных Sr, Mo и U доминирует растворенная форма (более 90%). Эти результаты значительно отличаются от выводов, сделанных нами [15] еще в 70-х годах прошлого века для глобального речного стока. Подавляющая часть химических элементов, в соответствии с теми выводами, в реках мира транспортируется водами во взвешенном состоянии. Это дало основание А.П. Лисицыну назвать речные воды “царством взвешенных форм элементов”, в отличие от океанских вод – “царства растворенных форм”. Причины таких расхожде-

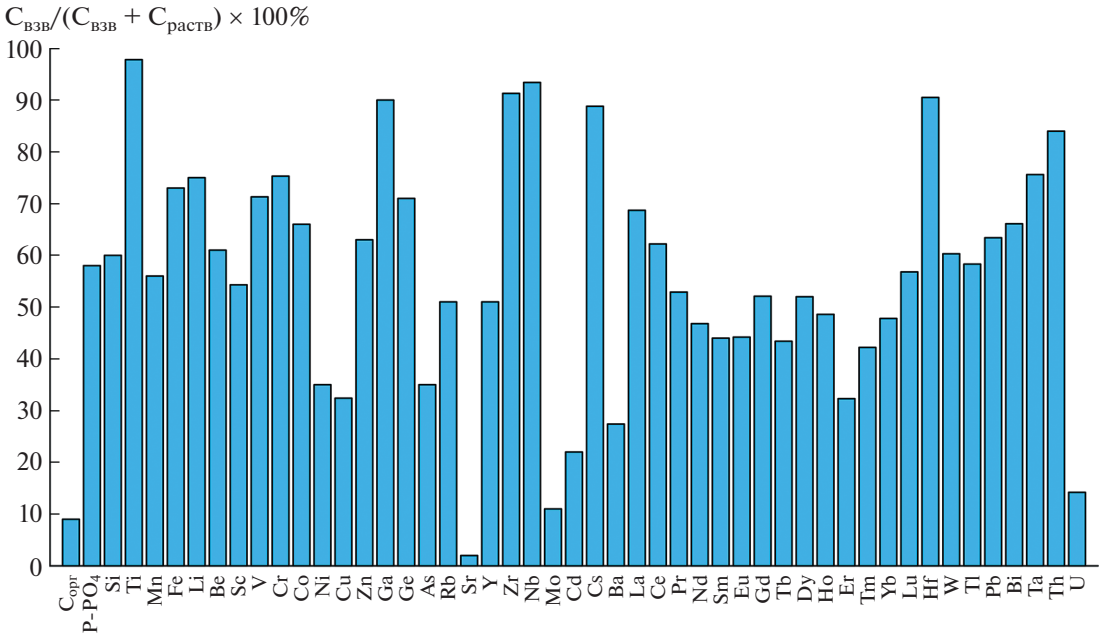

Рис. 4. Доля элементов во взвеси (в %) от суммы взвешенных и растворенных форм в воде Северной Двины.

ний в очень низкой концентрации взвеси в Северной Двине (500 мг/л в мировом речном стоке против 17 мг/л в Северной Двине) и уже упоминавшихся выше особенностях водосборного бассейна реки. В табл. 1 приведены также основанные на наших данных оценки годовых объемов стока каждого из элементов отдельно в растворенном и взвешенном состоянии. Учитывая использование средневзвешенных концентраций элементов, основанных на непрерывных 4-летних измерениях, мы полагаем, что можно считать полученные в работе оценки стоков элементов в море (без учета потерь в зоне смешения река–море) наиболее приближенными к реальности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны В.Ю. Гордееву за определение растворенного органического углерода.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Результаты получены в рамках государственного задания (тема № 0128-2021-0006), обобщение результатов и подготовка к публикации – при поддержке РНФ проект 19-17-00234.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лисицын А.П.* Система Белого моря. Т. 3. Рассеянный осадочный материал гидросферы, микробные процессы и загрязнения. М.: Научный мир. 2013. С. 25–38.
2. *Лисицын А.П., Новигатский А.Н., Клювиткин А.А., Кравчишина М.Д., Политова Н.В., Филиппов А.С., Шевченко В.П.* Система Белого моря. Т. 3. Рассеянный осадочный материал гидросферы, микробные процессы и загрязнения. М.: Научный мир. 2013. С. 201–289.
3. *Gordeev V.V., Pokrovsky O.S., Shevchenko V.P.* The Geochemical Features of the River Discharge to the White Sea // Biogeochemistry of the atmosphere, ice and water of the White Sea. The White Sea environment. Part I. A.P. Lisitsyn, V.V. Gordeev – vol. eds. Switzerland: Springer, 2018. P. 47–82.
4. *Гордеев В.В., Коченкова А.И., Лохов А.С., Яковлев А.Е., Белоруков С.К., Федулов В.Ю.* Сезонные и межгодовые вариации концентраций и стоков рекой Северная Двина в Белое море // Океанология. 2021. Т. 61. № 1. С. 42–54.
5. *Шевченко В.П., Покровский О.С., Филиппов А.С., Лисицын А.П., Бобров В.А., Богунов А.Ю., Завернина Н.Н., Золотых Е.О., Исаева А.Б., Кокрятская Н.М., Коробов В.Б., Кравчишина М.Д., Новигатский А.Н., Политова Н.В.* Об элементном составе взвеси реки Северная Двина (бассейн Белого моря) // ДАН. 2010. Т. 430. № 5. С. 686–692.
6. *Pokrovsky O.S., Viers J., Shirokova L.S., Shevchenko V.P., Filippov A.S., Dupre B.* Dissolved, Suspended, and Colloidal Fluxes of Organic Carbon, Major and Trace Elements in the Severnaya Dvina River and its Tributary // Chem.Geol. 2010. V. 273, P. 136–149.
7. *Chupakov A.V., Pokrovsky O.S., Moreva O.Y., Shirokova L.S., Neverova N.V., Chupakova A.A., Kotova E.I., Vorobyeva T.Y.* High Resolution Multi-annual Riverine Fluxes of Organic Carbon, Nutrient and Trace Element from the Largest European Arctic River, Severnaya Dvina // Chem. Geol. 2020. V. 538. Article 119491.

8. *Meybeck M.* Carbon, Nitrogen and Phosphorus Transport by World Rivers // Amer. J. Sci. 1982. V. 282. P. 401–450.
9. *Gaillarde J., Viers J., Dupre B.* Trace Elements in River Waters // Treatise of Geochemistry. Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian, J.L. Drever – volume editor. V. 5. Amsterdam: Elsevier Pergamon. 1994. P. 225–272.
10. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–577.
11. *Гордеев В.В.* Геохимия системы река-море. М.: И.П. Матушкина И.В. 2012. 452 с.
12. *Viers J., Dupre B., Gaillarde J.* Chemical Composition of Suspended Sediments in World Rivers: New Insight from a New Database // Sci. Total Environ. 2009. V. 407. P. 853–868.
13. *Савенко В.С.* Химический состав взвешенных наносов рек мира. М.: ГЕОС. 2006. 175 с.
14. *Гордеев В.В., Шевченко В.П.* Формы нахождения некоторых металлов во взвеси Северной Двины и их сезонные вариации // Океанология. 2012. Т. 52. № 2. С. 282–291.
15. *Гордеев В.В.* Черты геохимии речного стока в океан. М.: Наука. 1983. 160 с.

CONCENTRATIONS OF CHEMICAL ELEMENTS IN THE WATER AND SUSPENDED MATTER OF THE SEVERNAYA DVINA RIVER AND THEIR ANNUAL GROSS RUNOFF INTO THE WHITE SEA

V. V. Gordeev[a,#], V. P. Shevchenko[a], V. B. Korobov[a], A. I. Kochenkova[a], D. P. Starodymova[a], S. K. Belorukov[a], A. S. Lokhov[a], A. E. Yakovlev[a], A. L. Chultsova[a], E. O. Zolotyh[a], and Academician of the RAS L. I. Lobkovsky[a]

[a] *Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*
[#] *E-mail: gord_vv@mail.ru*

The results of uninterrupted during 4 years investigations (from May of 2015 till April of 2019) of the Severnaya Dvina water elemental composition with water sampling every month all year around in two points in the lower river course are presented. More than 50 major and trace elements were determined in filtered through Nuclepore filters (with 0.45 μm pore size) water and suspended matter on filters and also C_{org}. after filtration through GF/F filters. The ICP MS and AAS methods were used. The important point of this work is that in contrast to majority of the similar previous publications the average weighted to water discharge (dissolved forms) and to suspended matter discharge (suspended form) concentrations of elements were obtained that allowed us to consider these results to be as the most approximated to reality. The comparison with average concentrations in the World Rivers shows that in Severnaya Dvina water the C_{org}. and Fe concentrations are higher in 3–5 times. The reason is natural one, in the first place this is the watershed basin features (widespread distribution of bogs). Presence or absence of correlation between elements and organoferric colloids determines significantly their level of concentration. The average content of elements in river suspended matter is very similar to the global river level, except organic carbon and P. The annual element discharges for every year of investigations and the average for 4 years discharge in two forms were calculated.

Keywords: Severnaya Dvina, macro- and microelements, average content of elements, annual element discharges