

УДК 551.465

ПЕРЕХОДНАЯ ЗОНА РЕКА–МОРЕ (МАРГИНАЛЬНЫЙ ФИЛЬТР) СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ КАК ЭФФЕКТИВНАЯ ЛОВУШКА РЕЧНОГО ОСАДОЧНОГО МАТЕРИАЛА НА ПУТИ В ОТКРЫТУЮ ОБЛАСТЬ БЕЛОГО МОРЯ

© 2022 г. В. В. Гордеев¹, *, В. П. Шевченко¹, А. Н. Новигатский¹, А. И. Коченкова¹,
Д. П. Стародымова¹, А. С. Лохов¹, С. К. Белоруков¹, А. Е. Яковлев¹

¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

*e-mail: gordeev@ocean.ru

Поступила в редакцию 21.10.2021 г.

После доработки 17.11.2021 г.

Принята к публикации 16.12.2021 г.

Работа посвящена результатам обобщения данных 20-ти лет работ в переходной зоне смешения вод Северной Двины и Белого моря (зоны маргинального фильтра – МФ), в которой процессы седиментации и биогеохимической трансформации речного осадочного материала приводят к существенным потерям этого материала на пути в область открытого моря. Впервые на достаточно большом материале получены средневзвешенные по стоку величины так называемого “чистого” стока взвешенного материала, железа и марганца, т.е. наиболее приближенных к реальности стоков этих веществ с учетом зависящих от сезона потерь в зоне МФ. Установлено, что в среднем за год из поступающих с речными водами к границе с морем валовых объемов этих веществ области открытых частей моря достигает около 40% взвеси и около половины общего железа и общего марганца. Именно эти объемы следует принимать во внимание при геохимических балансовых расчетах и исследованиях моря экологической направленности.

Ключевые слова: Северная Двина, зона смешения река–море, потери взвеси, железа и марганца при смешении, оценки “чистого” стока элементов за год

DOI: 10.31857/S003015742202006X

ВВЕДЕНИЕ

Речной сток относится к числу наиболее важных источников поступления осадочного материала континентального происхождения в моря и океаны. Еще в середине 70-х годов прошлого столетия академик А.П. Лисицын в своей классической монографии [10] показал, что более 3/4 всего осадочного материала поступает в океан с речным стоком. Последующие многочисленные исследования, однако, показали, что переходная зона река–море, названная им маргинальным фильтром (МФ) и представленная в виде модели [11, 21], является мощным барьером на пути этого материала в открытые части морей и океанов. Установлено, что протекающие в системе река–море седиментационные, биогеохимические и другие процессы приводят к переходу растворенных форм элементов во взвешенные и осаждают речной взвеси и вновь образованных из раствора взвешенных частиц в донные осадки. Результаты качественной и количественной трансформации речного материала в этой зоне детально рассмат-

риваются в монографии первого автора [2], в которой обсуждаются опубликованные по состоянию на 2010 г. данные о поведении Fe раств. в эстуариях более 40 рек мира (30 статей) и поведении Mn раств. в эстуариях почти 20 рек (около 20 публикаций).

На начальной стадии смешения начинается массивное осаждение на дно сначала крупных частиц взвеси (>0.01 мм), а затем и тонких частиц после их слипания за счет коагуляции под воздействием электролита (морской воды). Уже на начальных этапах повышения солености начинается процесс флокуляции органо-минеральных коллоидов. Образующиеся аморфные агрегаты-флокулы, представляющие собой эффективные сорбенты, захватывают и увлекают на дно многие химические элементы. Наряду с процессами сорбции протекают и процессы десорбции с взвеси некоторых элементов. По мере снижения концентрации взвеси создаются благоприятные условия для развития биологических процессов – усиливается инсоляция, сохраняются достаточно высокие концентрации биогенных элементов – это

приводит к активизации фитопланктона, а затем и зоопланктонных организмов. Растворенные элементы вовлекаются в биологические циклы (внедряются в состав клеточных тканей, тестов и метаболитов). Развиваются процессы биоцентрирования элементов фитопланктоном. Организмы зоопланктона отфильтровывают безвыборочно биогенные и терригенные частицы, упаковывают их в пеллеты, ускоренно осаждающиеся на дно.

Не удивительно, таким образом, что значительная часть приносимого к границе река–море рекой осадочного материала не может проникнуть в открытую область приемного бассейна. Во многих предыдущих работах, начиная с работы К.И. Иванова на примере реки Куры [7] и на примере крупнейших рек мира – Амазонки, Миссисипи, Конго, Святого Лаврентия, Оби, Енисея и других [1, 6, 15, 17, 21–23, 27], было показано, что в рассматриваемой зоне выпадает из транспорта в открытые воды до 80–95% транспортируемого рекой к морю твердого речного материала. Следует, однако, подчеркнуть, что такие оценки потерь осадочного вещества в МФ рек почти всегда были основаны на единичных попытках получить их. В то же время, понятно, что все упоминаемые выше и другие процессы в зоне МФ сильно зависят от сезона, по крайней мере, в области северной умеренной климатической зоны.

Результаты наших первых попыток обобщить имеющиеся данные и оценить средние за год потери взвеси, железа, марганца и многих других элементов в зоне МФ Северной Двины были опубликованы в работе [3, 20]. Оказалось, что потери взвеси и некоторых химических элементов в воде и взвеси Северной Двины, с учетом влияния сезонных вариаций, существенно ниже, чем упомянутые выше для крупнейших рек мира, хотя причины более низких потерь взвеси в зоне река–море были связаны не только с сезонностью, но и с особенностями водосборного бассейна данной реки.

Новые и очень важные для понимания процессов биогеохимической трансформации растворенных элементов, включая и органический углерод, данные были опубликованы в работе [25]. Показано, что для многих элементов, особенно для Fe и $C_{орг}$, решающую роль в поведении этих элементов в переходной зоне река–море играют их коллоидные фракции.

За последние 20 лет, начиная с 2000 г, сотрудниками Лаборатории физико-геологических исследований ИО РАН под руководством А.П. Лисицына проводились регулярные работы в бассейне Белого моря. С мая 2015 г. по настоящее время ведутся систематические исследования стоков Северной Двины и процессов в зоне ее МФ в рамках проекта “Обсерватория маргиналь-

ный фильтр Северной Двины”. В начале лета 2019 г. была завершена первая фаза проекта, выполнено 9 разрезов река–море.

Цель настоящего сообщения состоит в том, чтобы представить результаты обобщения полученных нами данных по проблеме влияния маргинального фильтра Северной Двины на потоки растворенного и взвешенного речного осадочного материала за последние 20 лет, а также продемонстрировать оценки годовых потерь взвеси, железа и марганца с учетом сезонных вариаций протекающих в МФ реки процессов и новые данные о так называемых чистых стоках взвеси и металлов в Белое море.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Работы по отбору проб на разрезах река–море проводились, как правило, с бортов малых и крупных НИС, таких как “Академик Мстислав Келдыш”, “Профессор Штокман” и других. В зимний период использовались ледокольные суда или работы проводились со льда. Отбирались пробы воды с поверхности моря на ходу судна во всем диапазоне солености вплоть до солености открытых вод моря (рис. 1). Попытки работать с борта небольших катеров, для которых охватить весь диапазон солености можно было только за счет отбора соленых придонных вод в заливе, не всегда позволяли получить адекватные результаты. Поэтому особенно в последние годы использовались случаями заходов крупных НИС в порт Архангельска.

В полученных с поверхности моря пробах воды определяли соленость, воду фильтровали на борту судна или в лаборатории СЗО ИО РАН через ядерные фильтры с размером пор 0.45 мкм. Фильтрат подкисляли азотной кислотой и передавали в московскую лабораторию ИО РАН для определения металлов методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии, а фильтры со взвесью использовали для весового определения концентрации взвеси и металлов во взвеси тем же методом.

Как ранее было показано [8, 9], для оценки потерь взвеси и металлов в зоне МФ авторы использовали разработанный еще в 70-х годах прошлого века простой метод оценки потерь вещества в зоне смешения речных и морских вод [18]. Метод заключается в том, что на графике зависимости концентрации того или иного элемента/компонента от солености на разрезе проводится касательная в области высокой солености (рис. 2а). Разница между концентрацией элемента/компонента в речной воде (C_0) и в точке пересечения касательной с осью $Y(C_x)$, отнесенная к C_0 , дает вполне адекватную оценку их потерь в МФ, выраженную в % от исходной речной концентрации.

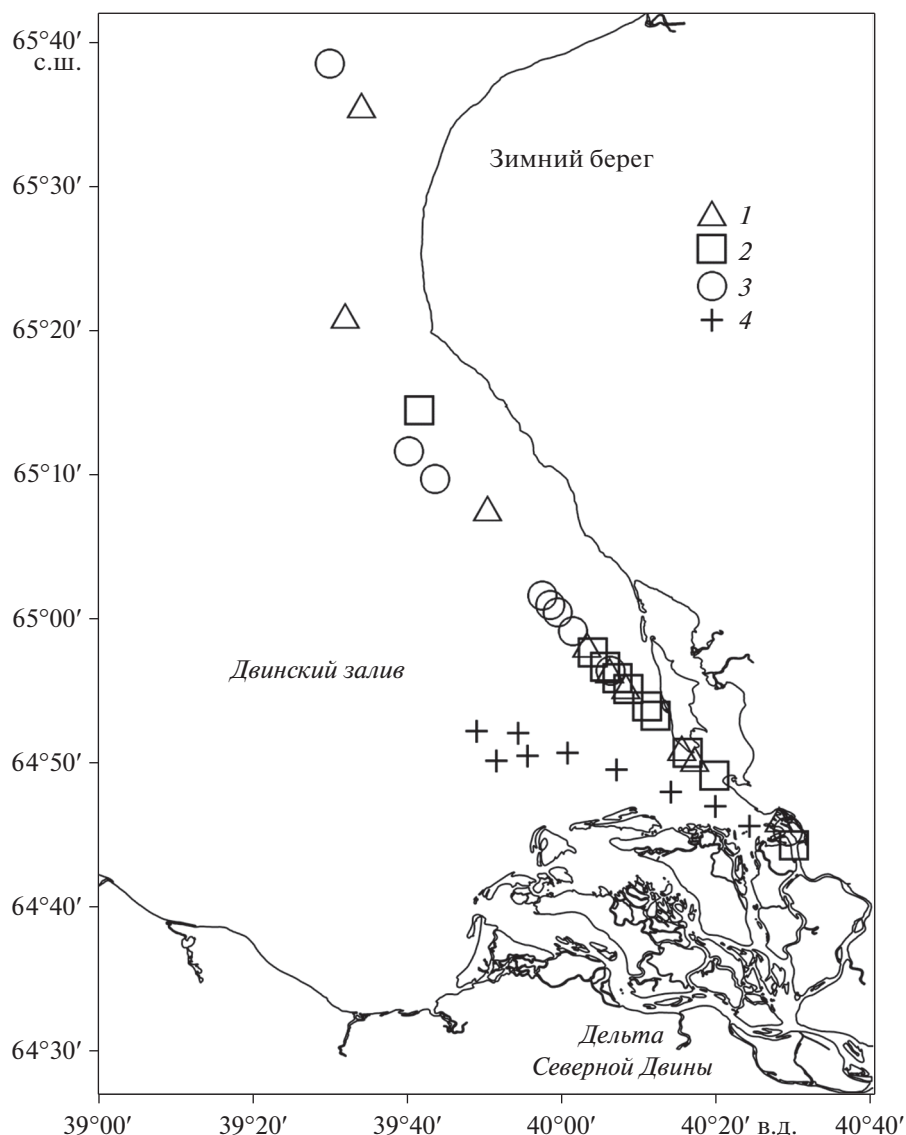


Рис. 1. Карта станций в маргинальном фильтре р. Северной Двины: 1 – 63-й рейс НИС “Академик Мстислав Келдыш” (63 АМК); 2 – 67 и 68-й рейсы НИС “Академик Мстислав Келдыш” (67 и 68 АМК); 3 – 71 и 75-й рейсы НИС “Академик Мстислав Келдыш” (71 и 75 АМК); 4 – работы на катере.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Потери взвешенного вещества. Результаты большей части собственных и доступных данных из литературы представлены в табл. 1. Из включенных в таблицу данных по 20 разрезам река–море получить оценки потерь взвешенного вещества в зоне МФ удалось только в 8 случаях. Также на 8 разрезах полученные зависимости концентрации взвеси от солености не позволили провести касательную в области высокой солености и определить потери, в 4-х случаях данные по концентрации взвеси отсутствовали. Наиболее характерные типы распределения взвеси в МФ Северной Двины показаны на рис. 2а–2в. Типичное поведение взвеси в переходной от реки к морю

зоне можно видеть на рис. 2а (68-й рейс НИС АМК, разрез выполнен 18.08.2017 г.). Концентрация взвеси начинает быстро снижаться с ростом солености, сравниваясь при достижении солености морских вод около 25–27‰ с концентрацией в морской воде (около 1 мг/л). Достаточно просто провести касательную к данной зависимости и определить потери взвеси. Но, к сожалению, в половине случаев получаем зависимости другого рода, когда провести касательную не удастся. На рис. 2б показана кривая зависимости, полученная 15.08.2018 г. с борта НИС АМК-71. Концентрация взвеси уже на начальном этапе смешения вод не падает, а, напротив, возрастает. Провести касательную можно, но она пересекает ось Y

в точке S_x , которая находится выше точки S_0 , т.е. выше концентрации в речной воде. Это интерпретируется как дополнительное поступление взвеси из каких то источников. Третий разрез, выполненный с катера 21–22 августа 2015 г. (рис. 2в), демонстрирует еще один возможный вариант зависимости – сначала обычное снижение концентрации, а при дальнейшем повышении солености происходит ее заметный рост. В данном случае проводить касательную оказывается для наших целей бессмысленно. Отметим, что из 8 разрезов второй группы половина (4) была выполнена с борта небольшого катера, на котором дойти до вод с соленостью 25–27‰ на поверхности не было возможности, приходилось отбирать соленые пробы из придонных горизонтов. При этом резкие градиенты солености с глубиной (иногда до 10–12‰ на 1 м глубины) сильно затрудняли отбор проб с промежуточной соленостью. Отметим, однако, что подобные зависимости концентрация–соленость встречались и при работе с больших судов (например, на НИС АМК-71, ПШ-80) и при отборе проб зимой со льда (март 2005 г.). Возникает вопрос – каковы же причины повышения концентрации взвеси в зоне МФ?

Источник (или источники) может быть как природного, так и антропогенного происхождения. Возможно, происходит взмучивание поверхностного слоя донных осадков приливно-отливными течениями, и тогда отбор соленых проб вблизи дна приведет к повышенным концентрациям взвеси.

Ранее было показано, что проходящие суда могут вызвать значительное повышение мутности за счет генерируемых винтами судов турбулентных вихрей, приводящих к взмучиванию донных осадков. В работе [13] в феврале 2005 г. на выходе из рукава Кузнечиха около порта Экономика было выполнено зондирование водной толщи в 30 м от судоходного канала до и после прохождения ледокола “Диксон” и пустого танкера. Через 5 минут после прохождения концентрация взвеси в 5-ти метрах от дна повысилась в 1.5–2 раза. В марте 2006 г. более крупный и груженный ледокол “Капитан Драницын” вызвал повышение мутности в несколько раз. Показанная на рис. 2в зависимость мутности от солености, которая была получена 21–22 августа 2015 г. с борта небольшого катера, объясняется, скорее всего, именно этой причиной, поскольку за несколько часов работы мимо катера прошло несколько довольно крупных судов.

Флокуляция растворенных железа и органики начинается сразу после начала смешения речных и морских вод. Перевод растворенного железа во взвесь может несколько увеличить концентрацию взвеси. Однако, если учесть, что средняя концентрация Fe раств. в воде Северной Двины,

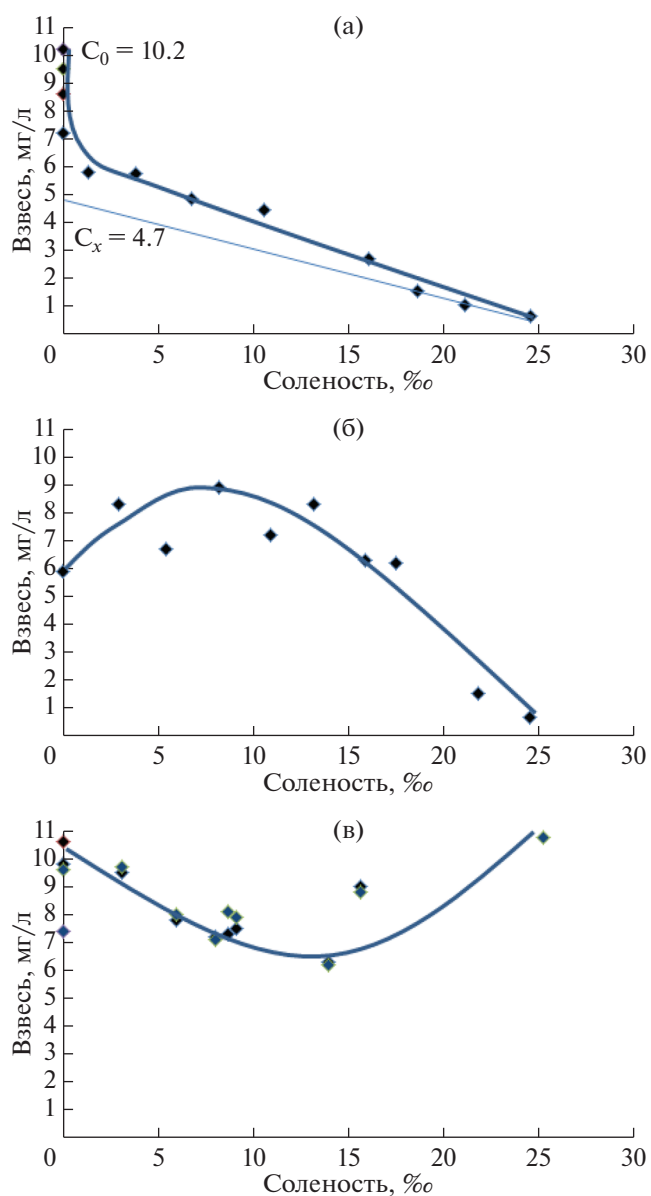


Рис. 2. Зависимости концентрации взвеси от солености для разрезов: (а) 68 АМК; (б) 71 АМК; (в) работы на катере, август 2015.

по нашим данным 4-х летних измерений, составляет 340 мкг/л и очень редко превышает 1000 мкг/л [4, 5], то даже полный переход всего железа во взвесь даст прибавку взвеси около 0.3–0.4 мг/л, что практически не приведет к видимому росту концентрации взвеси. Флокулирует и растворенная органика (средняя концентрация $S_{орг}$ в воде Северной Двины – 17.7 мг/л). В работе [25] было показано, что в зоне МФ Северной Двины резкое снижение коллоидной фракции $S_{орг}$ с ростом солености происходит в марте и ноябре–декабре, но летом концентрация коллоидов после снижения при низкой солености 2–3‰ остается

Таблица 1. Потери взвеси, Fe и Mn в зоне МФ р. Северной Двины

Экспедиция	Взвесь, мг/л			Fe раст., мкг/л			Fe взв., мкг/л			Mn раст., мкг/л			Mn взв., мкг/л			
	C ₀	C _x	потери, %	C ₀	C _x	потери, %	C ₀	C _x	потери, %	C ₀	C _x	потери, %	C ₀	C _x	потери, %	
Акванавт-2, октябрь 2001	4.5	20	— ¹	480	190	60				41	41	0				н.д.
Акванавт-2, июнь 2003	11	4	64	330	95	71	400	140	65	13.7	23	—	16	5	68	н.д.
Айсберг, май 2004	н.д. ²			800	210	74				40	29.3	26				н.д.
Сухопутная, март 2005	2	8	—	485	360	26				57	40	30				н.д.
Кап. Чадаев, февраль 2006	10.5	5	43	450	252	44				—	н.д.					н.д.
Акванавт-2, май 2006	10	2.1	79	324	43	87				25.7	13.3	48				н.д.
ПШ-80, август 2006	4.5	8	—	49	18	63				14.4	31	—				н.д.
Иван Петров, июнь 2008	8.7	3.3	62	н.д.	—	—				н.д.						н.д.
Сухопутная, март 2010 ³	н.д.			380	325	15				44	44	0				н.д.
Катер, декабрь 2010 ³	н.д.			370	200	46				14	—	—				н.д.
Катер, июль 2012 ³	н.д.			250	70	72				3.1	—	—				н.д.
Катер, май 2015	2.8	—	—	375	80	79	170	—	—	38	—	—	3.9	—	—	н.д.
АМК-63, август 2015	4.6	3.7	20	200	60	70	186	130	30	23	11	51	32	20	37	н.д.
Катер, август 2015	10.5			180			640			27			46			н.д.
Катер, май 2016	8	—	—	449	90	80	340	—	—	67	34	49	8	—	—	н.д.
АМК-67, август 2016	5	3.2	36	109	30	72	230	160	30	19.7	6	69	34	18	47	н.д.
Катер, август 2016	6.5	—	—	700	—	—	700	—	—	32	—	—	8	—	—	н.д.
АМК-68, август 2017	10.2	4.7	54	635	145	77	670	330	54	14.3	16	—	46	24	40	н.д.
АМК-71, август 2018	6	12	—	100	—	—	360	800	—	38	70	—	46	63	—	н.д.
АМК-75, июнь 2019	3.5	1	62	90	180	—	—	—	—	30	62	—	—	—	—	н.д.

¹Прочерк означает невозможность определить потери по зависимости концентрации от солёности;

²нет данных;

³оценки потерь получены из первичных данных работы [25], в которой исследовались только растворенные формы элементов.

при дальнейшем повышении солености довольно постоянной. В то же время, ранее было показано, в том числе и в [25], что общий растворенный органический углерод ведет себя в зоне смешения квазиконсервативно. Это означает отсутствие сколь-нибудь значительных потерь в этой зоне, а распад коллоидов с ростом солености не ведет к заметному переходу органики во взвесь. Иначе говоря, флокуляция не может сильно изменить концентрацию взвеси в воде МФ.

Можно упомянуть также активное цветение фитопланктона в качестве одной из причин увеличения мутности воды, однако мы не располагаем конкретными фактами такого рода.

К числу антропогенных факторов воздействия на концентрацию взвеси в МФ Северной Двины следует отнести возможные залповые сбросы жидкостей с высокой мутностью с судов или в районах портов, а также дноуглубительные работы в судоходном русле.

На рис. 3 показана зависимость потерь взвеси в МФ реки от сезона года. Отчетливо видно, что наибольшие потери взвеси характерны для периода весеннего паводка, когда максимального уровня достигают как водный сток, так и концентрация взвеси и твердый сток реки. В остальные сезоны года уровень потерь заметно снижается. Для получения среднего за год значения потерь мы можем использовать, к сожалению, только те 8 разрезов, на которых были получены конкретные данные. Рассматривать остальные разрезы в качестве таких, на которых потери отсутствуют, не вполне корректно, поскольку нет фактических подтверждений, что в этих случаях отсутствует влияние антропогенного фактора.

Данные табл. 1 показывают, что потери взвеси в МФ Северной Двины изменяются в течение года в пределах от 20 до 79% (ср. 52.5%). Если же использовать полученную зависимость от сезона (рис. 3) и подсчитать средневзвешенное по твердому стоку значение, месячные величины которого для 4-х лет измерений представлены в [4], то получим немного более высокую оценку – 58%. Учитывая, что относительная ошибка таких подсчетов достаточно высока – порядка 30–50% (общая ошибка складывается из ошибки определения месячных стоков взвеси и ошибки получения потерь), то средняя арифметическая за год и средневзвешенная по твердому стоку оценки статистически не различимы между собой.

Еще раз подчеркнем, что потери взвеси в МФ Северной Двины значительно ниже, чем в крупных реках мира.

Потери растворенного и взвешенного железа. В работах [24, 25] детально рассматриваются концентрации и формы нахождения органического углерода, железа, марганца и многих других элементов в воде Северной Двины, а в [25] – и зоны

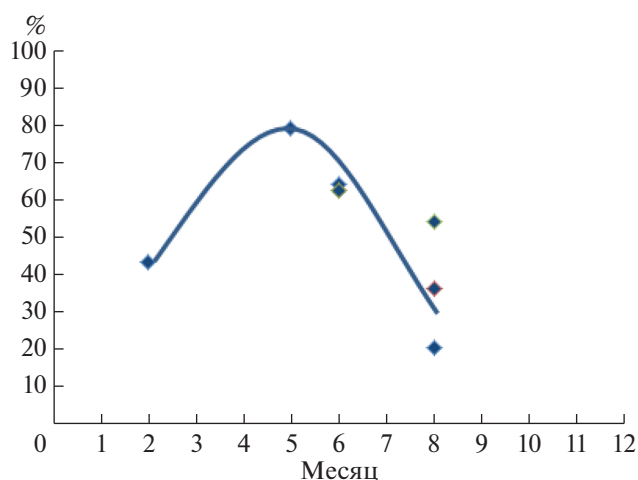


Рис. 3. Потери взвеси по месяцам за период исследований.

смешения ее вод с водами Двинского залива. Как и для других элементов, выделяются общая растворенная форма железа (в этих работах это часть металла, которая проходит через фильтр с размером пор 0.22 мкм, нами использовались фильтры с размером пор 0.45 мкм). Коллоидная фракция (1кДа – 0.22 мкм) разделяется на подфракцию крупных (50 кДа – 0.22 мкм) и мелких коллоидов (1 кДа – 50 кДа), или иначе, коллоидов высокого и низкого молекулярного веса. Фракция <1 кДа представляет собой так называемую “истинно” растворенную часть элемента. В [25] показано, что поведение растворенного железа в зоне МФ Северной Двины определяется разным поведением составляющих общую форму фракций и их зависимостью от сезона.

Концентрация Fe раств. в зоне смешения речных и морских вод начинает снижаться практически сразу после начала увеличения солености в результате флокуляции преобладающих в речной воде крупных коллоидов (50 кДа – 0.22 мкм) (рис. 4). Коллоиды теряют стабильность в водных растворах с повышенной ионной силой, что отмечалось еще в работах Э. Шолковица более 40 лет назад [26]. Доля коллоидной фракции железа падает с ростом солености во все сезоны с 80–90% до 10–20% в диапазоне солености 15–20‰ [25]. Концентрация $C_{орг}$ аналогично снижается максимально летом и минимально в начале зимы при льдообразовании. При флокуляции образуются аморфные железо-органические агрегаты, которые, являясь мощными сорбентами, захватывают многие микроэлементы. Довольно неожиданным результатом цитируемой работы оказался вывод о том, что при резком снижении концентрации железа в сторону моря за счет выпадения из раствора во взвесь при флокуляции концентрация “истинно” растворенной фракции (< 1 кДа) не только не уменьшается, но даже воз-

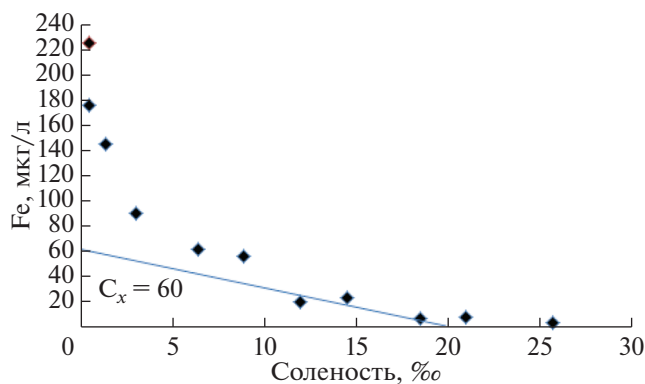


Рис. 4. Зависимость растворенного железа от солености на разрезе 63 АМК.

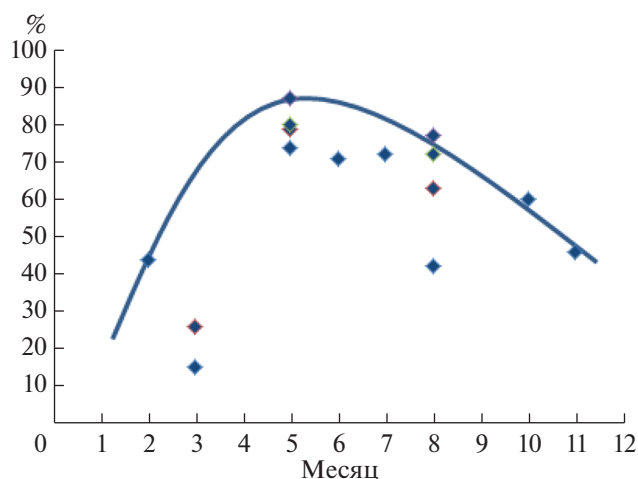


Рис. 5. Потери растворенного железа по месяцам за период исследований.

растает в 5 раз (при $S > 9.5\text{‰}$ ее доля становится преобладающей). Концентрация “истинно” растворенного $C_{\text{орг}}$ также линейно возрастает, что связано с устойчивой природой растворенной органики в реках Арктики. В данном случае особенно важен тот факт, что эта фракция и РОУ, и Fe раств. почти не подвержена флокуляции и проходит зону смешения без потерь, что указывает на большую стабильность “истинно” растворенной фракции железа по сравнению с коллоидной. Это подтверждают и данные о времени жизни этих фракций в прибрежных солоноватых водах — < 1 часа у коллоидной фракции и 14 дней у “истинно” растворенной [19].

В работах [16, 24, 25] было показано, что все растворенное в речных водах железо встречается в виде Fe-гумидных комплексов или агрегатов гидроокисей Fe и Fe-гуматов. Результаты выполненных в [25] исследований в МФ Северной Двины в июле 2010 и 2012 гг. и марте 2010 г. свидетельствуют о том, что более активная агрегация коллоидов в июле по сравнению с мартом связана

еще и с большей концентрацией водных органических полимеров, усиливающих агрегацию коллоидов.

Коллоидные потоки Fe, РОУ, ряда других элементов в Северной Двине достигают максимума весной. Наибольшая трансформация аллохтонной органики и связанных с ней элементов, включая и Fe, осуществляется в мае, когда пропорция коллоидов выше и концентрации РОУ, растворенных Fe и ряда микроэлементов в 2–3 раза выше, чем в другие сезоны года [4, 24]. И как результат, следует ожидать наибольшей активности процесса флокуляции именно в этот период года.

На фоне сказанного выше рассмотрим теперь результаты выполненных в МФ Северной Двины 20-ти разрезов река–море в разные сезоны последних 20 лет (табл. 1). Фактические данные по потерям Fe раств. в зоне МФ Северной Двины получены для 15 разрезов, в 4-х случаях этого сделать не удалось по тем же причинам, что и в случае с взвесью, и в одном случае данные отсутствовали. Потери валового стока Fe раств. колеблются в пределах от 15 до 87% (ср. 64.5%). На рис. 5 показана зависимость потерь Fe раств. от сезона, которая заметно напоминает подобную зависимость потерь взвеси (рис. 3). Максимальные потери металл испытывает в мае (почти до 90%), но снижение в летний период происходит медленнее, чем с взвесью, даже в августе иногда оставаясь на высоком уровне.

Именно такое поведение металла в зоне МФ и ожидалось, если принять во внимание результаты рассмотренных выше работ. Если определить средние за каждый месяц потери на основе полученной кривой (рис. 5) и средние за 4 года ежемесячные водные стоки [4], то можно вычислить средневзвешенное по стоку значение потерь железа за год (78%). Эта величина существенно выше, чем полученная ранее оценка среднегодовых потерь Fe раств. в МФ реки по 6-ти разрезам с 2001 по 2006 г. (около 64%) [3].

Данные о потерях другой основной формы железа, взвешенной, можно получить двумя способами. В первом случае делается допущение, что потери металла в составе взвешенного вещества при пересечении этой зоны такие же, как и самого взвешенного материала. В другом подходе можно применить тот же метод, что и в случае с растворенными формами элементов, если использовать концентрации взвешенных элементов в мкг/л. Подчеркнем, что зависимости концентрации взвеси и выраженной в мкг/л Fe взв. от солености часто оказываются очень похожими. Результаты анализов Fe взв. и оценки потерь этой формы, которыми мы располагаем, также представлены в табл. 1. К сожалению, таких данных гораздо меньше, чем с Fe раств. (всего 4 случая).

Этого недостаточно, чтобы строить кривую зависимости потерь от времени года. Поэтому сравним имеющиеся оценки потерь Fe взв. и потерь самого взвешенного вещества на разрезах река–море, где такое сравнение возможно (рис. 3, табл. 1). Ясно видно, что во всех 4-х случаях потери Fe взв. и взвеси довольно близки (средние значения по 4 разрезам равны соответственно 43.5 и 44.8%). Этот результат дает основание принять, в первом приближении, уже сделанное ранее допущение, что потери Fe взв. и взвеси в МФ Северной Двины одинаковы (около 58%).

Потери растворенного и взвешенного марганца.

Марганец – редокс-чувствительный элемент, имеющий высокую геохимическую подвижность. В воде Северной Двины низкомолекулярная часть коллоидной фракции растворенного марганца существенно выше, чем у растворенного железа [24], поэтому можно ожидать, что потери его в зоне МФ будут ниже, чем у железа.

Из представленных в табл. 1 данных по Mn раств. на 20 разрезах река–море только в 8-ми случаях удалось получить информацию о его потерях в МФ реки. Этот металл демонстрирует разнообразное поведение при смешении речных и морских вод (рис. 6). В октябре 2001 и марте 2010 г. было зафиксировано консервативное поведение, когда концентрация снижается линейно с ростом солености и потери отсутствуют (табл. 1). Весной и летом наблюдается неконсервативное поведение, но в одних случаях отмечается резкое снижение концентраций в сторону моря с заметными потерями, в других, напротив, концентрации сначала возрастают и потери не фиксируются.

Mn раств. накапливается в речной воде зимой подо льдом в результате диффузии из донных осадков. Ремобилизация металла из осадков благодаря сильному восстановлению его прямо ниже границы вода–осадок – хорошо установленный факт не только в Двинском заливе, но и других эстуариях [17, 23]. На рис. 6а показано такое распределение концентрации Mn раств., при котором основной причиной повышения концентраций металла при средней солености вероятнее всего является именно диффузия из осадков. Рис. 6б демонстрирует другой тип распределения, когда в диапазоне низкой солености, обычно от 0 до 5‰, регистрируется пик концентраций с последующим снижением до обычного уровня в морской воде. В данном случае причина повышенных концентраций иная, а именно десорбция с частиц взвеси, что было зафиксировано в 5 случаях из 13. При таком типе распределения концентрация в речной воде C_0 оказывается ниже, чем C_x , точка пересечения касательной с осью Y (на рис. 6б $C_x = 16$ мкг/л, тогда как в речной воде всего 14.3 мкг/л). Ранее [3] было показано, что в МФ Северной Двины в июне 2003 г. пик концен-

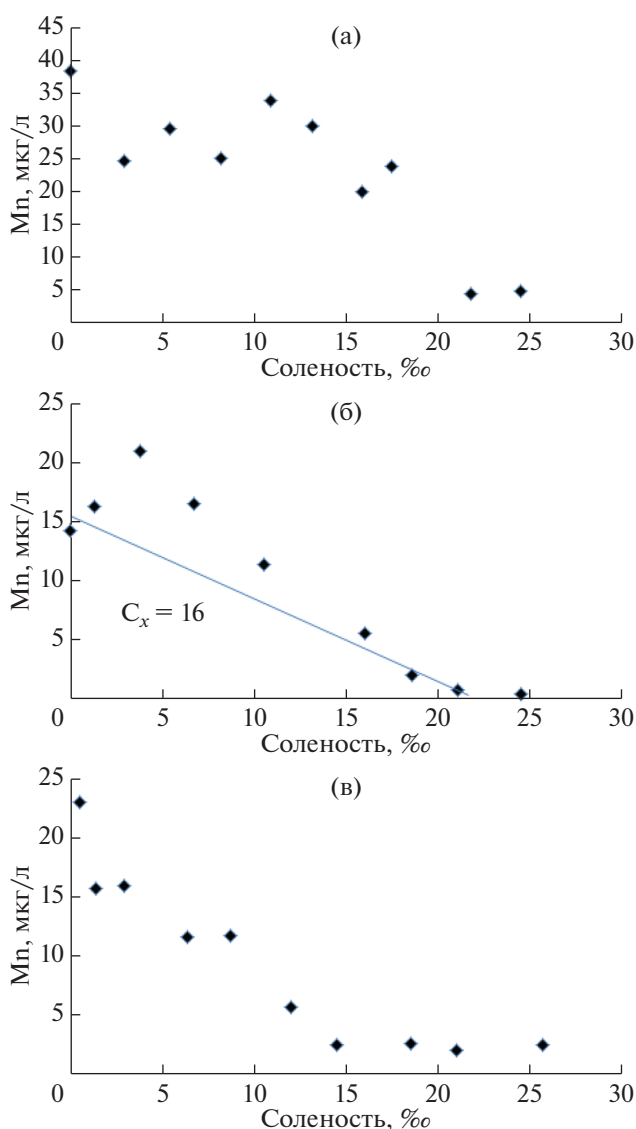


Рис. 6. Зависимости концентрации растворенного марганца от солености: 71 АМК (а); 68 АМК (б); 63 АМК (в).

трации Mn раств. был определенно связан с десорбцией с частиц взвеси, поскольку прирост концентрации в диапазоне солености от 0 до 5‰ (около 10 мкг/л) практически совпадал с потерей металла взвесью. Какие-то другие дополнительные объяснения наблюдаемой картины при этом не требовались. Наиболее типичная зависимость от солености, когда концентрация постоянно снижается в сторону моря и можно определить потери в МФ, показана на рис. 6в (АМК-63, август 2015 г.).

Из табл. 1 и рис. 7 видно, что потери этого элемента в МФ реки колеблются в течение года в диапазоне от 0 до 69%, составляя в среднем по 8 разрезам 36%. Действительно, потери Mn раств. почти в 2 раза ниже, чем у Fe раств., как и ожида-

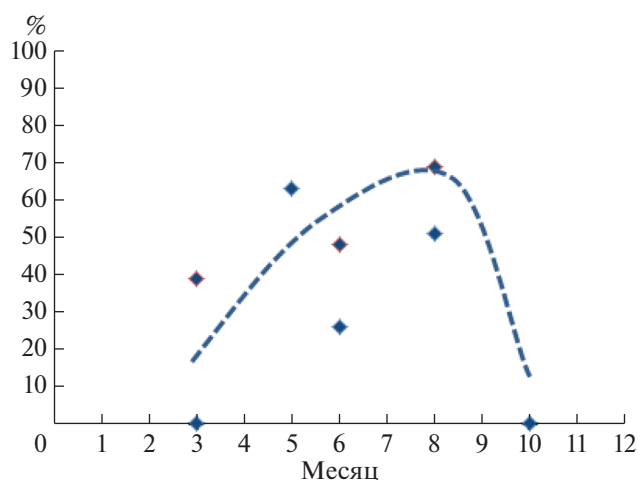


Рис. 7. Потери растворенного марганца по месяцам за период исследований.

лось. Из-за небольшого числа определений и их значительного разброса проведенная кривая на рис. 7 менее надежна, чем в случае с Fe раств. (рис. 5). Попробуем, тем не менее, оценить средневзвешенное по водному стоку значение годовых потерь по аналогии с тем, как делалось с Fe раств. Подсчеты дают значение 45%, что несколько выше среднего арифметического. Учитывая довольно большую ошибку таких оценок (около 50%), можно принять величину среднегодовых потерь Mn раств. близкой к 40%. Отметим здесь, что потери растворенных Fe и Mn в МФ сравнительно небольших рек Белого моря Онеги и Мезени сравнимы с потерями этих металлов в МФ Северной Двины [12].

Сравнивая потери взвешенного марганца и взвеси (табл. 1), получаем усредненные по 4 раз-

резам 43.5 и 48%, т.е. вполне сопоставимые значения (различия менее 10%), что делает приемлемым допущение о сходстве потерь Mn взв. и взвешенного материала.

“Чистые” годовые стоки взвеси, железа и марганца в Белое море. Выполненные за первые 4 года первой фазы проекта “Обсерватория МФ Северной Двины” (2015–2019 гг.) исследования позволили получить достаточно надежные данные о содержании и сезонных вариациях около 50 химических элементов в стоках Северной Двины. Содержания большой группы химических элементов во взвеси этой реки были опубликованы ранее [14] и дополнены последними нашими результатами. Объемы валовых годовых стоков элементов опубликованы в статьях [4, 5]. Однако важно знать не только валовые, но и “чистые” стоки, т.е. полученные с учетом потерь в переходной зоне река–море. И если в отношении интерпретации данных по взвеси и железу существенных ограничений не просматривается, то в случае с растворенным марганцем возникает вопрос в связи с тем, что почти в каждой третьей попытке выполнить работы в МФ реки наблюдается десорбция металла с частиц взвеси в воду. Как оценить “избыточный” марганец в балансе его на пути от реки к морю не ясно, поскольку происходят взаимные переходы из одной формы элемента в другую, и пока довольно трудно отделить влияние диффузии из осадков от десорбции с частиц взвеси на концентрацию в воде Mn раств. Об этих ограничениях необходимо помнить при рассмотрении данных о чистых потоках этого элемента.

В табл. 2 представлены опубликованные ранее данные о концентрациях и валовых стоках взвеси, железа и марганца и полученные в данной работе их “чистые” стоки. Такие стоки в открытые

Таблица 2. Годовые валовые и чистые стоки взвеси, растворенного и взвешенного железа и марганца р. Северной Двины в Белое море

Год	Водный сток, км ³ /год	Твердый сток, 10 ⁴ т/год		Железо						Марганец					
		валовый	чистый	в растворе			во взвеси			в растворе			во взвеси		
				конц-ция, мкг/л	валовосток, 10 ⁴ т/год	чист. сток, 10 ⁴ т/год	сод-ние, %	валовосток, 10 ⁴ т/год	чист. сток, 10 ⁴ т/год	конц-ция, мкг/л	валовосток, 10 ⁴ т/год	чист. сток, 10 ⁴ т/год	сод-ние, %	валов сток, 10 ⁴ т/год	чист. сток, 10 ⁴ т/год
2016	96.27	156.75	65.8	453	4.36	0.96	5.51	8.61	3.61	60.2	0.58	0.35	0.32	0.50	0.30
2017	127.08	215.29	90.4	289	3.67	0.81	6.80	14.64	6.15	43.1	0.55	0.33	0.32	0.69	0.41
2018	109.77	258.33	108.5	324	3.56	0.78	6.00	15.50	6.50	34	0.37	0.22	0.45	1.16	0.70
Среднее за 4* года	105.3	186.5	78.3	340	3.58	0.79	5.80	10.82	6.28	40.9	0.43	0.26	0.33	0.62	0.37

* – с 05.2015 по 05.2019.

воды Белого моря оказываются существенно ниже по сравнению с их валовыми объемами. Из транспортируемых рекой в среднем за год к границе с морем 186×10^4 т взвеси в открытое море проникает только 77.3×10^4 т, из 14.4×10^4 т общего железа – 7.1×10^4 т, а из 1.045×10^4 т общего марганца – не более 0.52×10^4 т. Таким образом, от общей массы железа зону МФ Северной Двины преодолевает только 49% и от общего марганца – 50%. Остальная масса Fe и Mn осаждается на дно в составе взвеси, преобразуется из растворенных форм во взвешенные и также, в основном, оседает в донные осадки, частично усваивается планктоном и разносится вдольбереговыми течениями. Именно объемы “чистого” стока элементов следует принимать во внимание при геохимических балансовых расчетах и учитывать при экологических исследованиях всего морского бассейна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе обобщаются результаты полевых исследований зоны смешения вод реки Северной Двины и Белого моря, выполнявшихся в период с 2001 по 2019 гг. Получены данные о потерях взвеси, растворенных и взвешенных форм железа и марганца в маргинальном фильтре реки на пути в открытые области Белого моря с учетом сезонных вариаций различных протекающих в зоне процессов, направленных главным образом на преобразование растворенных форм элементов во взвешенные и перевод их в донные осадки. Впервые представлены данные о сезонном ходе уровня потерь рассматриваемых компонентов речного осадочного материала на достаточно серьезной фактической основе. Результаты показывают, что наибольшей интенсивности потери достигают в период весеннего пика водного и твердого стока и значительно снижаются в другие сезоны. Детальное рассмотрение причин количественной и качественной трансформации осадочного материала в переходной зоне река–море показывает, что именно таким образом меняющиеся в течение года потери и следовало ожидать.

Были подсчитаны как средние арифметические, так и средневзвешенные по водному и твердому стоку реки потери взвеси, железа и марганца. Довольно значительные относительные ошибки определения величин потерь, достигающие порядка 30–50%, не позволяют считать небольшие различия в оценке этих средних статистически достоверными. Средние годовые потери твердого материала в зоне река–море оцениваются в 60%, растворенных железа – 78% и марганца – 40%, взвешенных форм этих металлов, как и самого взвешенного вещества – примерно 60%. Эти оценки потерь использованы при корректировке по-

лученных ранее валовых стоков взвеси и металлов. Получены так называемые “чистые” стоки, которые и должны применяться при геохимических балансовых расчетах и экологических исследованиях всего Белого моря.

Благодарности. Авторы благодарны членам экспедиции, принимавшим участие в отборе и фильтрации проб, Кравчишиной М.Д., Золотых Е.О., Махнович Н.М.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гордеев В.В.* Реки Российской Арктики: потоки осадочного материала с континента в океан // Новые идеи в океанологии. Т. 2. Геология / Под ред. М.Е. Виноградова, С.С. Лаппо. М.: Наука, 2004. С. 113–168.
2. *Гордеев В.В.* Геохимия системы река–море. М.: И.П. Матушкина И.И., 2012. 452 с.
3. *Гордеев В.В., Филиппов А.С., Кравчишина М.Д. и др.* Особенности геохимии речного стока в Белое море // Система Белого моря. Т. 2. М.: Научный мир, 2012. С. 225–308.
4. *Гордеев В.В., Коченкова А.И., Лохов А.С. и др.* Сезонные и межгодовые вариации концентраций и стоков растворенных и взвешенных форм ОВ, железа и марганца Северной Двины в Белое море // Океанология. 2021. Т. 61. № 1. С. 45–55.
5. *Гордеев В.В., Шевченко В.П., Коробов В.Б. и др.* Концентрации химических элементов в воде и взвеси р. Северная Двина и их годовой валовой сток в Белое море // Докл. РАН. 2021. Т. 500 (1). С. 95–102.
6. *Демина Л.Л., Гордеев В.В., Фомина Л.С.* Формы Fe, Mn, Cu и Zn в зоне смешения речных вод с морскими (на примере рек бассейнов Черного, Азовского и Каспийского морей) // Геохимия. 1978. № 8. С. 1211–1229.
7. *Иванов К.И.* Об оседании взвеси на предустьевом взморье Куры // Труды ГОИН. 1955. Вып. 28 (40). С. 131–136.
8. *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” // Океанологические исследования. 2018. Т. 46 (2). С. 96–111.
9. *Коченкова А.И., Новигатский А.Н., Гордеев В.В.* Распределение взвеси в маргинальном фильтре Северной Двины в конце лета // Успехи современного естествознания. 2018. № 2. С. 106–112.
10. *Лисицын А.П.* Осадкообразование в океанах. М.: Наука, 1974. 456 с.
11. *Лисицын А.П.* Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 735–747.
12. *Савенко А.В., Демиденко Н.А., Покровский О.С.* Сравнительный анализ закономерностей транс-

- формации макро- и микроэлементов состава вод в устьевых областях рек Онеги и Мезени // Геохимия. 2016. Т. 54. № 5. С. 447–456.
13. Шевченко В.П., Филиппов А.С., Богоунов А.Д. и др. Геохимические исследования снега, льда и воды в устьевой зоне реки Северной Двины в феврале 2006 г. // Вестник АГТУ. 2008. № 74. С. 118–135.
 14. 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.
 15. Bewers L.M., Yeats P.A. Oceanic residence times of trace elements // Nature. 1977. V. 268. № 5621. P. 595–598.
 16. Chupakov A.V., Pokrovsky O.S., Moreva O.Y. et al. High resolution multi-annual riverine fluxes of organic carbon, nutrient and trace element from the largest European Arctic river, Severnaya Dvina // Chem. Geology. 2020. V. 638. 119491.
 17. Eisma D., Kalf J., van der Gaast J. Suspended matter in the Zaire estuary and the adjacent Atlantic Ocean // Netherl. J. Sea Res. 1978. V. 12. № 3/4. P. 172–191.
 18. Estuarine Chemistry / Burton J.D., Liss P.P. (Eds.). London Acad. Press, 1976. 260 p.
 19. Fujii M., Ito H., Rose A.L., Waite D.T., Omura T. Transformation dynamics and reactivity of dissolved and colloidal iron in coastal waters // Marine Chem. 2008. V. 110. P. 165–175.
 20. Gordeev V.V., Pokrovsky O.S., Shevchenko V.P. The mixing zone between waters of the Severnaya Dvina River and the White Sea // Biogeochemistry of the atmosphere, ice and water of the White Sea. The White Sea environment. Part I / A.P. Lysitsyn, V.V. Gordeev (Eds.). Switzerland: Springer. 2018. P. 83–114.
 21. Lisitzin A.P. The continental-ocean boundary as a marginal filter in the World Oceans // Biogeochemical cycling and sediment ecology. Dordrecht: Springer, 1999. P. 69–103.
 22. Milliman J.D., Boyle E.M. Biological uptake of dissolved silica in the Amazon River estuary // Science. 1975. V. 189. № 4207. P. 995–997.
 23. Nolting R.F., van Dalen M., Heuder W. Distribution of trace and major elements in sediment and pore waters of the Lena delta and Laptev Sea // Mar. Chem. 1996. V. 53. P. 285–299.
 24. Pokrovsky O.S., Viers J., Shirokova L.S. et al. Dissolved, suspended and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in Severnaya Dvina River and its tributary // Chem. Geol. 2010. V. 273. P. 136–149.
 25. Pokrovsky O.S., Shirokova L.S., Viers J. et al. Fate of colloids during estuarine mixing in the Arctic // Ocean Science. 2014. V. 10(1). P. 107–125.
 26. Sholkovitz E.R. The flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater // Geochim. Cosmochim. Acta. 1976. V. 40. P. 831–845.
 27. Trefrey J.H., Presley B.J. Heavy metal transport from the Mississippi river to the Gulf of Mexico // Marine pollutant transfer / H.L. Windom, R.A. Duce (Eds.). Toronto: Lexington Books, 1976. P. 39–76.

The Transitional Zone River–Sea (Marginal Filter) of the Severnaya Dvina River as the Effective Trap on the Way of Riverine Sedimentary Material to the Open Area of the White Sea

V. V. Gordeev^{a, #}, V. P. Shevchenko^a, A. N. Novigatsky^a, A. I. Kochenkova^a, D. P. Starodymova^a,
A. S. Likhov^a, S. K. Belorukov^a, A. E. Yakovlev^a

^a*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#]*e-mail: gordeev@ocean.ru*

The work is devoted to the results of generalization of the data of 20 years of investigations in the mixing waters transitional zone of the Severnaya Dvina River and the White sea (marginal filter zone), in which the processes of sedimentation and biogeochemical transformation of riverine sedimentary material lead to the significant losses of this material on its way to the open area of the sea. For the first time the average-weighted on river discharge estimations of so-called “clean” discharge of suspended material, dissolved and suspended particulate Fe and Mn were obtained on a base of significant material. These are the most close to reality discharges of these substances with taking into account the depending on the seasons losses in the marginal filter zone. It was determined that in average in a year from the gross volumes of arrived with river waters to the boundary with the sea, only about 40% of suspended sediments, 37% of total iron and near 50% of total manganese have reached its open areas. Namely these volumes ought to take into account when the geochemical balance computations and ecological investigations in the sea are carried out.

Keywords: Northern Dvina, river-sea mixing zone, losses of suspended matter, iron and manganese during mixing, assessments of “net” discharge of elements in year