

УДК 551.465

## СЕЗОННЫЕ И МЕЖГОДОВЫЕ ВАРИАЦИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ И СТОКОВ РАСТВОРЕННЫХ И ВЗВЕШЕННЫХ ФОРМ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА, ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ В БЕЛОЕ МОРЕ

© 2021 г. В. В. Гордеев<sup>1</sup>\*, А. И. Коченкова<sup>1</sup>, А. С. Лохов<sup>1</sup>,  
А. Е. Яковлев<sup>1</sup>, С. К. Белоруков<sup>1</sup>, В. Ю. Федулов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: gordeev@mail.ru

Поступила в редакцию 17.05.2020 г.

После доработки 30.06.2020 г.

Принята к публикации 15.08.2020 г.

Статья посвящена представлению новых данных о концентрациях в воде устьевой части Северной Двины и годовых стоках растворенных и взвешенных форм органического углерода, железа и марганца в Белом море. Работы проводились в рамках проекта “Обсерватория маргинальный фильтр реки Северной Двины” в период с мая 2015 по май 2019 гг. с ежемесячным отбором проб воды. Систематические определения концентраций основных элементов-носителей многих микроэлементов в воде и взвеси реки были использованы для установления средневзвешенных по водному стоку концентраций  $C_{орг}$ , Fe и Mn. На основе 4-х летних исследований удалось установить основные закономерности сезонных вариаций концентраций растворенных и взвешенных форм элементов и соотношений между этими формами в течение года. Значительно меняются по сезонам не только концентрации, но и объемы стоков элементов как в растворенном, так и взвешенном состоянии. Однако для всех элементов и во все исследованные годы более половины годового объема стока выносятся в море в период весеннего половодья. Полученные результаты показали, что как концентрации, так и стоки элементов сильно меняются год от года. Это и не удивительно, поскольку даже в течение 4-х лет исследований различия водного и твердого стока между годами достигали соответственно 1.4 и 2.6 раз.

**Ключевые слова:** Северная Двина, концентрации и стоки элементов, их сезонные и межгодовые вариации

**DOI:** 10.31857/S0030157421010068

### ВВЕДЕНИЕ

К числу наиболее важных задач биогеохимии относится получение адекватной информации об изменениях речных стоков макро- и микроэлементов с континента в океан, особенно в арктическом регионе, где ожидаются наиболее значительные последствия возможных изменений климата [24, 26–29, 31, 38].

Резкие колебания водного стока арктических рек, особенно в весенний период, а также значительные вариации концентраций многих элементов в речной воде и взвеси в разные сезоны при низкой частоте отбора проб, очевидно, не позволяют получить надежные оценки стоков речного осадочного материала и химических элементов в его составе в море или океан.

Результаты выполненных в рамках крупной программы “Система Белого моря” под руководством академика А.П. Лисицына исследований (2000–2016 гг.), в том числе работ по изучению седиментологических и биогеохимических процес-

сов в реках бассейна Белого моря (Северная Двина, Онега и др.) [3, 8–11, 18, 19, 25], только убедили в необходимости организации постоянно действующей на базе Северо-Западного отделения ИО РАН “Обсерватории Маргинальный фильтр реки Северная Двина” в г. Архангельске. Начиная с мая 2015 г. ежемесячно проводился отбор проб речной воды и взвеси. Кроме того, дважды в год, как правило весной и в конце лета–начале осени, отбирались пробы воды и взвеси на разрезе река–море (в маргинальном фильтре Северной Двины).

Северная Двина – крупнейшая река бассейна Белого моря и Евразийской части Арктики. Водный сток реки за период измерений с 1882 по 1998 гг. составлял в среднем  $108.15 \text{ км}^3/\text{год}$  [5], т.е. почти половину всего речного стока в море ( $230 \text{ км}^3/\text{год}$  [3]). Твердый сток колеблется по более ранним данным от  $3.0 \times 10^6$  [6] до  $4.4 \times 10^6$  т/год [12]. Гораздо ниже оценка твердого стока по измерениям с 1980 по 1999 гг. – от 0.84 до  $2.55 \times 10^6$  т/год [5]. Еще ниже данные, полученные за период работ

по программе “Система Белого моря” с 2000 по 2009 гг. —  $0.53\text{--}2.12 \times 10^6$  т/год, в среднем  $0.811 \times 10^6$  т/год [3].

Химический состав воды и взвеси Северной Двины, включая микроэлементы, до начала XXI века был изучен довольно слабо. Одной из первых была работа [13], в которой были представлены данные по содержаниям макро- и микроэлементов в 10 пробах взвеси Северной Двины, отобранных в начале июня 1969 г. на спаде весеннего пика водного стока. Более 40 макро- и микроэлементов было определено в одной пробе взвеси Северной Двины, отобранной в начале июня 1974 г. [17]. Особенности распределения, миграции и трансформации ртути в воде и взвеси Северной Двины были представлены в работе [23]. Заметно обогатились знания о химическом составе взвеси реки после первых лет исследований в бассейне Белого моря в рамках упоминавшейся выше программы “Система Белого моря” [3, 18, 25].

В статье [18] представлены результаты определений биогенных элементов ( $C_{\text{орг}}$ ,  $N_{\text{орг}}$ , P), всех макроэлементов и около 50 микроэлементов в 34-х пробах взвеси Северной Двины, полученных методом отстаивания весной 2004, 2005 и 2006 гг. и в августе 1997 и 2006 гг. В работе сделан вывод, что элементный состав взвеси Северной Двины в мае, в период весеннего половодья, близок к составу верхней части континентальной коры за счет активной эрозии горных пород водосбора. В августе, когда содержание  $C_{\text{орг}}$  во взвеси возрастает и соответственно снижается доля литогенного материала, взвесь обогащается рядом элементов, тяготеющих к органическому веществу — Cd, Mn, Sb, Zn, Cu, Pb.

В статье [37] впервые представлены многочисленные данные не только по общей растворенной форме более 50-ти макро- и микроэлементов в воде Северной Двины и ее притока реки Пинеги, но, что особенно ценно, и по вкладу коллоидной и “истинно растворенной” составляющих общей растворенной формы (всего 30 проб). Новым результатом является вывод о том, что в геохимической системе Северной Двины исключительную роль играет коллоидная фракция химических элементов. Показано, что поведение Fe и Mn контролируется коллоидной фракцией, тесно связанной с  $C_{\text{орг}}$ . Эта фракция достигает максимума в период весеннего половодья и снижается до минимума в зимний период. Были определены содержания многих элементов в пробах взвеси разных сезонов 2004–2006 гг., на основе которых рассчитаны сезонные потоки элементов во взвешенной, общей растворенной, коллоидной и истинно растворенной формах.

Обобщение данных из рассмотренных выше работ, наряду с результатами собственных исследований, было опубликовано в работах [3, 25].

Исследования форм нахождения металлов в полученных методом отстаивания в мае 2004 г. и в августе 2007 г. пробах взвеси Северной Двины (сорбированный комплекс, формы, связанные с аморфными гидроокислами Fe и Mn, органическим веществом и силикатно-обломочным материалом) показали зависимость геохимических форм элементов от сезона [4]. Основным выводом состоит в том, что при переходе от весеннего половодья к летне-осенней межени происходит увеличение геохимической подвижности почти всех элементов за счет повышенного содержания органики во взвеси, значительного вклада фитопланктона и более развитых биогеохимических процессов в стоке Северной Двины.

Результаты наблюдений за взвесью и органическим углеродом в течение первых двух лет работы в рамках программы “Обсерватория маргинальный фильтр Северной Двины” показали [7], что их концентрации и потоки сильно варьируют в течение года.

В работе [22] впервые применен отбор проб с необычно высокой частотой — от одного-двух дней в периоды высокой воды до двух недель в остальные сезоны. Такой пробоотбор был назван высокоразрешающим.

Представленный краткий обзор биогеохимических исследований стока Северной Двины свидетельствует о большом прогрессе в геохимическом изучении этой реки за последние годы и дает основание считать ее одной из наиболее изученных с этих позиций рек Арктики.

В настоящей работе представлены данные о геохимическом поведении растворенных и взвешенных форм наиболее важных элементов-носителей многих микроэлементов — органического углерода, железа и марганца — и новых оценках валовых стоков этих элементов с учетом сезонных и межгодовых колебаний стока воды и их концентраций в реке Северной Двине на основе 4-х летних исследований.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

С середины мая 2015 г. по май 2019 г. ежемесячно проводился отбор проб воды в 2-х точках — с причала Яхт-клуба вблизи центра г. Архангельска (точка I) и в протоке Кузнечиха несколько выше порта Экономия (точка II) (рис. 1). С помощью полиэтиленового ведра на капроновом фале наполняли чистые канистры объемом 5 л (для фильтрации) и 50 л (4 или более канистр) для получения взвеси способом отстаивания. Воду фильтровали через ядерные фильтры с размером пор 0.4 мкм для последующих определений концентрации взвеси и химических анализов, а также через стекловолоконистые фильтры GF/F для определений взвешенного  $C_{\text{орг}}$ .

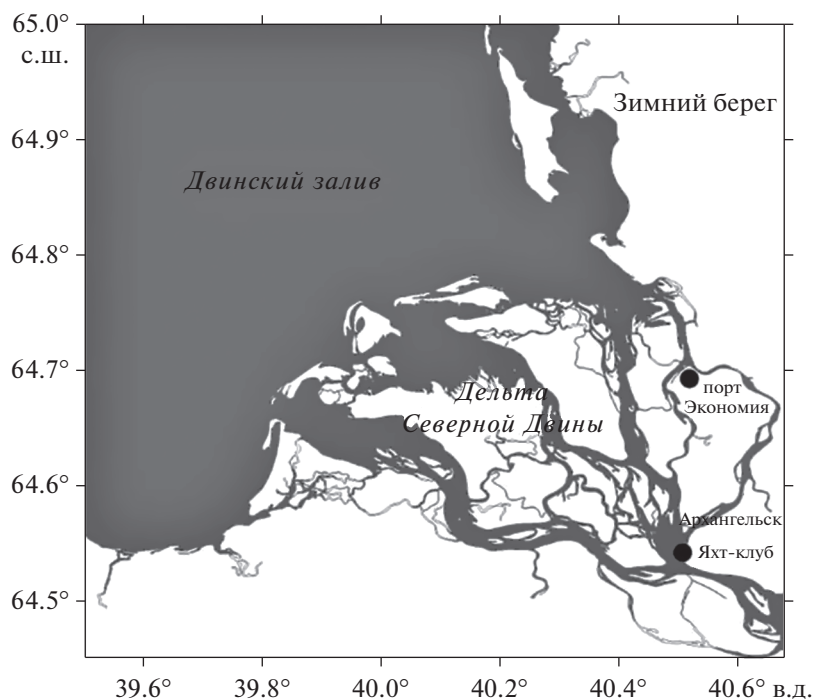


Рис. 1. Положение точек отбора проб воды. I – причал Яхт-клуба, II – причал порта Экономия.

Определение растворенных Fe и Mn (в фильтрованной воде с добавлением  $\text{HNO}_3$  до pH 2.0) выполняли методом атомной абсорбции на спектрофотометре “Квант-2А” в пламени ацетилен-воздух. Качество анализов контролировали применением канадского эталона речной воды SLRS-4.

Растворенный органический углерод определяли методом высокотемпературного сжигания на анализаторе фирмы Shimadzu в ИО РАН в пробах фильтрованной воды, подкисленных HCl до pH ~ 2.0. Взвешенную форму  $\text{C}_{\text{орг}}$  определяли на анализаторе углерода АН-7529М.

Определения Fe и Mn во взвеси, как и для растворенных форм, выполняли атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен-воздух. Фильтры со взвесью помещались в тефлоновые стаканы с крышками, куда добавляли 1.5 мл  $\text{HNO}_{3\text{конц}}$  (дважды перегнанной), 0.5 мл 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 0.5 мл  $\text{HF}_{\text{конц}}$ . Растворение осуществлялось в микроволновой печи MWS-2 (Berghoff, Germany) в течение 30 мин при температуре +65°C.

Контроль качества анализов выполнялся включением в партию 2-х холостых проб и растворенных тем же способом китайских эталонных образцов эстуарных и прибрежных осадков GSD-2 и GSD-6 с навесками по 5 мг.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Водный и твердый сток.** Ежедневные стоки Северной Двины в замыкающем створе Усть-Пинеги по данным Росгидромета, полученные из базы

данных R-Arctic Net Database ([www.r-arctic-net.sr.unh.edu/v4.0/main.html](http://www.r-arctic-net.sr.unh.edu/v4.0/main.html)) за период с 2015 г. по май 2019 г., были пересчитаны нами в месячные и годовые стоки (табл. 1, рис. 2). Резко выделяются пики весеннего (апрель–май) половодья и осенние, менее выраженные пики, связанные с дождями в это время года. В то же время форма и протяженность во времени пиков заметно различаются в разные годы.

Даже в течение всего 4-х лет годовой водный сток Северной Двины меняется на 43% (табл. 1). Удивительно низкий сток был зафиксирован в 2005 г. – 41.67 км<sup>3</sup>/год [14], при среднем многолетнем стоке – 108.15 км<sup>3</sup>/год [5]. В работе [21] установили, что с начала наблюдений за стоком Северной Двины в 1881 г. (в этом отношении река уникальна) происходит постоянное уменьшение стока до периода с 1960 по 2000 гг. (всего на 8.5%). К подобному выводу пришли и авторы работы [22]. Здесь стоит упомянуть работу [36], в которой показано, что общий сток 6 рек Российской Арктики, включая Северную Двину, возрос с 1936 по 1999 г. со скоростью  $2.0 \pm 0.7$  км<sup>3</sup> в год. В этом отношении Северная Двина отличается от других рек этой группы (Печора, Обь, Енисей, Лена и Колыма), водный сток которых за указанный период не снижался, а возрастал.

На рис. 3 показано распределение концентраций взвеси в разные сезоны года по двум наборам измерений – полученных в данной работе и данным Росгидромета. Четко выделяются высокие концентрации в периоды весеннего половодья,

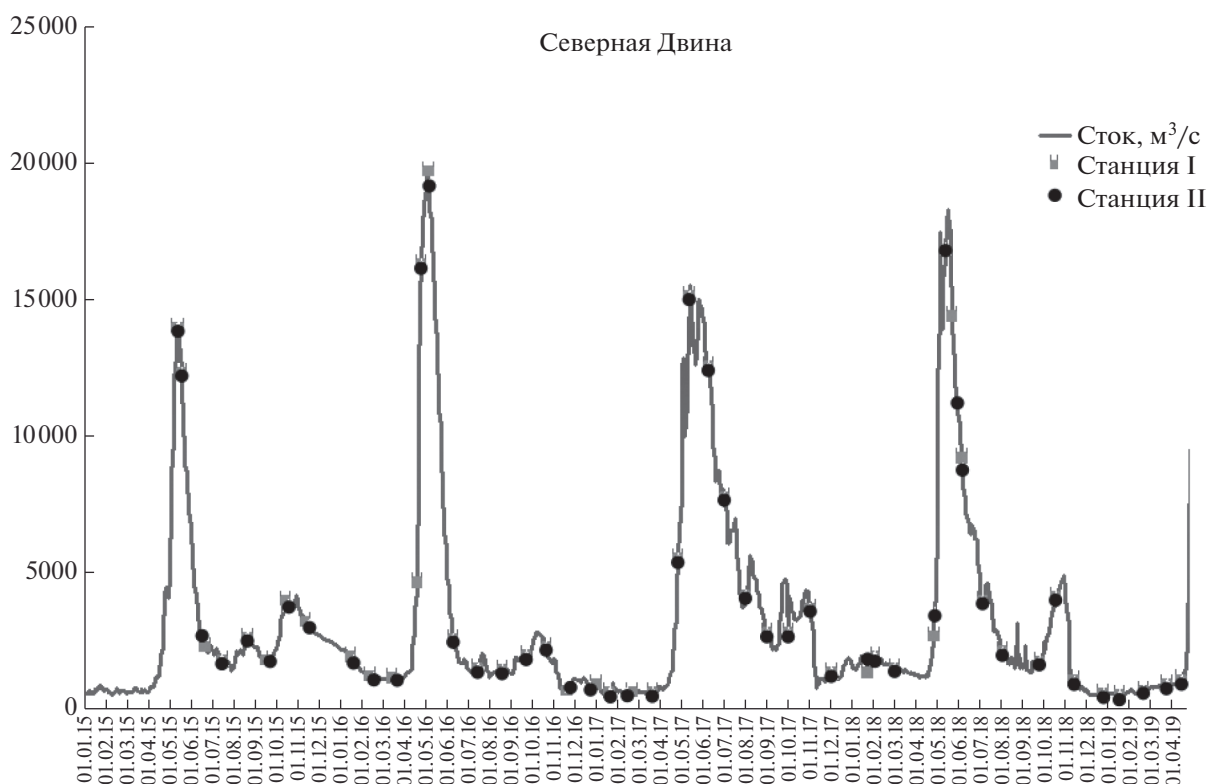


Рис. 2. Водный сток Северной Двины за период с 2015 по май 2019 гг. Показаны точки отбора проб на двух станциях.

когда они достигают 60 мг/л и даже более 80 мг/л, при этом наши измерения оказываются, как правило, ниже. Объединив две группы данных по концентрациям взвеси, мы получили новые оценки твердого стока (табл. 1), более приближенные, на наш взгляд, к реальности. Оказалось, что различия между двумя оценками не столь ве-

лики, как ожидалось. Наши оценки колеблются в диапазоне от  $0.92 \times 10^6$  до  $1.73 \times 10^6$  т/год, учет данных Росгидромета приводит к сравнительно близким величинам – от  $0.99 \times 10^6$  до  $2.58 \times 10^6$  т/год.

Средние за 4 года значения твердого стока, полученные как с учетом, так и без учета данных Росгидромета, отличаются всего на 20% –  $1.26 \times$

Таблица 1. Водный и твердый стоки Северной Двины в 2015–2019 гг.

Месяц	Год				
	2015	2016	2017	2018	2019
Водный сток (км <sup>3</sup> /год)					
Январь	1.87	5.04	1.86	4.94	1.53
Февраль	1.57	3.08	1.6	4.23	1.55
Март	1.86	3.14	1.81	3.78	2.31
Апрель	5.21	18.405	6.17	4.68	37.58
Май	26.89	35.97	35.21	39.05	
Июнь	8.67	6.27	27.09	19	
Июль	4.95	4.24	15.56	9.66	
Август	6.02	3.69	11.49	4.96	
Сентябрь	5.13	4.84	8.33	4.41	
Октябрь	9.5	6.37	10.14	9.97	
Ноябрь	10.37	2.6	3.87	3.56	
Декабрь	6.71	2.63	3.95	1.53	
Весь год	88.75	96.275	127.08	109.77	
Твердый сток (10 <sup>6</sup> т/год)					
По собственным данным	0.921	1.726	1.226	1.155	
По данным Росгидромета и собственным данным	0.994	1.568	2.151	2.583	

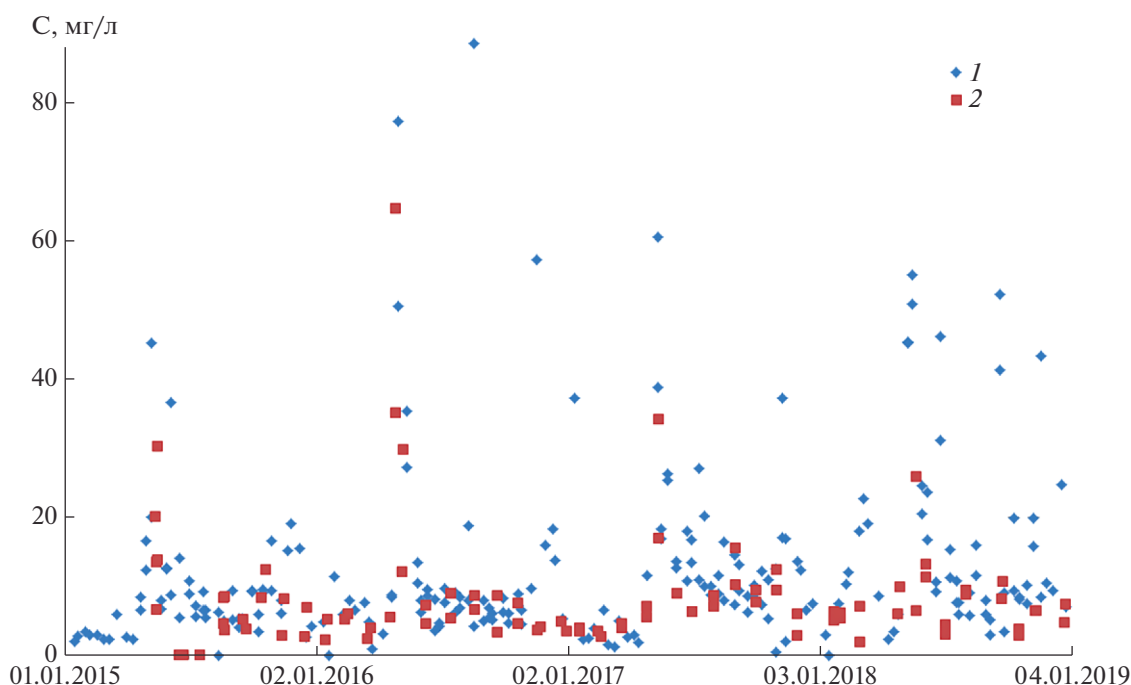


Рис. 3. Вариации концентраций взвеси в воде Северной Двины. Красные квадраты – собственные измерения, синие ромбики – данные Роскомгидромета.

$\times 10^6$  и  $1.57 \times 10^6$  т/год. В 2015 г. разница была минимальна –  $0.92 \times 10^6$  и  $0.99 \times 10^6$  т/год, в 2016 г. вынос взвеси в море, по нашим определениям, оказался даже выше на 11%, но в последующие два года разница увеличилась до 43–55%.

Удельный твердый сток составляет, по нашим определениям, от 2.6 до 4.8 т/км<sup>2</sup>/год (с учетом данных Росгидромета до 6.0 т/км<sup>2</sup>/год), тогда как по данным [12] он гораздо выше – 12.3 т/км<sup>2</sup>/год.

**Концентрации элементов.** Диапазоны концентраций взвеси, содержащихся в ней  $C_{\text{орг}}$ , Fe, Mn и их растворенных форм представлены в табл. 2. Были подсчитаны арифметические средние и средневзвешенные по стоку значения. Это делалось для того, чтобы получить представление, в какой степени результаты использования арифметических средних при оценке стока элементов отличаются от результатов с использованием средневзвешенных. В ранних работах оценки годовых стоков делались нередко на основе анализа всего нескольких проб без учета вариаций водного стока.

В большинстве случаев (табл. 2) средневзвешенные концентрации растворенных форм элементов оказываются выше среднеарифметических – примерно на 10% для  $C_{\text{орг}}$ , 12.5% для Fe и 17.5% для Mn. Средневзвешенные содержания элементов во взвеси также, как правило, оказываются выше среднеарифметических – на 5–6% для Fe, 10–13% Mn и до 17% для  $C_{\text{орг}}$ . В то же время их концентрации во взвеси, выраженные в единицах

веса на литр воды, различаются заметнее – в пределах 15–20% для всех трех элементов.

В целом, можно заключить, что различия между двумя оценками средних не выходят за пределы 25–30%. Однако ошибки при использовании арифметических средних концентраций при расчетах годовых стоков значительно возрастут, если использовать для этих целей значительно более редкий отбор проб в течение года, чем в данной работе.

Сравним наши средневзвешенные концентрации элементов с результатами других авторов (табл. 3). Следует подчеркнуть, что прямо сравнивать наши данные можно только с данными работ, в которых отбор проб производился в течение всего года [18, 22, 37]. Отметим, что наши концентрации РОУ несколько выше, чем в последних работах, как и концентрации растворенных Fe и Mn, тогда как ВОУ по нашим данным гораздо ниже по сравнению с результатами 80–90-х годов XX века [16, 20]. В более ранних работах [8, 13, 17] исследования проводились только в весенний период, когда при высокой воде резко повышена мутность и подавлены биогеохимические процессы. Обращаем внимание на результаты параллельных измерений элементов во взвеси, полученной фильтрацией и отстаем [13]. Отчетливо видно, что содержание Fe и Mn в отстающей взвеси заметно ниже, чем в фильтрационной, что объясняется потерей самых тонких частиц взвеси при получении взвеси методом отстаивания.

**Таблица 2.** Диапазон колебаний и годовые арифметические средние (Ср) и средневзвешенные по водному стоку (СрВ) концентрации растворенных и взвешенных форм Сорг., Fe и Mn в воде Северной Двины

Год, месяцы	Тип средних	Взвесь, мг/л	С орг раств., мг/л	С орг взв., %	С орг взв., мг/л	Fe раств., мкг/л	Fe взв., %	Fe взв., мкг/л	Mn раств., мкг/л	Mn взв., %	Mn взв., мкг/л
Станция I – причал Яхт-клуба											
2015	Диапазон	2.72–20.86	6.85–30.15	0.31–24.70	0.06–1.89	120–548	3.53–8.00	112–1048	16.4–56	0.18–1.02	3.4–46.9
	Ср	8.28 ± 1.90	19.87 ± 2.35	9.64 ± 2.45	0.49 ± 0.15	355 ± 66	5.68 ± 0.38	368 ± 84	33.4 ± 3.60	0.45 ± 0.1	24.4 ± 4.5
2016	СрВ	8.97 ± 2.93	19.34 ± 6.44	9.89 ± 3.29	0.51 ± 0.17	400 ± 134	5.76 ± 1.89	342 ± 114	35.5 ± 12.5	0.36 ± 0.12	22.2 ± 6.7
	Диапазон	2.12–35.04	9.88–25.15	6.81–18.41	0.19–2.68	60–1076	2.30–11.60	92–1565	10.7–142	0.14–0.64	2.8–44.3
2017	Ср	8.93 ± 2.42	16.07 ± 1.32	11.75 ± 0.99	0.69 ± 0.18	367 ± 81	5.52 ± 0.70	348 ± 114	48.7 ± 10.0	0.32 ± 0.05	16.9 ± 3.7
	СрВ	14.00 ± 2.86	17.31 ± 3.59	10.16 ± 2.12	0.92 ± 0.19	368 ± 107	5.51 ± 1.15	561 ± 115	53.4 ± 10.9	0.32 ± 0.05	19.2 ± 3.9
2018	Диапазон	3.44–13.30	1.17–23.40	3.56–17.70	0.15–1.24	117–467	4.20–12.50	145–800	<10–141	0.15–0.83	6.2–42.9
	Ср	9.43 ± 2.45	12.00 ± 2.42	10.25 ± 1.44	0.71 ± 0.11	232 ± 35	6.44 ± 0.79	535 ± 150	55.9 ± 22.1	0.32 ± 0.04	20.5 ± 5.7
2019 янв.–апрель	СрВ	8.40 ± 1.55	16.48 ± 4.58	12.78 ± 3.34	0.81 ± 0.25	274 ± 87	6.80 ± 1.35	664 ± 202	37.4 ± 10.1	0.32 ± 0.05	25.7 ± 7.9
	Диапазон	1.92–25.77	5.82–19.61	5.77–12.30	0.32–1.1	103–494	4.20–9.90	128–743	14.3–55	0.20–1.08	7.5–55.2
	Ср	7.56 ± 1.83	13.32 ± 1.28	10.51 ± 0.89	0.59 ± 0.09	290 ± 38	6.20 ± 0.52	348 ± 46	32.3 ± 4.9	0.48 ± 0.07	27.4 ± 5.1
	СрВ	13.50 ± 3.08	14.50 ± 4.03	10.17 ± 2.82	0.72 ± 0.20	320 ± 90	6.00 ± 1.56	479 ± 134	32.6 ± 9.1	0.45 ± 0.13	34.3 ± 9.5
	Диапазон	1.77–12.10	6.74–17.13	3.01–17.74	0.23–0.50	204–623	5.15–12.0	212–623	23.4–45.2	0.23–0.71	7.8–45.2
	Ср	5.15 ± 1.90	10.19 ± 1.93	9.73 ± 2.37	0.35 ± 0.04	238 ± 65	8.69 ± 1.37	353 ± 73	35.0 ± 3.8	0.45 ± 0.08	20.9 ± 6.8
	СрВ										
	Диапазон	3.74–30.20	15.25–29.65	0.7–12.15	0.03–0.64	97–939	4.0–7.70	121–1200	18.0–52	0.14–0.77	7.4–47.5
2015	Ср	10.59 ± 2.33	22.40 ± 1.74	6.42 ± 1.16	0.43 ± 0.05	327 ± 71	5.63 ± 0.35	460 ± 93	28.9 ± 3.30	0.38 ± 0.07	27.5 ± 5.1
	СрВ	12.10 ± 4.06	22.23 ± 7.84	5.34 ± 1.77	0.70 ± 0.13	402 ± 135	5.28 ± 1.75	510 ± 171	31.4 ± 10.5	0.30 ± 0.10	26.2 ± 8.7
2016	Диапазон	3.86–64.56	11.05–25.62	2.46–11.18	0.10–1.84	79–697	1.4–12.0	163–1397	7.2–227	0.05–0.64	2.4–68.9
	Ср	11.15 ± 5.09	16.41 ± 1.30	6.68 ± 0.83	0.58 ± 0.14	352 ± 58	4.82 ± 0.71	396 ± 101	60.3 ± 18.6	0.26 ± 0.05	22.6 ± 5.6
2017	СрВ	21.86 ± 6.15	18.07 ± 5.03	5.36 ± 1.49	0.96 ± 0.27	275 ± 75	4.25 ± 1.18	771 ± 217	61.8 ± 17.2	0.20 ± 0.05	34.0 ± 9.5
	Диапазон	3.37–16.92	5.58–23.45	2.75–12.55	0.10–1.13	179–484	2.30–7.90	80–947	18.5–105	0.14–0.48	5.7–35.6
2018	Ср	8.40 ± 1.55	15.67 ± 2.03	7.75 ± 1.02	0.57 ± 0.10	303 ± 24	6.77 ± 0.53	469 ± 81	53.5 ± 9.5	0.28 ± 0.03	17.1 ± 3.5
	СрВ	10.490 ± 2.24	19.23 ± 5.34	15.75 ± 4.76	0.75 ± 0.22	353 ± 73	5.92 ± 1.18	460 ± 140	39.6 ± 9.6	0.31 ± 0.05	16.7 ± 5.1
2019 янв.–апрель	Диапазон	2.88–13.08	5.91–20.63	4.05–13.42	0.29–0.72	135–525	4.20–8.00	178–490	10.5–87	0.15–1.15	9.1–85.1
	Ср	7.43 ± 0.80	13.18 ± 1.40	7.89 ± 0.89	0.43 ± 0.03	346 ± 37	6.00 ± 0.33	361 ± 34	41.9 ± 6.5	0.43 ± 0.09	26.3 ± 6.9
	СрВ	7.53 ± 2.09	14.72 ± 4.09	9.26 ± 2.58	0.48 ± 0.13	336 ± 90	5.78 ± 1.49	306 ± 85	35.9 ± 9.9	0.41 ± 0.11	22.9 ± 6.4
	Диапазон	3.36–9.77	7.69–16.60	4.00–9.82	0.33–0.40	267–524	5.93–8.60	235–581	23.4–45.2	0.23–0.71	7.8–45.2
	Ср	5.20 ± 1.18	10.64 ± 1.62	8.05 ± 1.13	0.37 ± 0.01	383 ± 49	7.37 ± 0.44	421 ± 70	77.4 ± 17.1	0.25 ± 0.03	12.0 ± 1.0
	СрВ										
За 4 года	Ср	9.11 ± 2.60	16.10 ± 4.75	8.85 ± 1.20	0.56 ± 0.11	320 ± 52	5.88 ± 0.54	410 ± 88	45.0 ± 9.80	0.34 ± 0.07	22.8 ± 5.0
	СрВ	12.16	17.33	9.84	0.75	340	5.80	510	40.9	0.33	25.1

Примечание. При подсчете среднегодовых значений за весь 2015 г. были приняты концентрации взвеси и элементов в январе, феврале, марте и апреле как средние за все последующие годы в эти месяцы.

**Таблица 3.** Сравнение средневзвешенных концентраций растворенных и взвешенных элементов в воде Северной Двины по данным настоящей работы с результатами других авторов

Ссылка	Время отбора проб	Метод получения взвеси	РОУ, мг/л	ВОУ, %	ВОУ, мг/л	Fe <sub>p</sub> , мкг/л	Fe, %	Fe, мкг/л	Mn <sub>p</sub> , мкг/л	Mn, %	Mn, мкг/л
Данная работа [10]	Май 2015–май 2019	Фильтрация	17.7	9.84	0.75	340	5.80	510	40.9	0.33	25.1
	2 июня 1969	Фильтрация	–	–	–	–	4.90	–	–	0.094	–
		Отстой	–	–	–	–	3.0	–	–	0.048	–
	[15]	Все сезоны 1980–1987	Фильтрация	20.1	23.3	3.2	–	–	–	–	–
	[12]	–	Фильтрация	11.6	6.4	2.6	–	–	–	–	–
	[8]	Май 2004	Отстой	–	2.3	–	–	4.24	–	–	–
	[13]	–	Отстой	–	–	–	–	5.17	–	–	0.17
	[14]	Весна–лето 1997, 2004–2006	–	–	2.70 (весна)	–	–	4.75	–	–	0.154
			Отстой	–	4.81 (осень)	–	–	3.24	–	–	0.344
	[3]	Все сезоны 2000–2009	Фильтрация	–	–	–	298	4.55	–	29	0.20
	[24]	Окт. 2013–июнь 2016	Фильтрация	12.43	–	–	–	–	–	–	–
	[17]	Все сезоны 2014–2016	Фильтрация	11.35	–	–	252	–	–	39	–

**Сезонные вариации концентрации элементов.** Ежемесячно отобранные пробы воды и взвеси в течение 4-х лет дают хорошую возможность понять, как концентрации (и потоки) элементов меняются от сезона к сезону.

Авторы работы [28] назвали по крайней мере три причины, почему важны данные о сезонных вариациях. Во-первых, что очевидно, оценить адекватно ежегодные выносы реккой в море элементов/компонентов можно только при наличии такой информации. Во-вторых, изменения в сезонном поведении концентраций и стоков в крупных реках во времени могут быть чувствительным индикатором масштабных климатических изменений. И, в третьих, значимость речных стоков для биогеохимии приемных эстуариев и прибрежных экосистем сильно зависит от их временных трендов.

Очевидно, именно в период весеннего половодья ожидаются самые высокие сезонные потоки элементов, поскольку за три месяца (апрель–май–июнь) река выносит до 50–60% воды и до 70–80% твердого материала.

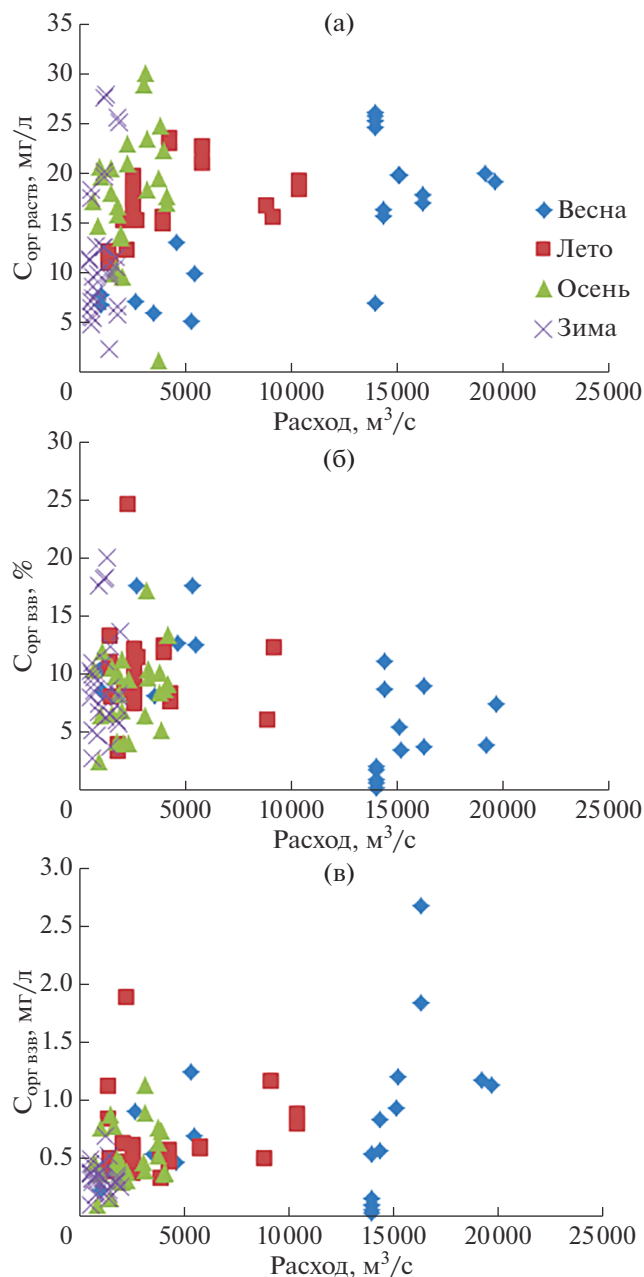
**Растворенный и взвешенный органический углерод (РОУ и ВОУ).** Сезонные вариации РОУ показаны на рис. 4а. С ростом водного стока от 3500–5000 м<sup>3</sup>/с в начале весны до максимальных 15000–20000 м<sup>3</sup>/с на пике весеннего половодья наблюдается очевидное увеличение концентраций РОУ с 5–10 до 20 мг/л и выше. Аналогичную картину регистрировали и в [22].

Однако заметно различаются концентрации РОУ зимой, летом и осенью в разные годы. Если в 2017 и 2018 гг. в зимний период были зафиксированы самые низкие концентрации – 5–10 мг/л, то в 2016 г. концентрации достигали 25 мг/л и выше. В летний период концентрации были на сред-

нем уровне (около 15 мг/л в 2016 и 2018 гг.), но в 2017 г. они доходили 23 мг/л. В осенний период концентрации РОУ были такими же, как и летом (2017 г.), либо несколько выше. Подобное поведение РОУ наблюдали и в [22].

В [37] было установлено, что сезонные вариации РОУ, а также многих микроэлементов, во многом связаны с коллоидной фракцией в составе их общей растворенной формы. Концентрации РОУ, по данным [37], в летний период были ниже на 30% по сравнению с периодом весеннего половодья в результате систематического снижения доли коллоидной фракции (с 70–80% на пике весеннего половодья до 20–40% в летний и зимний периоды межени). При этом весной доля крупных коллоидов (10 kDa–0.22 мкм) была выше, чем летом и зимой. Причину авторы цитируемой работы видят в присутствии двух пулов органического вещества в речной воде: аллохтонной субстанции с доминированием крупных коллоидов, образующихся при выщелачивании (lixiviation) из верхних горизонтов почв, и автохтонной с коллоидами малого молекулярного размера (1 kDa–10 kDa), возможно связанной с бактериальными и фитопланктонными выделениями. Аллохтонный пул сильно возрастает весной, автохтонный зависит от сезонных изменений среды.

Установлено, что основным источником РОУ в речных водах является приток терригенной растворенной органики с подземными водами в периоды низкого стока речных вод [29, 37]. Исследования состава РОУ в воде Северной Двины путем использования биомаркеров, оптических параметров и масс-спектрометрических измерений высокого разрешения, а также C/N отношения показали [29], что терригенный приток РОУ наиболее активен весной. Сильные дожди в кон-



**Рис. 4** (а, б, в). Зависимость концентраций растворенного органического углерода (РОУ) от ежедневного расхода воды в разные сезоны года (а); то же для содержаний взвешенного углерода (ВОУ) (%) (б); то же для концентраций ВОУ (мг/л) (в).

це лета и осенью 2013 и 2015 гг. способствовали смыву свежей органики растительного происхождения, что привело к увеличению стока аллохтонного РОУ в эти периоды. По этой же причине высокие потоки РОУ мы наблюдали в 2017 г. и, в меньшей степени, в 2018 г. в эти же сезоны.

Замерзание широко распространенных в водосборе Северной Двины болот вызывает перетекание богатых органикой поровых вод из почв в

речные воды, поставляя аллохтонный РОУ. В результате зимой концентрация РОУ может оставаться довольно высокой, поскольку подо льдом водный сток низкий и для повышения концентраций РОУ достаточно притока поровых вод. Именно болота являются основным источником поставки аллохтонной органики, присутствующей в речных водах в течение всего года [29, 37].

Еще одно отличие Северной Двины от других рек Арктики связано с низкой биодоступностью РОУ при переносе его рекой в океан. Уровень биодegradации РОУ весной в Северной Двине и ее эстуарии пренебрежимо мал по сравнению с летом и много ниже, чем, например, в Оби, также дренирующей огромные по площади таежные и болотные регионы [22, 40]. В результате потери РОУ в основном русле Северной Двины за счет био- и фотодegradации гораздо ниже, чем в арктических реках с близким объемом водного стока.

Удельный сток РОУ Северной Двины составляет 5.24 [37],  $4.2 \pm 0.8$  [22] и  $5.2 \pm 1.0$  т/км<sup>2</sup>/год (по нашей оценке), что является самым высоким значением среди всех арктических рек.

В отличие от растворенного органического углерода его взвешенная форма (ВОУ) изучена значительно слабее. В упоминавшейся во введении программе, составной частью которой является данная работа, взвешенной форме  $C_{\text{орг}}$ , как и многим макро- и микроэлементам, уделяется такое же большое внимание, как и растворенным формам.

На рис. 4б, в показаны сезонные вариации в зависимости от расхода воды ВОУ, выраженные как в % на сухую взвесь, так и в мг/л. На пике весеннего половодья содержания во взвеси  $C_{\text{орг}}$  довольно низкие — в 2015 г. в мае 0.1–3.0%, в 2016 г. — 3–5%, в 2017 г. — около 4%, в 2018 г. — заметно выше — 8–11%. При высокой мутности концентрации ВОУ остаются на низком или среднем уровне: в 2015 г. — <0.1–0.6 мг/л, в другие годы выше — 0.5–1.7 мг/л. Величина отношения Si/Al в этих пробах взвеси в целом колеблется в диапазоне 1.9–3.5, что свидетельствует о преобладании литогенного материала за счет активной эрозии горных пород бассейна водосбора. В конце лета—начале осени это отношение возрастает до 3.7–4.9, что указывает на изменение состава взвеси в сторону увеличения биогенных компонентов за счет активизации биогеохимических процессов в речной воде.

Летом и осенью содержания ВОУ находились на среднем уровне — в диапазоне от 4 до 12%, концентрации колебались в диапазоне 0.3–1.2 мг/л. В зимний период подо льдом содержания ВОУ также оставались на среднем уровне, но при низкой мутности вод концентрации обычно не превышали 0.1–0.5 мг/л. Зимой 2016 г. взвесь оказалась довольно богата органикой — до 15–20%



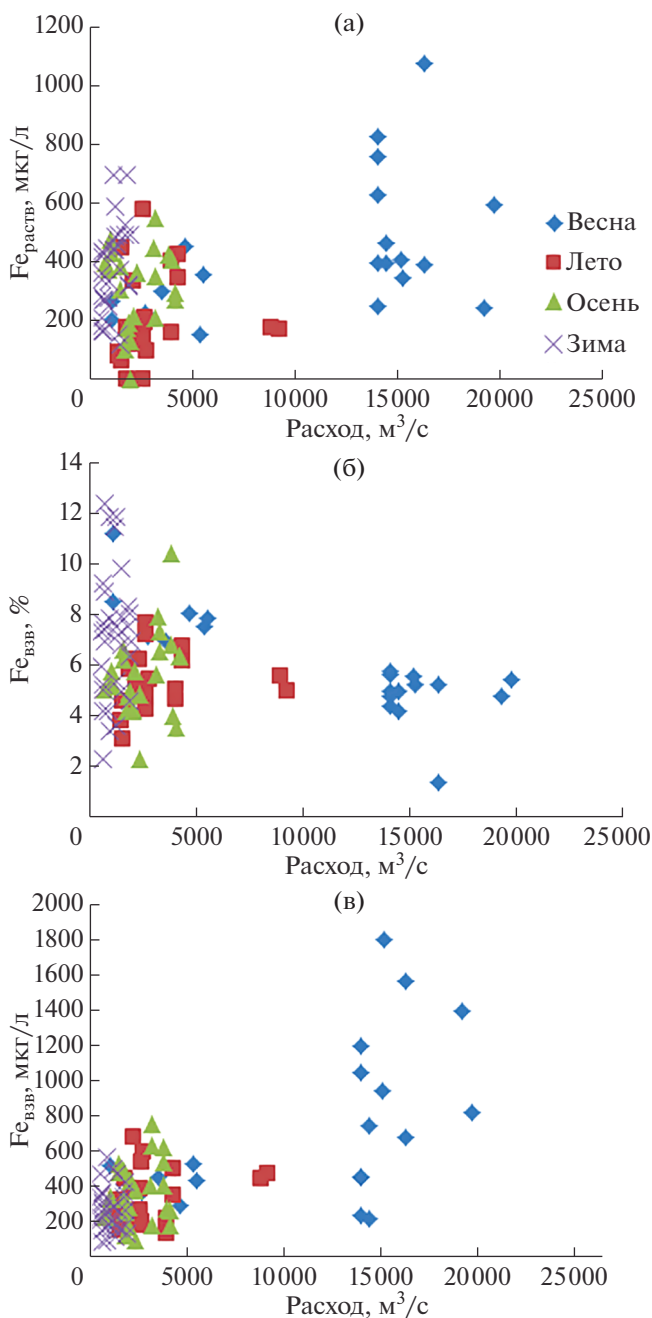
ВОУ, хотя на концентрации  $C_{орг}$  во взвеси это заметно не отразилось (рис. 4в).

**Растворенное и взвешенное железо.** Концентрации  $Fe_{раств}$  в воде Северной Двины в течение 4-х лет исследований колебались в пределах от первых единиц до 1047 мкг/л, составляя в среднем 340 мкг/л (табл. 2, 3). Вариации концентраций  $Fe_{раств}$  в разные сезоны 2015–2019 гг. показаны на рис. 5а. Выделяются сравнительно близкие концентрации в летний и осенний сезоны, несколько повышены они зимой и в период весеннего половодья.  $Fe_{раств}$ , как и РОУ, является важнейшим носителем коллоидов (их пропорция в растворенном железе в воде Северной Двины в мае 2007 г. составляла около 90%) [37]).

Доля коллоидов в другие сезоны снижается до 75–85%, но остается высокой в течение всего года. Взаимосвязь  $Fe_{раств}$  и РОУ демонстрируется на рис. 6. Несмотря на значительный разброс точек, вполне очевидно тесное взаимодействие между ними с образованием железо-органических коллоидов. Это подтверждают и тесные корреляционные связи РОУ и  $Fe_{раств}$ . Весной и зимой коэффициент корреляции составляет 0.63–0.66, снижаясь летом до 0.29 (среднегодовое значение +0.45).

В работе [22] отмечается значительное повышение концентрации  $Fe_{раств}$  зимой и понижение летом на общем тренде взаимосвязи  $Fe_{раств}$  и РОУ. Те же тенденции проявляются и на рис. 6. Повышенные концентрации  $Fe_{раств}$  зимой подо льдом связаны с усилением питания подземными водами, обогащенными двухвалентным железом.

Зависимость концентраций  $Fe_{взв}$  (в мкг/л) от расхода воды представлена на рис. 5в. Концентрации в период весеннего половодья во все годы оказываются выше, чем в остальные периоды года в 2–3 раза (кроме 2018 г.). Это и не удивительно, поскольку в таких единицах измерения концентрация любого элемента в первую очередь зависит от концентрации взвеси, а последняя весной всегда значительно выше, чем в другие сезоны (рис. 3). Весной содержания  $Fe_{взв}$  (в %) (рис. 5б) находятся на минимальном уровне в течение всего года, либо на одном уровне с летом и осенью. Коэффициент корреляции между  $Fe_{взв}$  и ВОУ в целом для 4 лет измерений составил +0.40 (отдельно по сезонам – весна +0.54, лето +0.04, осень +0.31 и зима +0.58), т.е. между ними существует вполне определенная взаимосвязь (кроме лета). В то же время между  $Fe_{взв}$  и  $Al_{взв}$ , который является четким индикатором литогенного материала, коэффициент корреляции по всем пробам равен –0.37 (по сезонам соответственно, весна –0.63, лето +0.22, осень –0.05 и зима –0.54), т.е. опять (за исключением лета) можно отметить противоположные тренды у двух металлов. Иными словами, подтверждается вывод, сделанный



**Рис. 5** (а, б, в). Зависимость концентраций растворенного железа ( $Fe_{раств}$ ) от ежедневного расхода воды в разные сезоны года (а); то же для содержаний взвешенного железа ( $Fe_{взв}$ ) (%) (б); то же для концентраций  $Fe_{взв}$  (мкг/л) (в).

ранее о различиях в химическом составе взвеси весной и летом–осенью [4, 18].

Напомним, что в августе 2004 г. доля  $Fe_{взв}$ , связанная с органикой, составляла 21.4% от общего содержания, тогда как в мае того же года всего 16.7% [4]. Кроме того, в августе резко возросло содержание формы, связанной с аморфными гид-

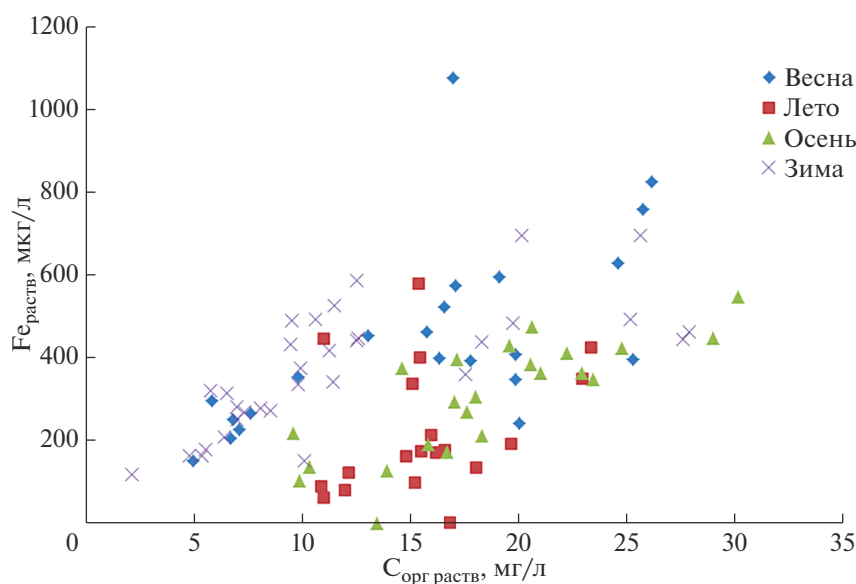


Рис. 6. Взаимосвязи между Fe раств. и РОУ в разные сезоны года.

роокислами, — до 46.6% при 11.7% в мае. Эти данные указывают на то, что значительно возросла геохимическая подвижность железа в период летне-осенней межени. По-видимому, именно за счет этих подвижных форм содержание  $Fe_{взв}$  повысилось после весеннего половодья, что можно видеть на рис. 5б, в. Довольно высокое содержание  $Fe_{взв}$  (до 10% и выше) зимой в определенной мере можно связывать с очень низкой концентрацией взвеси и преобладанием в ней тонких пелитовых частиц.

**Растворенный и взвешенный марганец.** Концентрации  $Mn_{раств}$  в воде Северной Двины колеблются в диапазоне от 3.9 до 227 мкг/л, в среднем — 40.9 мкг/л. Наиболее высокие концентрации встречаются в периоды весеннего половодья и, в ряде случаев, зимой (рис. 7а). Как и в случае с  $Fe_{раств}$ , поведение  $Mn_{раств}$  в значительной степени зависит от его коллоидной фракции. В весенний период на ее долю приходится 50–80% от общей растворенной формы [37]. Авторами этой работы установлено, что доля коллоидной фракции постепенно возрастает с ростом концентрации  $Mn_{раств}$ , что отражает рост вклада комплексов с органикой. Марганец относится к числу металлов, существенных для функционирования биоты. По этой причине концентрация  $Mn_{раств}$  летом и осенью снижается до низких значений и доля коллоидной фракции падает до 10–40%.

Связь  $Mn_{раств}$  с РОУ либо отсутствует (осенью), либо отрицательная (коэффициент вариации за 4 года составляет  $-0.25$ ).

Вариации взвешенного марганца демонстрируются на рис. 7б, в. Содержания  $Mn_{взв}$  довольно четко разбиваются по сезонам: самые низкие вес-

ной и зимой, более высокие осенью и особенно летом. Такой же вывод сделан в [37], где отмечено обогащение взвеси этим металлом на 55–60% по отношению к майской взвеси. Повышение содержания  $Mn_{взв}$  в августе происходит благодаря биологическому переводу  $Mn_{раств}$  во взвешенную форму. Распределение  $Mn_{взв}$  (в мкг/л) по сезонам также разбивается на группы: низким содержаниям и низкой концентрации взвеси соответствуют низкие концентрации  $Mn_{взв}$  зимой. Весной, благодаря высокой мутности, концентрации  $Mn_{взв}$ , несмотря на низкие содержания, оказываются высокими, хотя и с большим разбросом, тогда как летние и осенние пробы занимают промежуточное положение (рис. 7в).

**Сезонные и межгодовые вариации стоков элементов.** В данном разделе рассмотрим сезонные и годовые вариации стоков растворенных и взвешенных элементов в Северной Двине и сравним их с оценками других авторов (табл. 4, 5). В табл. 4 стоки элементов во взвешенной форме представлены в двух вариантах подсчета — по содержаниям элемента во взвеси и твердому стоку и по концентрациям элемента во взвеси и водному стоку (в скобках). При этом почти всегда первые оценки оказываются выше, иногда значительно, при использовании первого подхода.

В большинстве публикаций, посвященных рассмотрению ВОУ в реках Арктики [14, 30, 32, 33, 37, 39], оценки годовых стоков выполнялись с применением данных по водному стоку и концентрациям  $C_{орг}$  во взвеси (в мг/л). Только в работе [34] сток ВОУ рекой Маккензи был оценен с использованием данных по твердому стоку и содержаниям  $C_{орг}$  во взвеси. Выполненные впослед-

ствии исследования на этой реке в рамках проекта Arctic-GRO [35] с применением обычно применяемого подхода получили результат, который оказался в 3 раза ниже предыдущего. По этой причине мы приводим здесь обе оценки (табл. 4).

Сток РОУ Северной Двиной в Белое море за период с 2015 до начала 2019 г. составляет, по нашим данным, в среднем  $1.86 \times 10^6$  т/год. Колебания от года к году довольно значительны – от  $1.6 \times 10^6$  т/год в 2018 г. до  $2.27 \times 10^6$  т/год в 2017 г. Более ранние оценки были сравнительно низкие –  $1.25 \times 10^6$  т/год [18], более поздние оказались в диапазоне  $1.5 \times 10^6$ – $2.3 \times 10^6$  т/год (табл. 5). Наша оценка близка к представленным в последних работах [22, 37].

Изменения стоков РОУ по сезонам показано в табл. 6. Более 50% стока выносятся весной во все годы. В то же время объемы стоков в зимний и летне-осенний сезоны заметно меняются год от года, но в среднем они сопоставимы. Зимой 2017 и 2018 гг. отмечаются самые низкие стоки РОУ – всего 9–13% годовых. Именно в эти годы были зафиксированы самые низкие концентрации РОУ в зимний период. Сравнить нашу оценку стока с оценками других авторов затруднительно, поскольку можно указать только две работы, где есть таковые [1, 16] (табл. 5). К сожалению, в работах [22, 37] таких оценок не оказалось. В работах В.Е. Артемьева и Е.А. Романкевича стоки ВОУ оказались выше наших –  $(0.28$ – $0.35) \times 10^6$  т/год. Это связано, по-видимому, с более высокими средними концентрациями ВОУ, по данным этих исследователей, –  $(2.6$ – $3.2)$  мг/л.

Таким образом, средние за 2015–2018 гг. стоки РОУ и ВОУ дают общий сток  $S_{орг} 2 \times 10^6$  т/год. При этом подавляющая часть стока приходится на растворенную форму – 93.9% от суммы РОУ + ВОУ. Это означает, что сезонные колебания стока ВОУ не оказывают заметного влияния на вариации потоков общего углерода в течение года. Отношение РОУ/(РОУ + ВОУ) не остается, тем не менее, постоянным в течение года. Результаты показывают, что величина отношения достигает минимума в периоды весеннего половодья (до 80–90%), несмотря на довольно высокие концентрации РОУ в этот период. Но за счет резкого увеличения концентрации взвешенного вещества даже при относительно низких содержаниях  $S_{орг}$  во взвеси вклад ВОУ становится заметным. В то же время в конце осени и зимой доля РОУ в сумме двух форм органического углерода приближается почти к 100% как результат самых низких в году концентраций ВОУ.

Вынос растворенного железа за год составляет в среднем за 4 года  $3.55 \times 10^4$  т/год (табл. 4). Межгодовые вариации стока  $Fe_{раств}$  немного ниже вариаций стока РОУ – от  $3.1 \times 10^4$  т/год в 2016 г. до

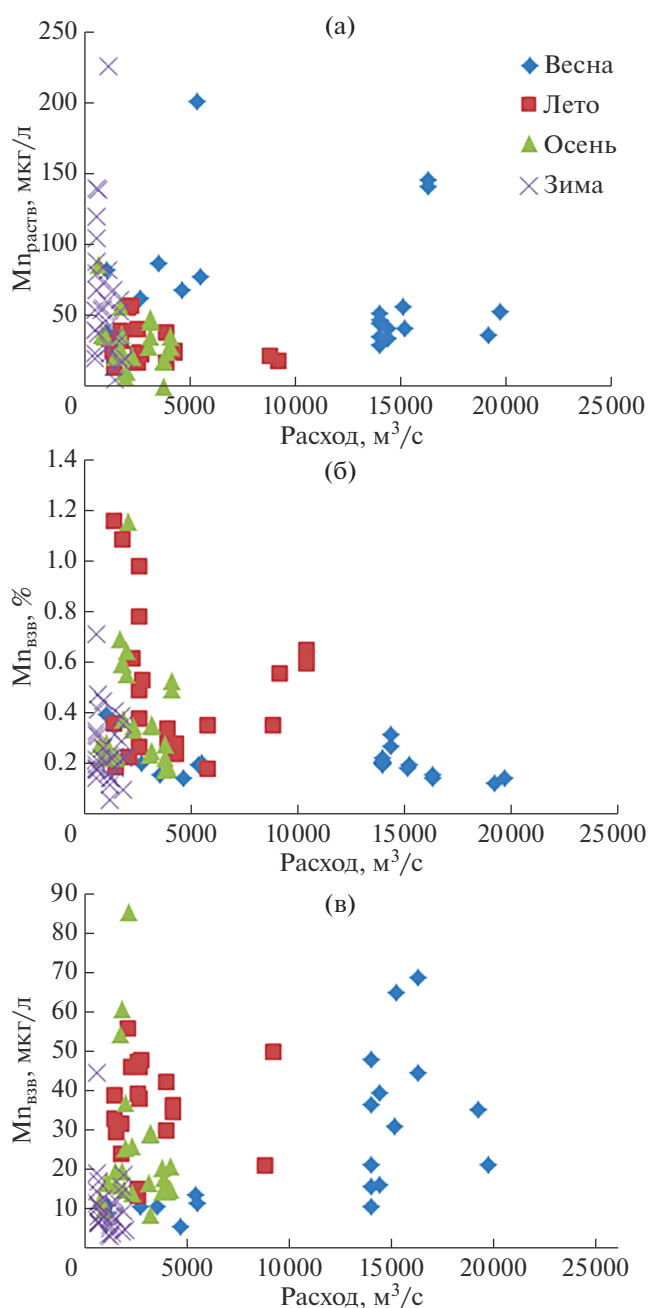


Рис. 7 (а, б, в). Зависимость концентраций растворенного марганца ( $Mn_{раств}$ ) от ежедневного расхода воды в разные сезоны года (а); то же для содержаний взвешенного марганца ( $Mn_{взв}$ ) (%) (б); то же для концентраций  $Mn_{взв}$  (мкг/л) (в).

$4.0 \times 10^4$  т/год в 2017 г., т.е. около 10–12% по отношению к среднему. Наши оценки занимают промежуточное положение между результатами других авторов ( $2.7 \times 10^4$ – $5.46 \times 10^4$  т/год) [22, 37].

Изменения стоков  $Fe_{раств}$  и  $Fe_{взв}$  в разные сезоны показаны в табл. 6. Около 60% годового стока  $Fe_{раств}$  выносятся в среднем за год весной. Стоки в

**Таблица 4.** Годовые валовые стоки растворенных и взвешенных элементов с водами Северной Двины в 2015–2018 гг.

Год	Твердый сток 10 <sup>6</sup> т/г	РОУ, 10 <sup>6</sup> т/г	ВОУ, 10 <sup>6</sup> т/г	РОУ + ВОУ, 10 <sup>6</sup> т/г	Fe <sub>р</sub> , 10 <sup>5</sup> т/г	Fe <sub>взв</sub> , 10 <sup>5</sup> т/г	Fe <sub>р</sub> + Fe <sub>взв</sub> , 10 <sup>5</sup> т/г	Mn <sub>р</sub> , 10 <sup>4</sup> т/г	Mn <sub>взв</sub> , 10 <sup>4</sup> т/г	Mn <sub>р</sub> + Mn <sub>взв</sub> , 10 <sup>4</sup> т/г
2015	0.944	1.844	0.071 <sup>(1)</sup> (0.043)	1.96 <sup>(1)</sup> (1.89)	0.355	0.523 (0.411)	0.88 (0.77)	0.297	0.324 (0.273)	0.62 (0.57)
2016	1.568	1.703	0.113 (0.082)	1.82 (1.79)	0.310	0.742 (0.582)	1.05 (0.89)	0.555	0.387 (0.232)	0.94 (0.79)
2017	2.151	2.269	0.310 (0.161)	2.58 (2.43)	0.398	1.350 (1.254)	1.75 (1.65)	0.490	0.676 (0.506)	1.17 (1.00)
2018	2.583	1.604	0.253 (0.147)	1.86 (1.75)	0.360	1.527 (0.964)	1.89 (1.32)	0.376	1.125 (0.700)	1.50 (1.08)
Среднее за 4 года	1.574	1.855	0.187 (0.108)	2.04 (1.96)	0.356	1.036 (0.803)	1.39 (1.19)	0.430	0.630 (0.430)	1.06 (0.86)

Примечание. <sup>(1)</sup> – в первой строке – оценки стока, выполненные по данным о содержании элементов во взвеси (в %) и твердому стоку, во второй – по концентрациям во взвеси (мкг/л) и водному стоку (табл. 1).

**Таблица 5.** Сравнение стоков растворенных и взвешенных элементов в воде Северной Двины по данным настоящей работы с результатами других авторов

Ссылка	РОУ, 10 <sup>6</sup> т/г	ВОУ, 10 <sup>6</sup> т/г	Fe <sub>раств</sub> , 10 <sup>5</sup> т/г	Fe <sub>взв</sub> , 10 <sup>5</sup> т/г	Mn <sub>раств</sub> , 10 <sup>4</sup> т/г	Mn <sub>взв</sub> , 10 <sup>4</sup> т/г
Данная работа	1.86	0.19 <sup>(1)</sup> (0.11) <sup>(1)</sup>	0.356	1.036 (0.80)	0.43	0.63 (0.43)
[1]	2.22	0.35				
[12]	1.25	0.28				
[32]	1.87		0.546		0.78	
[3]			0.532	0.37	0.77	0.165
[17]	1.498		0.273			

Примечание. <sup>(1)</sup> – см. примечание в табл. 4.

зимний и летне-осенний сезоны вполне сопоставимы, хотя, как и в случае с РОУ, выделяется 2017 г. высоким стоком летом–осенью (36%) и низким зимой (10%). Стоки Fe<sub>взв</sub> равны 1.04 ×

× 10<sup>4</sup> (в первом варианте подсчета) и 0.80 × 10<sup>4</sup> т/год (во втором) (табл. 4). Сравнить эти величины с данными других авторов нет возможности ввиду отсутствия таковых. Годовой сток общего железа (Fe<sub>раств</sub> + Fe<sub>взв</sub>) находится в пределах (1.2–1.4) × 10<sup>5</sup> т/год. Доля растворенного железа (25–30%) от суммы намного выше, чем в глобальном речном стоке (<1%) [2]. Причины резкого возрастания роли растворенного железа в стоке Северной Двины, как и для многих других элементов, заключаются, во-первых, в высокой концентрации растворенной органики и важной роли коллоидов и, во-вторых, в низкой концентрации взвеси (около 10 мг/л в воде Северной Двины против более 500 мг/л в глобальном речном стоке). Эти особенности Северной Двины отмечались неоднократно и ранее [3, 22, 37].

Соотношение между потоками растворенного и взвешенного железа сильно зависит от сезона, поскольку в течение года концентрации обеих форм нередко находятся в противофазе. В целом доля Fe<sub>раств</sub> достигает максимума в зимний период (до 60% и даже 80%) и падает до минимума в период весеннего половодья (до 10–30%) при среднегодовом значении, как уже отмечалось, около 30%.

**Таблица 6.** Сезонные и межгодовые вариации стоков растворенных и взвешенных элементов (в % от годового стока)

Элемент	Сезон	2016	2017	2018	Среднее
РОУ	Зима	32	9	13	18
	Весна	57	54	62	57
	Лето–осень	11	37	25	25
Fe <sub>раств</sub>	Зима	19	10	19	16
	Весна	67	54	67	63
	Лето–осень	13	36	13	21
Fe <sub>взв</sub>	Зима	14	8	20	14
	Весна	78	61	54	66
	Лето–осень	8	31	26	20
Mn <sub>раств</sub>	Зима	16	19	17	17
	Весна	78	61	59	66
	Лето–осень	6	20	24	17
Mn <sub>взв</sub>	Зима	14	8	9	9
	Весна	60	49	51	53
	Лето–осень	31	43	40	38

Сток растворенного марганца составляет в среднем  $0.43 \times 10^4$  т/год (табл. 4). Это ниже, чем в [37], но несколько выше по сравнению с данными высокоразрешающего пробоотбора —  $0.355 \times 10^4$  т/год [22]. Отметим, что различия стоков  $Mn_{\text{раств}}$  за 4 года наших исследований — от  $0.30 \times 10^4$  до  $0.55 \times 10^4$  т/год — превышают разницу между средними стоками за 2012–2014 гг. [22] и за 2015–2018 гг.

Стоки растворенного марганца, как и в случае РОУ и  $Fe_{\text{раств}}$ , максимальны в период весеннего половодья. Несмотря на высокие концентрации марганца летом и осенью, снижение водного стока в эти сезоны нивелирует их влияние, поэтому зимние и летне-осенние стоки оказываются одного порядка.

Годовой сток марганца во взвеси оценивается величиной  $0.63 \times 10^4$  (по первому варианту подсчета) и  $0.43 \times 10^4$  т/год (по второму) (табл. 4). Попытка сравнить эти величины с данными других авторов показывает, что сравнить мы можем только с нашей же более ранней оценкой —  $0.165 \times 10^4$  т/год [3]. Вариации стока  $Mn_{\text{взв}}$  в течение года несколько отличаются от вариаций стока  $Mn_{\text{раств}}$ , в первую очередь между зимним и летне-осенними сезонами. Зимой потоки марганца взвешенного были во все годы ниже, чем летом — осенью, в 2017 и 2018 гг. — в 4 раза и более.

Общий сток марганца составляет  $(0.86–1.06) \times 10^4$  т/год, из которых на взвешенную форму приходится 40–50%. Доля растворенного марганца оказывается самой высокой весной 2016 и 2017 гг. (70–90%), а самой низкой в 2018 г. (40–80%). Подчеркнем, что именно в 2018 г. твердый сток был самым высоким за 4 года —  $2.58 \times 10^6$  т/год (табл. 4). Отношение  $Mn_{\text{раств}}/(Mn_{\text{раств}} + Mn_{\text{взв}})$  меняется в течение года больше, чем такие же отношения для  $C_{\text{орг}}$  и Fe. Наибольшей доли растворенный марганец достигает зимой (до 90%), когда при низком водном стоке наблюдались самые низкие в году концентрации взвешенного марганца (в мкг/л).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты систематических 4-х летних исследований (2015–2019 гг.) стока растворенных и взвешенных форм основных элементов-носителей многих микроэлементов, органического углерода, железа и марганца крупнейшей реки европейской части Арктики Северной Двины. Важной особенностью выполненного исследования является круглогодичный ежемесячный отбор проб воды в двух точках, что позволяет получить более ясное, чем ранее, представление как о сезонных вариациях концентраций и месячных и годовых стоков рассматриваемых

элементов, так и об их межгодовых изменениях. Месячные и годовые стоки речной воды были подсчитаны на основе данных Роскомгидромета о суточных стоках реки. Ежемесячные измерения концентраций элементов позволили рассчитать не только арифметические средние, но и более приближенные к реальности средне-взвешенные по водному стоку месячные и годовые величины.

Подробно рассмотрены сезонные вариации обеих форм элементов в речной воде на основе непрерывных 4-х летних измерений. Концентрации всех трех элементов в растворенной форме наиболее высоки, как правило в период весеннего половодья. В другие сезоны концентрации находятся обычно на среднем уровне. Следует отметить, что в разные годы при сохранении общих трендов нередко наблюдаются значительные отличия в поведении элементов в одни и те же сезоны. Сезонные колебания концентрации взвешенных форм элементов во многом зависят от концентраций самой взвеси.

Содержания ВОУ (в %) минимальны весной, когда преобладают литогенные составляющие взвеси и подавлены биогеохимические процессы, но они резко, почти на порядок, возрастают летом и осенью. Содержания во взвеси Fe и Mn изменяются в течение года подобным ВОУ образом, что подтверждается наличием положительных корреляционных связей металлов с взвешенной органикой.

На основе новых данных подсчитаны стоки элементов в растворенной и взвешенной формах. Годовые стоки РОУ,  $Fe_{\text{взв}}$  и  $Mn_{\text{взв}}$ , полученные при высокоразрешающем [22] и среднеразрешающем пробоотборе (данная статья), оказались хорошо сопоставимыми. Литературные данные по стокам взвешенных форм элементов практически отсутствуют (есть оценки стока ВОУ более чем 30-ти летней давности, по стоку взвешенных Fe и Mn имеются только наши оценки за период 2000–2009 гг.).

Соотношения стоков растворенных и взвешенных элементов в воде Северной Двины резко отличаются от таковых в глобальном речном стоке в сторону резкого увеличения доли растворенных форм. Причины кроются в особенностях водосборного бассейна реки (распространенность болот, с чем во многом связаны высокие концентрации в речной воде растворенной органики, важная роль коллоидной фракции, а также очень низкие по сравнению с глобальным уровнем концентрации взвеси).

В завершение необходимо подчеркнуть, что здесь представлены так называемые валовые стоки элементов, т.е. их годовые массы, транспортируемые рекой к границе река–море. Чтобы получить представление об объемах, поступающих в

открытую часть моря, необходимо учитывать процессы в переходной барьерной зоне река–море, т.е. в маргинальном фильтре реки.

**Благодарности.** Авторы признательны А.П. Лисицыну за ценные советы и поддержку и В.Б. Коробову за помощь в организации отбора проб.

**Источники финансирования.** Получение материала выполнено в рамках Государственного задания ИО РАН по теме № 0149-2019-0007. Обработка материала и интерпретация выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-17-00234.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Артемьев В.Е.* Геохимия органического вещества в системе река–море. М.: Наука, 1993. 204 с.
2. *Гордеев В.В.* Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 152 с.
3. *Гордеев В.В., Филиппов А.С., Кравчишина М.В. и др.* Особенности геохимии речного стока в Белое море // Система Белого моря, т. II. Водная толща и взаимодействующие с ней атмосфера, криосфера, речной сток и биосфера. М.: Научный Мир, 2012. С. 225–308.
4. *Гордеев В.В., Шевченко В.П.* Формы некоторых металлов во взвеси Северной Двины и их сезонные изменения // Океанология. 2012. Т. 32. № 2. С. 282–291.
5. *Иванов В.В., Брызгалов В.А.* Гидролого-гидрохимический режим водосбора Белого моря // Белое море и его водосбор под влиянием климатических и антропогенных факторов / Под ред. Филагова Н.Н., Тержевика А.Ю. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. С. 119–145.
6. *Кортаев В.Н.* Геоморфология речных дельт. М.: МГУ, 1991. 224 с.
7. *Коченкова А.И., Новигатский А.Н., Гордеев В.В. и др.* Особенности сезонного распределения взвеси и органического углерода по данным обсерватории “Маргинальный фильтр реки Северная Двина” // Океанол. исслед. 2018. Т. 46. № 2. С. 96–111.
8. *Кравчишина М.Д., Шевченко В.П., Филиппов А.С. и др.* Вещественный состав водной взвеси р. Северной Двины (Белое море) в период весеннего половодья // Океанология. 2010. Т. 50. № 3. С. 396–416.
9. *Лещев А.В., Хоменко Г.Д., Коробов В.Б. и др.* Экспедиционные работы в устьевой области реки Северной Двины в марте 2014 г. // Океанология. 2015. Т. 55. № 2. С. 348–350.
10. *Лещев А.В., Мискевич И.В., Коробов В.Б. и др.* Пространственные особенности приливной изменчивости гидролого-гидрохимических характеристик устьевой области реки Северная Двина в зимнюю межень // Океанология. 2017. Т. 57. № 2. С. 303–310.
11. *Лисицын А.П., Шевченко В.П., Буренков В.И. и др.* Взвесь и гидрооптика Белого моря – новые закономерности количественного распределения и гранулометрии // Актуальные проблемы океанологии / Под ред. Лаверова Н.П. М.: Наука, 2003. С. 556–607.
12. *Михайлов В.Н.* Устья российских рек и прилегающих стран: прошлое, настоящее и будущее. М.: ГЕОС, 1997. 413 с.
13. *Морозов Н.П., Батурич Г.Н., Гордеев В.В., Гурвич Е.Г.* О составе взвеси и осадков в устьевых районах Северной Двины, Мезени, Печоры и Оби // Гидрохимические материалы. 1974. Т. 60. С. 60–73.
14. *Никаноров А.М., Соколова Л.П., Решетняк О.С. и др.* Антропогенная нагрузка на устьевую область р. Северная Двина // Метеорол. гидрол. 2010. № 4. С. 75–85.
15. *Романкевич Е.А., Корнеева Г.А., Шевченко В.П. и др.* Взвешенное органическое вещество в Баренцевом море // Океанология. 2000. Т. 40. № 2. С. 208–216.
16. *Романкевич Е.А., Ветров А.А.* Цикл углерода в арктических морях России. М.: Наука, 2001. 301 с.
17. *Савенко В.С., Покровский О.С., Дюпре Б., Батурич Г.Н.* Химический состав взвешенного вещества крупных рек России и сопредельных стран // Докл. РАН. 2004. Т. 398. № 1. С. 97–101.
18. *Шевченко В.П., Покровский О.С., Филиппов А.С. и др.* Об элементном составе взвеси реки Северная Двина (Белое море) // Докл. РАН. 2010. Т. 430. № 5. С. 686–692.
19. *Шорина Н.В., Шевченко В.П., Воробьева Т.Я. и др.* Распределение форм железа в устьевой области р. Северной Двины и Двинского залива Белого моря // Вода: химия и экология. 2014. № 10. С. 32–37.
20. *Artemiev V.E., Romankevich E.A.* Seasonal variations in the transport of organic matter in the North Dvina estuary // Transport of Carbon and Minerals in Major World Rivers and Lakes / Degens E., Kempe S., Naidu A.S. (eds.). SCOPE/UNEP Sonderband Heft 66. Hamburg, 1988. P. 177–184.
21. *Bobrovitskaya N.N., Kokorev A.V., Lemeshko N.A.* Regional patterns in recent trends in sediment yields of Eurasian and Siberian rivers // Global Planet. Change. 2003. V. 39. P. 127–146.
22. *Chupakov A.V., Pokrovsky O.S., Moreva O.Y et al.* High resolution multi-annual riverine fluxes of organic carbon, nutrients and trace elements from the largest European Arctic river, Severnaya Dvina // Chem. Geol. 2020. V. 538. Article 119491.
23. *Fedorov Yu.A., Ovsepyan A.E., Korobov V.B.* Peculiarities of mercury distribution, migration and transformation in the estuarine area of the Northern Dvina River, Russian // Meteorol. Hydrol. 2010. V. 35. No. 4. P. 289–294.
24. *Gordeev V.V., Kravchishina M.D.* River flux of dissolved organic carbon (DOC) and particulate organic carbon (POC) to the Arctic Ocean: what are the consequences of the global changes? // Influence of Climate Change on the Changing Arctic and Sub-Arctic Conditions. Nihoul J.C.J., Kostianoy A.G. (eds.). Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2009. P. 139–154.
25. *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 1 / Lisitsyn A.P., Gordeev V.V. (eds.). Switzerland AG: Springer Nature, 2018. P. 47–81.
26. *Hobbie J.E., Peterson B.J., Better N. et al.* Impact of global change on the biogeochemistry and ecology of an Arctic freshwater system // Polar Res. 1999. V. 18. No. 2. P. 207–214.

27. *Holmes R.M., Peterson B.J., Gordeev V.V. et al.* Flux of nutrients from Russian rivers to the Arctic Ocean: can we establish a baseline against which to judge future changes? // *Water Res.* 2000. V. 36. № 8. P. 2309–2320.
28. *Holmes R.M., McClelland J.W., Peterson B.J. et al.* Seasonal and annual fluxes of nutrients and organic matter from large rivers to the Arctic Ocean and surrounding Seas // *Estuarine Coasts.* 2012. V. 35. P. 369–382.
29. *Johnston S.E., Shorina N., Bulygina K. et al.* Flux and seasonality of dissolved organic matter from the Northern Dvina (Severnaya Dvina) river, Russia // *Journal of Geophys. Research: Biogeosciences.* 2018. V. 123. P. 1041–1056.
30. *Kohler H., Meon B., Gordeev V. et al.* Dissolved organic matter (DOM) in the rivers Ob' and Yenisey and in the adjacent Kara Sea // *Siberian River Run-off in the Kara Sea: Characterisation, Quantification, Variability and Environmental Significance* / Stein R. et al. (eds.). New York et al.: Elsevier, 2003. P. 281–308.
31. *Krickov I.V., Lim A.G., Manasyrov R.M. et al.* Major and trace elements in suspended matter of western Siberian rivers: first assessment across permafrost zones and landscape parameters of watersheds // *Geochim. Gosmochim. Acta.* 2020. V. 269. P. 429–450.
32. *Lara R.J., Rachold V., Kattner G. et al.* Dissolved organic matter and nutrients in the Lena river, Siberian Arctic: characteristics and distribution // *Mar. Chem.* 1998. V. 59. P. 301–309.
33. *Lobbes J.M., Fitznar H.P., Kattner G.* Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean // *Geochim. Cosm. Acta.* 2000. V. 64. P. 2973–2983.
34. *Macdonald R.W., Solomon S.M., Cranston R.E. et al.* Sediment and organic carbon budget for the Canadian Beaufort Shelf // *Marine Geol.* 1998. V. 144. P. 255–273.
35. *McClelland J.W., Holmes R.M., Raymond P. et al.* Particulate organic carbon and nitrogen export from major Arctic rivers // *Global Biogeochem. Cycles.* 2016. V. 30. P. 629–643.
36. *Peterson B.J., Holmes R.M., McClelland J.W. et al.* Increasing river discharge to the Arctic Ocean // *Science.* 2002. V. 298. P. 2171–2173.
37. *Pokrovsky O.S., Viers J., Shirokova L.S. et al.* 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.
38. *Rachold V.A., Eicken H., Gordeev V.V. et al.* Modern terrigenous organic carbon input to the Arctic Ocean // *The organic carbon cycle in the Arctic Ocean* / Stein R., Macdonald R.W. (eds.). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2004. P. 33–55.
39. *Semiletov I.P., Pipko I.I., Shakhova N.E., C.P. et al.* Carbon transport by the Lena River from its headwaters to the Arctic Ocean, with emphasis on fluvial input of terrestrial particulate organic carbon vs. carbon transport by coastal erosion // *Biogeosciences.* 2011. V. 8. P. 2407–2426.
40. *Shirokova L.S., Chuparova A.A., Chupakov A.V., Pokrovsky O.S.* Transformation of dissolved organic matter and related trace element in the mouth zone of the largest European Arctic river: experimental modeling // *Inland Waters.* 2017. V. 7. № 3. P. 272–282.

## Seasonal and Inter Annual Variations Between Concentrations and Fluxes of Dissolved and Particulate Organic Carbon, Iron and Manganese from the Severnaya Dvina River to the White Sea

V. V. Gordeev<sup>a, #</sup>, A. I. Kochenkova<sup>a</sup>, A. S. Lokhov<sup>a</sup>, A. E. Yakovlev<sup>a</sup>, S. K. Belorukov<sup>a</sup>, V. Yu. Fedulov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>#</sup>*e-mail: gordeev@ocean.ru*

The paper is devoted to presentation of the new data on concentrations and fluxes of organic carbon, iron and manganese in waters of the mouth area of the Severnaya Dvina River. The work was conducted in the frameworks of the project “The Observatory marginal filter of the Severnaya Dvina River” in period from May 2015 till May 2019 with every month sampling of water samples. Systematic determinations of the main element-carriers of many trace elements concentrations in dissolved and particulate forms were used to establish the average weighted concentrations of C<sub>org</sub>, Fe and Mn. On a base of systematic 4 years investigations the main regularities of seasonal variations of dissolved and particulate forms of element concentrations and the relationships between them were established. The significant variations were observed not only between concentrations but also between the fluxes of elements in both forms. However more than half of the annual fluxes of all elements and in all years studied was transported to the sea in period of spring flood. The results demonstrated also significant variations between element concentrations and their fluxes in different years. This is not surprised because even during 4 years of investigations the difference between water discharges and suspended matter fluxes in different years has achieved accordingly 1.4 and 2.6 times.

**Keywords:** Severnaya Dvina River, concentrations and fluxes of elements, their seasonal and inter annual variations