

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ЭСТУАРИИ ЕНИСЕЯ И НА ПРИЛЕГАЮЩЕЙ АКВАТОРИИ КАРСКОГО МОРЯ И ЕГО МЕЖГОДОВАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ

© 2019 г. А. В. Савенко^{а,*}, О. С. Покровский^{б,с}

^а *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Геологический факультет*

Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

^б *Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН
Россия, 163000 Архангельск, наб. Северной Двины, 23*

^с *Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, 634050 Томск, просп. Ленина, 36*

**e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru*

Поступила в редакцию 25.05.2018 г.

После доработки 02.10.2018 г.

Принята к печати 30.10.2018 г.

По данным натурных наблюдений 2009–2016 гг. изучено распределение растворенных веществ (главные ионы, биогенные и другие микроэлементы) в эстуарии Енисея и на прилегающей акватории. Полученные результаты сопоставлены с имеющимися в литературе данными гидрохимических исследований этого района. Показано, что миграция ионов основного солевого состава (Na, K, Mg, Ca, SO₄) и ряда микроэлементов (Li, Rb, Cs, Sr, B, F, Cr, Ge, As, Mo, U) описывается устойчивыми в многолетнем плане уравнениями консервативного смешения речной и морской водных масс. Щелочность также относится к консервативным компонентам, однако для нее характерна значительная пространственно-временная изменчивость распределения, обусловленная сложной гидрологической структурой Енисейского залива и прилегающей части Карского моря. В вегетационный период концентрации P_{мин}, Si и V в распресненных водах эвфотического слоя снижаются с ростом содержания хлоридов в результате извлечения фитопланктоном. Потери этих элементов достигают соответственно 30–57, 30 и 9% от их поступления с речным стоком. Содержание растворенных P_{мин} и V в промежуточном и придонном слоях эстуария Енисея существенно увеличивается с ростом солёности вследствие разложения осаждающегося органического вещества, тогда как реминерализация кремния происходит намного менее интенсивно. Барий на протяжении всего эстуария интенсивно десорбируется с речных взвесей в количестве, достигающем 20–100% поступления его растворенных форм с речным стоком в зависимости от сезонных вариаций химического состава последнего. Миграция в зоне смешения речных и морских вод растворенных форм тяжелых металлов (Mn, Fe, Pb) и элементов-гидролизатов (Al, Ti, Y, La, Ce, Pr) контролируется, по-видимому, процессом коагуляции и флокуляции органических и органо-минеральных коллоидов, о чем свидетельствует резкое снижение концентраций этих элементов на начальном этапе осолонения (на 20–61%) с последующим приближением к характеристикам морской водной массы.

Ключевые слова: эстуарий Енисея, Карское море, зона смешения речных и морских вод, главные ионы, биогенные элементы, микроэлементы, растворенные формы, консервативное и неконсервативное поведение

DOI: 10.31857/S0016-75256411175-1186

Гидрохимические исследования устьевых областей рек Российской Арктики, начавшиеся почти полтора столетия назад, в настоящее время резко активизировались в связи с предполагаемым потеплением климата, которое, по прогнозным оценкам, должно в наибольшей степени проявиться в арктической зоне. Поступление в Северный Ледовитый океан хими-

ческих элементов в растворенном состоянии, в форме взвесей и в составе влекомых наносов на порядок интенсивнее по сравнению с другими океанами: несмотря на то, что на долю Северного Ледовитого океана приходится чуть более 1% объема вод Мирового океана, он принимает около 10% глобального речного стока. Основная химическая трансформация мате-

рикового стока растворенных и взвешенных веществ осуществляется в пределах устьевых областей рек, исследование которых в арктическом регионе сопряжено с большими трудностями в силу особенностей климата, осложняющих проведение полевых работ в холодный период года. Тем не менее для многих крупных рек (Кеми, Онеги, Северной Двины, Мезени, Оби, Енисея, Лены) получены данные о закономерностях миграции взвешенных и в меньшей степени растворенных форм химических элементов в зоне смешения речных и морских вод (Мискевич, 1988; Martin et al., 1993; Dai, Martin, 1995; Галимов и др., 1996; Cauwet, Sidorov, 1996; Савенко, 2003; Савенко, Ефимова, 2007; Gordeev et al., 2007; Овсепян, Федоров, 2011; Гордеев, 2012; Савенко и др., 2016 и др.). Однако в число анализируемых компонентов входили главным образом биогенные элементы, определяющие биологическую продуктивность акваторий, и тяжелые металлы как наиболее распространенные неорганические загрязнители. В связи с этим представляет несомненный интерес расширение круга исследуемых элементов и выявление степени сезонной и межгодовой изменчивости распределения наиболее изученных компонентов.

В настоящей работе по данным за 2009, 2010 и 2016 гг. получена количественная характеристика трансформации макро- и микроэлемент-

ного состава вод в эстуарии Енисея и на прилегающей акватории Карского моря с учетом межгодовой изменчивости распределения растворенных компонентов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалом для исследований послужили пробы воды, отобранные в ходе комплексных экспедиций на судне “Советская Арктика” 29 августа – 11 сентября 2009 г. и 10–25 сентября 2010 г. и любезно предоставленные И.Д. Стрелецкой (Географический факультет МГУ), а также во время гидролого-гидрохимической съемки Енисейского залива 30 марта – 6 апреля 2016 г., выполненной сотрудниками ИО РАН П.Н. Маккавеевым и П.В. Хлебопашевым на судне “Норникель”.

Исследования охватывали всю устьевую область Енисея, а также примыкающую к ней акваторию Гыданской губы. В 2009 г. работы выполнялись на 17 станциях, на 10 из которых были опробованы как поверхностные, так и глубинные горизонты. В 2010 и 2016 гг. пробоотбор производился соответственно на 14 и 12 станциях в поверхностном слое. Расположение станций показано на рис. 1 за исключением двух наиболее удаленных: ст. I-1 на речном участке около с. Потапово ($68^{\circ}40'$ с.ш., $86^{\circ}16'$ в.д.) и ст. II-10, находящейся в открытом море ($76^{\circ}10'$ с.ш., $75^{\circ}15'$ в.д.).

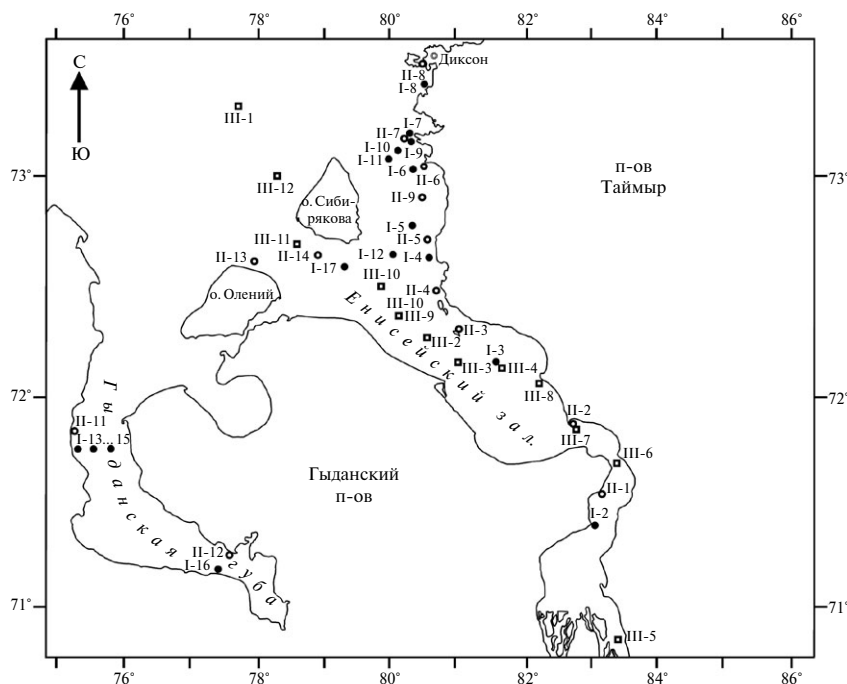


Рис. 1. Расположение станций отбора проб в эстуарии Енисея и на прилегающей акватории в 2009 (I-№), 2010 (II-№) и 2016 (III-№) гг.

Отобранные пластиковым батометром пробы воды сразу после подъема на борт судна подвергались фильтрации и консервации. Для анализа содержания компонентов основного солевого состава и фтора пробы отфильтровывали через плотный бумажный фильтр; для анализа содержания биогенных элементов после фильтрации через плотный бумажный фильтр в полипропиленовые флаконы добавляли небольшое количество хлороформа (1 мл на 100 мл пробы); для анализа микроэлементного состава пробы воды фильтровали через мембранный фильтр 0.45 мкм в полипропиленовые флаконы с предварительно внесенными туда аликвотами 5 N азотной кислоты марки ос.ч. (0.2 мл на 8 мл пробы). Определения выполняли с использованием комплекса аналитических методов: объемного титрования (Cl, Alk), капиллярного электрофореза (SO₄), спектрофотометрии (P, Si), ионометрии (F) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Na, K, Mg, Ca, микроэлементы). Погрешность измерений не превышала ±3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Консервативные растворенные компоненты. Обработка результатов проведенных исследований, представленных в табл. 1 и 2, показала, что распределение ионов основного солевого состава (Na, K, Mg, Ca, SO₄) и растворенных форм ряда изученных микроэлементов (Li, Rb, Cs, Sr, V, F, Cr, Ge, As, Mo, U) в эстуарии Енисея соответствует консервативному типу поведения, описываясь линейными уравнениями связи их концентраций с содержанием хлоридов

$$[i, \text{мг/л}] = a + b [\text{Cl}, \text{мг/л}], \quad (1)$$

где a – параметр, близко соответствующий концентрации элемента i в речных водах, выраженной в мг/л; b – угловой коэффициент. Численные значения параметров a и b для этих элементов, приведенные в табл. 3, в разные годы наблюдений близки между собой, что свидетельствует об отсутствии существенного влияния изменчивости химического состава речного стока на закономерности их миграции в зоне смешения речных и морских вод.

Щелочность также относится к консервативным компонентам, однако этому показателю свойственна пространственная неоднородность, обусловленная сложной гидрологической структурой Енисейского залива и прилегающей части Карского моря, сформированной под влиянием нескольких источников опреснения и затока

соленых вод (Стунжас, 1995; Маккавеев и др., 2010б; Полухин, Маккавеев, 2017 и др.).

Как видно на рис. 2, для летне-осеннего паводочного периода 2009–2010 гг. большинство проб, отобранных из промежуточного и придонного слоев, а также частично из поверхностного слоя, образуют общую линейную зависимость между величиной щелочности и содержанием хлоридов:

$$[\text{Alk}, \text{мг-экв/л}] = 0.77 + 8.77 \times 10^{-5} [\text{Cl}, \text{мг/л}], \quad r = 0.994, \quad (2)$$

граничными значениями которой служат $\text{Alk} = 0.77$ мг-экв/л в пресных водах и 2.35 мг-экв/л в при хлорности 18 г/л. Первая величина попадает в диапазон оценок $\text{Alk} = 0$ для приустьевых районов Енисейского залива в аналогичный период 1993, 2011 и 2014 гг.: 0.58–1.11 мг-экв/л (Стунжас, 1995; Полухин, Маккавеев, 2017); последняя – близка к среднему значению для морской водной массы: 2.30–2.32 мг-экв/л (Маккавеев и др., 2010б, 2015). Вместе с тем основная часть распресненных поверхностных проб образует отдельные зависимости: в 2009 г. с пониженной щелочностью (за исключением станции I-1):

$$[\text{Alk}, \text{мг-экв/л}] = 0.36 + 1.98 \times 10^{-4} [\text{Cl}, \text{мг/л}], \quad r = 0.863,$$

а в 2010 г. – с повышенной щелочностью:

$$[\text{Alk}] = \text{const} = 1.11 \text{ мг-экв/л},$$

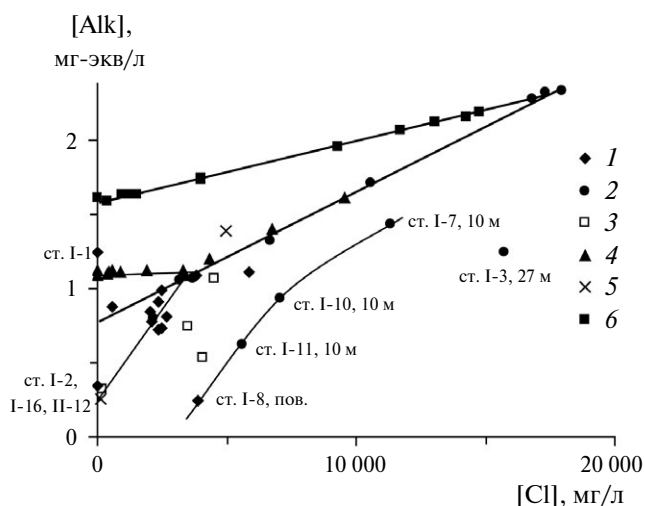


Рис. 2. Распределение щелочности в эстуарии Енисея и на прилегающей акватории.

1 – эстуарий Енисея, 2009 г., поверхностный слой; 2 – то же, промежуточный и придонный горизонты; 3 – Гыданская губа, 2009 г., поверхностный слой; 4 – эстуарий Енисея, 2010 г., поверхностный слой; 5 – Гыданская губа, 2010 г., поверхностный слой; 6 – эстуарий Енисея, 2016 г., поверхностный слой.

Таблица 1. Величины хлорности, щелочности и содержание растворенных фосфатов, кремния и фтора в эстуарии Енисея и на прилегающей акватории в 2009, 2010 и 2016 гг.*

№ станции	Горизонт, м	[Cl], мг/л	[Alk], мг-экв/л	[P _{мин}], мкг/л	[Si], мг/л	[F], мг/л
2009 г.						
I-1	0.2	12.1	1.25	12.7	2.38	0.19
I-2	0.2	23.8	0.34	20.4	2.31	0.12
I-3	0.2	596	0.88	12.4	2.02	0.15
«	27.0	15700	1.25	28.1	1.12	1.05
I-4	0.2	2050	0.85	14.4	1.65	0.19
«	10.0	2160	0.80	12.8	1.56	0.21
I-5	0.2	2460	0.99	11.0	1.50	0.22
«	10.0	3710	1.07	11.4	1.33	0.29
I-6	0.2	2070	0.78	9.4	1.50	0.20
I-7	0.2	2670	0.81	9.6	1.36	0.23
«	10.0	11370	1.43	23.9	1.08	0.80
I-8	0.2	3910	0.25	14.5	1.23	0.29
«	10.0	10550	1.71	15.5	0.97	0.74
«	24.0	17970	2.33	8.1	0.69	1.24
I-9	0.2	2350	0.72	15.4	1.52	0.22
«	10.0	3160	1.06	9.8	1.50	0.25
«	22.0	17310	2.32	33.3	0.71	1.18
I-10	0.2	2490	0.73	14.4	1.47	0.21
«	10.0	7050	0.93	10.5	1.24	0.52
I-11	0.2	2350	0.91	9.5	1.50	0.22
«	10.0	5610	0.62	11.0	1.28	0.42
I-12	0.2	3840	1.09	10.0	1.42	0.30
«	16.0	16840	2.28	31.6	0.76	1.16
I-13	0.2	3520	0.74	6.7	0.40	0.27
I-14	0.2	4050	0.53	7.3	0.50	0.30
I-15	0.2	4500	1.07	6.2	0.73	0.30
I-16	0.2	173	0.33	12.9	0.17	0.06
I-17	0.2	5860	1.11	10.5	1.24	0.44
«	10.0	6700	1.32	10.2	1.19	0.49
2010 г.						
II-1	0.2	11.1	1.09	7.1	2.46	0.13
II-2	«	18.4	1.12	2.7	2.18	0.14
II-3	«	459	1.11	1.5	—	0.11
II-4	«	559	1.12	3.2	2.25	0.11
II-5	«	375	1.10	2.9	2.12	0.11
II-6	«	4350	1.20	1.9	—	0.35
II-7	«	6740	1.40	1.8	—	0.50
II-8	«	9570	1.61	1.5	—	0.66
II-9	«	1930	1.12	—	1.75	0.20
II-10	«	3350	1.09	—	1.61	0.28
II-11	«	4940	1.39	1.9	1.42	0.39
II-12	«	142	0.26	8.9	1.83	0.11
II-13	«	3310	1.12	1.9	1.23	0.29
II-14	«	881	1.11	2.0	—	0.14
2016 г.						
III-1	0.2	14780	2.19	21.7	1.28	1.01
III-2	«	4020	1.74	12.7	3.24	0.33
III-3	«	1550	1.63	14.5	3.55	0.19
III-4	«	4020	1.73	13.7	3.17	0.33
III-5	«	21.6	1.61	18.9	3.66	0.15
III-6	«	363	1.59	18.3	3.80	0.13
III-7	«	963	1.63	15.8	3.76	0.16
III-8	«	1290	1.63	17.4	3.51	0.18
III-9	«	9310	1.96	15.3	2.21	0.65
III-10	«	11720	2.07	18.1	1.76	0.81
III-11	«	13070	2.12	18.6	1.62	0.90
III-12	«	14240	2.15	20.2	1.45	1.00

* — Здесь и в табл. 2 прочерк означает отсутствие данных.

Таблица 2. Содержание растворенных форм микроэлементов в эстуарии Енисея и на прилегающей акватории в 2009 и 2016 гг.

№ стан- ции	Гори- зонг, м	мкг/л										нг/л											
		Li	Rb	Cs	Sr	Ba	B	V	Cr	Ge	As	Mo	U	Mn	Fe	Pb	Al	Ti	Y	La	Ce	Pr	
2009 г.																							
I-1	0.2	—	0.70	—	0.22	4.39	0.011	0.98	0.17	0.006	0.39	0.61	0.31	7.78	90.4	—	16.0	—	—	—	—	—	—
I-2	0.2	—	0.59	—	0.20	5.22	0.011	1.04	0.16	0.006	0.40	0.61	0.29	4.30	81.2	—	14.7	—	—	—	—	—	—
I-3	0.2	—	3.87	—	0.38	5.87	0.13	1.10	0.43	0.022	0.41	0.76	0.23	2.95	78.7	—	12.7	—	—	—	—	—	—
«	27.0	—	94.8	—	6.39	11.7	3.50	0.96	2.31	0.396	1.35	8.57	2.41	1.65	16.9	—	5.6	—	—	—	—	—	—
I-4	0.2	—	12.7	—	0.99	7.75	0.47	0.94	0.55	0.059	0.43	1.27	0.38	4.91	62.5	—	14.4	—	—	—	—	—	—
«	10.0	—	13.2	—	0.98	7.23	0.50	0.97	0.48	0.063	0.44	1.33	0.40	1.73	63.1	—	8.04	—	—	—	—	—	—
I-5	0.2	—	17.3	—	1.10	7.55	0.57	0.96	0.45	0.061	0.55	1.79	0.48	3.88	56.1	—	11.3	—	—	—	—	—	—
«	10.0	—	23.4	—	1.56	7.93	0.85	0.86	0.79	0.076	0.66	2.35	0.66	1.40	51.9	—	8.35	—	—	—	—	—	—
I-6	0.2	—	13.3	—	0.92	6.96	0.48	0.81	0.50	0.056	0.50	1.36	0.37	2.43	70.7	—	10.2	—	—	—	—	—	—
I-7	0.2	—	16.6	—	1.15	7.24	0.62	0.87	0.59	0.048	0.56	1.61	0.47	1.96	67.4	—	8.41	—	—	—	—	—	—
«	10.0	—	68.4	—	4.71	12.4	2.58	1.04	1.57	0.232	1.06	5.93	1.78	1.93	24.8	—	4.59	—	—	—	—	—	—
I-8	0.2	—	23.3	—	1.67	8.27	0.89	0.77	0.72	0.106	0.52	2.28	0.66	1.88	53.3	—	7.76	—	—	—	—	—	—
«	10.0	—	63.7	—	4.43	11.2	2.43	0.81	1.62	0.272	0.99	5.70	1.68	2.13	20.1	—	5.80	—	—	—	—	—	—
«	24.0	—	109	—	7.32	8.05	4.04	1.22	2.61	0.379	1.60	9.25	2.71	1.67	18.6	—	4.27	—	—	—	—	—	—
I-9	0.2	—	14.2	—	1.06	8.03	0.54	0.91	0.56	0.053	0.42	1.87	0.44	1.52	67.2	—	12.3	—	—	—	—	—	—
«	10.0	—	19.4	—	1.42	8.36	0.75	0.91	0.80	0.060	0.50	2.01	0.55	1.65	64.9	—	9.04	—	—	—	—	—	—
«	22.0	—	105	—	7.13	9.22	3.91	1.26	2.46	0.430	1.58	8.98	2.65	1.52	16.9	—	5.45	—	—	—	—	—	—
I-10	0.2	—	16.1	—	1.10	7.55	0.58	0.88	0.57	0.059	0.52	1.77	0.47	4.24	53.6	—	9.71	—	—	—	—	—	—
«	10.0	—	43.9	—	2.97	10.8	1.63	0.88	1.30	0.172	0.85	4.21	1.18	2.78	34.0	—	10.3	—	—	—	—	—	—
I-11	0.2	—	14.6	—	1.04	7.58	0.54	0.90	0.69	0.060	0.49	1.46	0.44	1.65	61.7	—	8.65	—	—	—	—	—	—
«	10.0	—	33.4	—	2.32	9.87	1.28	0.78	1.00	0.133	0.70	2.94	0.95	1.87	39.2	—	8.59	—	—	—	—	—	—
I-12	16.0	—	102	—	6.94	10.0	3.85	1.15	2.53	0.360	1.46	8.21	2.58	1.37	17.2	—	4.23	—	—	—	—	—	—
I-13	0.2	—	20.9	—	1.47	6.31	0.82	0.77	0.89	0.092	0.50	2.27	0.62	2.73	38.7	—	14.1	—	—	—	—	—	—
I-14	0.2	—	23.1	—	1.66	6.35	0.93	0.88	0.82	0.087	0.61	2.19	0.68	2.12	41.8	—	12.6	—	—	—	—	—	—
I-15	0.2	—	29.3	—	1.84	7.74	0.99	0.91	0.80	0.126	0.74	2.88	0.72	2.74	46.3	—	12.5	—	—	—	—	—	—
I-16	0.2	—	1.57	—	0.07	2.54	0.045	0.90	0.34	0.007	0.35	0.31	0.09	3.38	38.1	—	19.7	—	—	—	—	—	—
I-17	0.2	—	35.2	—	2.43	9.26	1.31	0.84	1.16	0.126	0.78	3.63	0.95	1.22	36.5	—	12.1	—	—	—	—	—	—
«	10.0	—	40.8	—	2.84	10.0	1.55	0.76	1.26	0.158	0.89	4.04	1.11	2.24	41.7	—	10.5	—	—	—	—	—	—
2016 г.																							
III-1	0.2	131	89.1	0.223	6.07	11.2	—	—	2.09	0.350	1.40	7.65	2.26	0.97	19.4	0.030	—	0.02	18.2	5.4	6.1	1.0	—
III-2	«	38.1	23.8	0.056	1.89	18.8	—	—	0.61	0.096	0.61	2.75	0.81	2.42	62.5	0.038	—	0.23	29.2	11.9	12.7	3.1	—
III-3	«	15.6	9.56	0.024	0.89	19.5	—	—	0.48	0.040	0.41	1.40	0.49	4.30	96.8	0.048	—	0.37	43.2	17.2	20.1	4.8	—
III-4	«	36.6	25.1	0.064	1.87	18.1	—	—	0.79	0.088	0.62	2.69	0.88	2.05	64.9	0.040	—	0.25	30.4	12.3	13.8	3.4	—
III-5	«	2.23	0.62	0.002	0.26	16.8	—	—	0.24	0.006	0.37	0.78	0.29	10.7	107	0.115	—	0.39	51.3	22.5	24.2	6.5	—
III-6	«	4.98	2.53	0.006	0.43	17.9	—	—	0.31	0.017	0.34	0.89	0.34	6.22	103	0.059	—	0.43	46.8	20.4	22.4	5.4	—
III-7	«	10.2	6.09	0.014	0.67	19.0	—	—	0.37	0.025	0.38	1.15	0.42	5.01	96.1	0.050	—	0.39	46.8	18.8	18.8	4.7	—
III-8	«	13.1	7.86	0.019	0.82	19.6	—	—	0.45	0.036	0.41	1.33	0.45	4.72	102	0.048	—	0.36	43.9	18.5	19.1	5.2	—
III-9	«	82.9	55.6	0.136	3.84	15.1	—	—	1.58	0.218	1.02	5.08	1.58	1.29	24.0	0.035	—	0.07	20.2	7.8	8.4	2.1	—
III-10	«	105	70.5	0.169	4.73	12.8	—	—	1.82	0.254	1.17	6.22	1.89	1.26	21.5	0.031	—	0.03	19.6	6.3	6.9	1.4	—
III-11	«	116	78.4	0.194	5.25	12.4	—	—	1.95	0.305	1.31	7.20	2.05	1.17	19.8	0.032	—	0.03	18.6	6.5	7.3	1.2	—
III-12	«	127	85.2	0.208	5.71	11.7	—	—	2.08	0.347	1.31	7.10	2.24	0.93	20.7	0.030	—	0.02	19.4	5.9	5.8	1.2	—

Таблица 3. Распределение ионов основного солевого состава и растворенных форм биогенных элементов и микроэлементов в эстуарии Енисея

Компонент <i>i</i>	Годы наблюдений*	Поведение	Параметры зависимостей (1) или величины дополнительного поступления (удаления)			Число проб (<i>n</i>)
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	
<i>Главные ионы</i>						
Na	2009, 2016	Конс.	10.9	0.552	0.998	40
K	То же	Конс.	1.08	0.0202	0.999	40
Mg	«	Конс.	3.87	0.0665	0.999	40
Ca	1993	Конс.	22.6	0.0252	0.992	22
	2009, 2016	«	9.26	0.0206	0.999	40
SO ₄	То же	Конс.	15.7	0.141	0.999	40
<i>Биогенные и биологически активные элементы</i>						
P _{мин}	2009, 2010, 2016	Неконс.	Потери**, максимум 30–57% при [Cl] = 1.0–2.5 г/л			53
Si	То же	Неконс.	Потери**, максимум 30% при [Cl] = 2.0–3.0 г/л			50
V	2009	Неконс.	Потери**, максимум 9% при [Cl] = 3.0–3.5 г/л			28
<i>Микроэлементы</i>						
Li	2016	Конс.	1.9'10 ⁻³	8.75'10 ⁻⁶	0.999	12
Rb	2009, 2016	Конс.	4.6'10 ⁻⁴	6.00'10 ⁻⁶	0.999	40
Cs	2016	Конс.	5.1'10 ⁻⁷	1.47'10 ⁻⁸	0.999	12
Sr	1993	Конс.	0.14	3.84'10 ⁻⁴	0.995	22
	2009, 2016	«	0.16	3.97'10 ⁻⁴	0.999	40
Ba	«	Неконс.	Избыток, максимум 20–106% при [Cl] = 1.3–13 г/л			40
B	1993	Конс.	0.082	1.95'10 ⁻⁴	0.989	18
	2009	«	0.012	2.26'10 ⁻⁴	0.999	28
F	1993	Конс.	0.010	6.68'10 ⁻⁵	0.977	22
	2009, 2010, 2016	«	0.084	6.22'10 ⁻⁵	0.996	55
Cr	2009, 2016	Конс.	2.7'10 ⁻⁴	1.30'10 ⁻⁷	0.993	40
Ge	То же	Конс.	4.4'10 ⁻⁶	2.28'10 ⁻⁸	0.993	40
As	«	Конс.	3.4'10 ⁻⁴	6.92'10 ⁻⁸	0.992	40
Mo	«	Конс.	5.5'10 ⁻⁴	4.84'10 ⁻⁷	0.997	40
U	«	Конс.	1.7'10 ⁻⁴	1.42'10 ⁻⁷	0.996	40
Mn	2009, 2016	Неконс.	Потери, максимум 54–61% при [Cl] = 3.0–4.0 г/л			40
Fe	То же	Неконс.	Потери, максимум 28–34% при [Cl] = 6.5–8.5 г/л			40
Pb	2016	Неконс.	Потери, максимум 20% при [Cl] = 3.0–4.5 г/л			12
Al	2009	Неконс.	Потери, максимум 32% при [Cl] = 4.0–6.0 г/л			28
Ti	2016	Неконс.	Потери, максимум 25% при [Cl] = 6.5–8.5 г/л			12
Y	То же	Неконс.	Потери, максимум 26% при [Cl] = 4.0–6.0 г/л			12
La	«	Неконс.	Потери, максимум 26% при [Cl] = 4.0–6.0 г/л			12
Ce	«	Неконс.	Потери, максимум 26% при [Cl] = 4.0–5.0 г/л			12
Pr	«	Неконс.	Потери, максимум 26% при [Cl] = 4.0–5.0 г/л			12

* – Результаты измерений, проведенных в 1993 г., опубликованы в работе А.В. Савенко (2003);

** – данные относятся к вегетационному периоду. В период зимней межени степень неконсервативности распределения незначительна.

которые сходятся с основным уравнением (2) в одной точке при содержании хлоридов 3.3 г/л и щелочности 1.1 мг-экв/л. Пониженная щелочность также свойственна опресненным водам Гыданского залива. Еще одна линза вод с более низкой щелочностью обнаружена в 2009 г. около побережья Таймыра севернее о. Сибирякова (промежуточные слои станций I-11, I-10, I-7 и поверхностный слой станции I-8), а также отмечен локальный минимум щелочности в придонном горизонте станции I-3 в средней части Енисейского залива.

Съемка 2016 г. характеризует меженный период, когда в питании реки преобладает поступление обогащенных гидрокарбонатами подземных вод, что отражается на параметрах распределения щелочности:

$$[\text{Alk, мг-экв/л}] = 1.58 + 4.08 \times 10^{-5} [\text{Cl, мг/л}], \quad r = 0.999, \quad (3)$$

которая в области наибольшей солености также достигает типичной для морской водной массы величины (рис. 2).

Неконсервативные растворенные компоненты. Неконсервативное поведение в эстуарии Енисея установлено для фосфатов ($P_{\text{мин}}$), кремния, ванадия, бария, алюминия, титана, циркония, марганца, железа, свинца, иттрия, лантана, церия и празеодима. Максимальные величины их дополнительного поступления (удаления) в зоне смешения речных и морских вод приведены в табл. 3.

В поверхностном распресненном слое во время съемок 2009–2010 гг. происходило снижение концентрации растворенных фосфатов с ростом содержания хлоридов (рис. 3), обусловленное, по-видимому, процессами биологической ассимиляции. При этом в 2010 г. концентрация $P_{\text{мин}}$ на речной границе зоны смешения (0.007–0.009 мг/л) была примерно в 2 раза ниже соответствующих значений 2009 г. (0.013–0.020 мг/л), что вызывало практически полное удаление фосфатов из раствора при содержании хлоридов свыше 0.5 г/л. Подобные вариации распределения фосфатов в поверхностных водах при сохранении общей тенденции к снижению концентрации с ростом солености наблюдались и в ходе предшествующих гидрохимических исследований эстуария Енисея, проводившихся в летне-осенний период 1993, 1999, 2003 и 2007 гг. (Gogdeev et al., 2007; Маккаев и др., 2010а).

В промежуточном слое (10 м) и придонных водах эстуария Енисея в 2009 г. отмечалось суще-

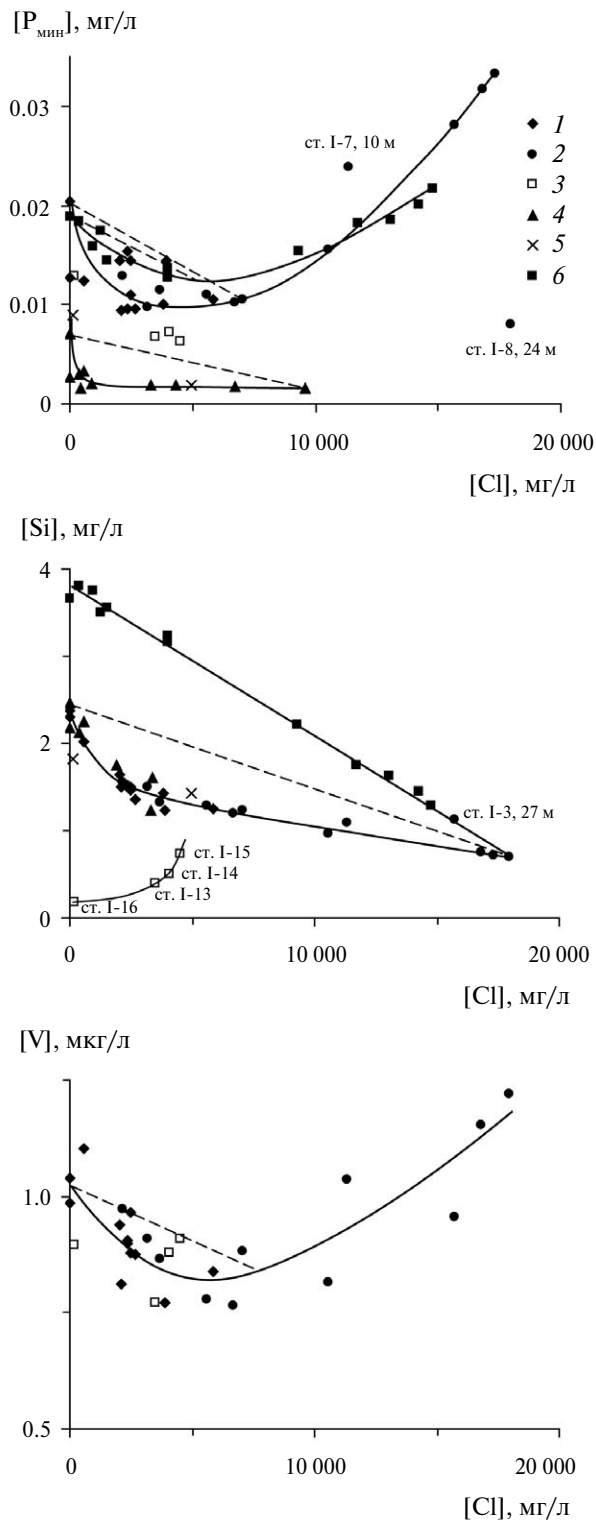


Рис. 3. Распределение растворенных фосфатов, кремния и ванадия в эстуарии Енисея и на прилегающей акватории.

1 – эстуарий Енисея, 2009 г., поверхностный слой; 2 – то же, промежуточный и придонный горизонты; 3 – Гыданская губа, 2009 г., поверхностный слой; 4 – эстуарий Енисея, 2010 г., поверхностный слой; 5 – Гыданская губа, 2010 г., поверхностный слой; 6 – эстуарий Енисея, 2016 г., поверхностный слой.

ственное увеличение концентрации растворенных фосфатов с ростом солености до величин, в 2 раза превышающих их среднее содержание на речной границе зоны смешения (0.033 мг Р/л при содержании хлоридов 17.3 г/л, или солености 31.3‰), что было установлено также в 1993, 1999, 2003 и 2007 гг. (Gordeev et al., 2007; Маккавеев и др., 2010а) и возникает вследствие разложения осаждающегося органического вещества детрита и отмерших организмов. Исключение из общей зависимости составляют лишь 2 пробы из придонных горизонтов на станциях I-7 и I-8 с повышенным и пониженным содержанием растворенных фосфатов, что связано, вероятно, с локальными особенностями обменных процессов на границе раздела вода—дно.

В период зимней межени наблюдается минимум биологической активности, следствием чего стало уменьшение удаления фосфатов из раствора на начальных стадиях осолонения во время съемки 2016 г. до 6% их содержания в речных водах по сравнению с 30–57% в 2009–2010 гг. и последующее плавное увеличение концентрации при смешении с обогащенной фосфатами водной массой Енисейского залива (рис. 3).

Снижение концентрации растворенного кремния в эстуарии Енисея с ростом содержания хлоридов описывалось общей для 2009 и 2010 гг. зависимостью, состоящей из двух линейных участков: с градиентом dSi/dCl , равным -3×10^{-4} на начальных стадиях смешения речных и морских вод и -5×10^{-5} при хлорности >2.5 г/л (рис. 3). Более высокий градиент изменения концентрации кремния в распресненных водах фотического слоя обусловлен, по-видимому, его потреблением диатомовыми водорослями, тогда как в нижележащих горизонтах продуцирование органического вещества прекращается, а реминерализация кремния происходит намного менее интенсивно, чем фосфатов. Существенное повышение концентрации кремния в придонных водах в результате его диффузии из донных отложений наблюдалось только на станции I-3. Обращают на себя внимание пробы, отобранные в 2009 г. со станций I-13–I-16 в Гыданской губе, которые отличались пониженным содержанием кремния и образовывали отдельную зависимость, хотя в 2010 г. концентрации кремния в этом районе были близки к таковым в эстуарии Енисея. В меженном стоке Енисея 2016 г. содержание растворенного кремния в 1.5 раза превышало таковое в вегетационный период 2009–2010 гг., а замедление внутриводоемых биологических процессов привело

к практически полному отсутствию неконсервативности его поведения в пределах эстуария. Факт сильной межгодовой изменчивости распределения растворенного кремния ранее был отмечен В.В. Гордеевым с соавторами (Gordeev et al., 2007): в 1993 и 2001 гг. в Енисейском заливе происходило уменьшение содержания кремния в процессе смешения речных вод с морскими, а в 1999 г., напротив, было зафиксировано его увеличение при солености $<10‰$.

Распределение ванадия практически идентично распределению фосфатов: в эвфотическом слое наблюдается снижение его концентрации, а в промежуточном и глубинном горизонтах — увеличение до значений, превышающих его среднее содержание на речной границе зоны смешения (рис. 3). Ванадий относится к биологически активным элементам, поэтому наиболее вероятной причиной такого неконсервативного поведения может служить биологический захват в зоне интенсивного продуцирования органического вещества и переход в раствор в нижележащих горизонтах в результате реминерализации органического вещества, на что указывал также В.В. Гордеев (2012).

Таким образом, отличительной чертой миграции фосфатов, кремния и ванадия в эстуарии Енисея является неконсервативное поведение, обусловленное их участием в продукционно-деструкционных процессах. Потери этих элементов в вегетационный период достигают соответственно 30–57, 30 и 9% их поступления с речным стоком при содержании хлоридов 1.0–2.5, 2.0–3.0 и 3.0–3.5 г/л, тогда как в период зимней межени влияние биологических процессов на распределение элементов этой группы незначительно.

Миграция бария, тяжелых металлов и элементов-гидролизатов в эстуарии Енисея осуществляется под влиянием химических процессов.

Так, для бария на протяжении всей зоны смешения речных и морских вод характерно дополнительное поступление в раствор за счет реакций ионного обмена в поглощенном комплексе речных взвесей (рис. 4). Десорбция бария происходит как при более низком, так и при более высоком его содержании в енисейских водах по сравнению с таковым в морской водной массе, что, однако, отражается на абсолютной величине максимального избытка растворенных форм и соответствующей ему солености. В летне-осенний паводочный период 2009 г. количество десорбируемого бария (5.1 мкг/л) было

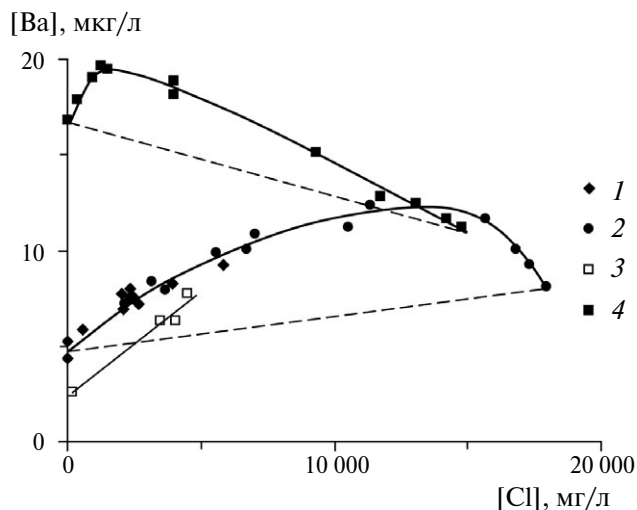
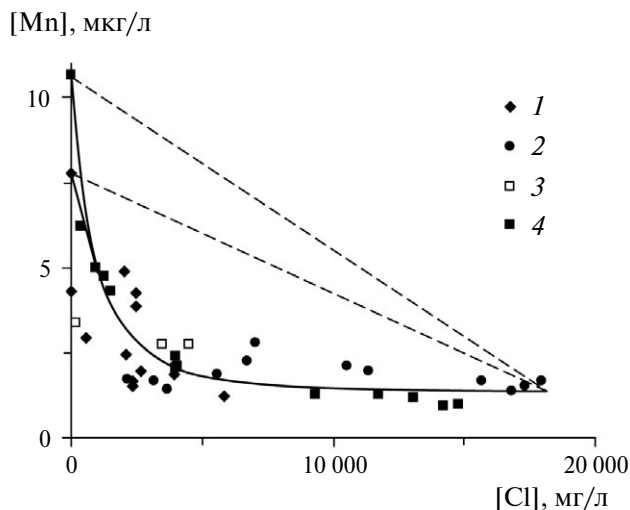


Рис. 4. Распределение растворенного бария в эстуарии Енисея и на прилегающей акватории.

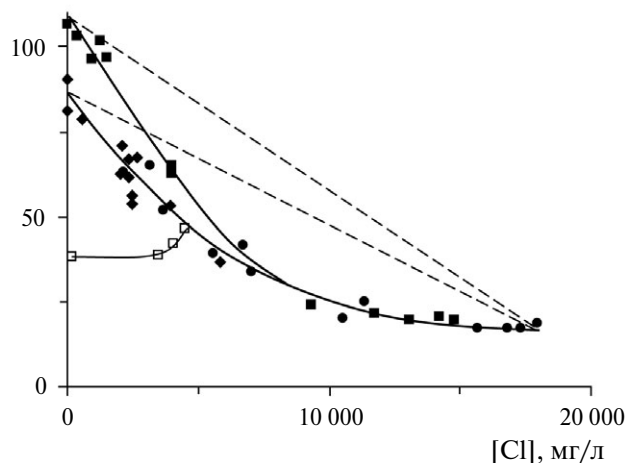
1 – эстуарий Енисея, 2009 г., поверхностный слой; 2 – то же, промежуточный и придонный горизонты; 3 – Гыданская губа, 2009 г., поверхностный слой; 4 – эстуарий Енисея, 2016 г., поверхностный слой.

сопоставимо с его концентрацией в речных водах (4.8 мкг/л) и достигало максимума при содержании хлоридов 10–13 г/л, тогда как при повышенной концентрации бария в меженном стоке 2016 г. (16.8 мкг/л) вклад десорбции в его суммарный вынос в океан был менее значим: наибольшее поступление бария составило 3.3 мкг/л, или 20% содержания в речных водах, и было зафиксировано при хлорности 1.3 г/л.

Концентрации растворенных форм тяжелых металлов (Mn, Fe, Pb) и элементов-гидролизатов (Al, Ti, Y, La, Ce, Pr), которые присутствуют в природных водах, помимо истинно растворенного состояния, в виде органических и органоминеральных коллоидов, резко снижались в области низкой и средней солености (рис. 5–7), главным образом в результате коагуляции и флокуляции коллоидной фракции, контролирующей миграцию этих элементов в большинстве устьевых областей рек мира (Гордеев, 2012). При дальнейшем возрастании солености происходило замедление снижения концентраций и асимптотическое приближение к характеристикам морской водной массы. Максимальные потери марганца, железа и алюминия составили 4.2–6.5, 24–35 и 5.1 мкг/л (54–61, 28–34 и 32% их концентраций в енисейских водах) при содержании хлоридов от 3.0 до 8.5 г/л, тогда как удаление из раствора свинца, титана, иттрия, лантана, церия и празеодима было несколько меньше и достигало соответственно 11.8, 106, 13.5, 5.8, 6.2 и 1.7 нг/л (20–26% содержания в речном стоке)



[Fe], мкг/л



[Pb], мкг/л

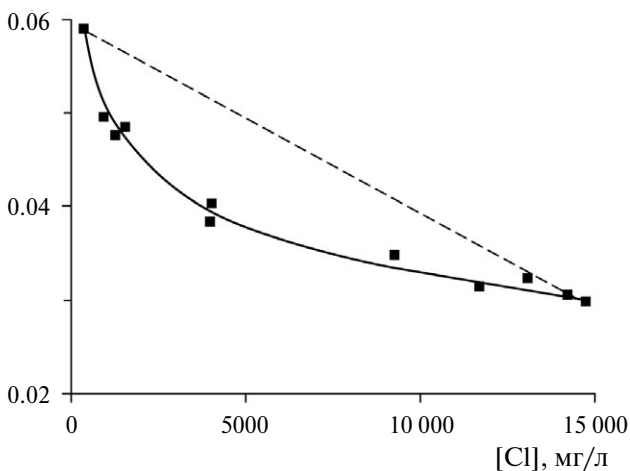


Рис. 5. Распределение растворенных форм марганца, железа и свинца в эстуарии Енисея и на прилегающей акватории.

1 – эстуарий Енисея, 2009 г., поверхностный слой; 2 – то же, промежуточный и придонный горизонты; 3 – Гыданская губа, 2009 г., поверхностный слой; 4 – эстуарий Енисея, 2016 г., поверхностный слой.

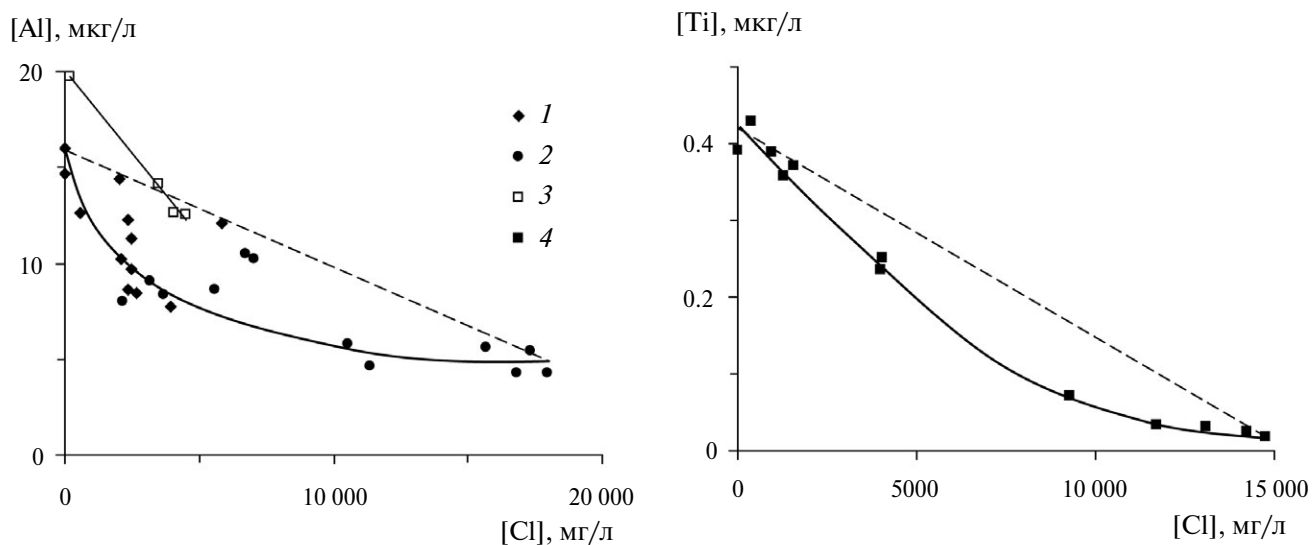


Рис. 6. Распределение растворенных форм алюминия и титана в эстуарии Енисея и на прилегающей акватории. 1 – эстуарий Енисея, 2009 г., поверхностный слой; 2 – то же, промежуточный и придонный горизонты; 3 – Гыданская губа, 2009 г., поверхностный слой; 4 – эстуарий Енисея, 2016 г., поверхностный слой.

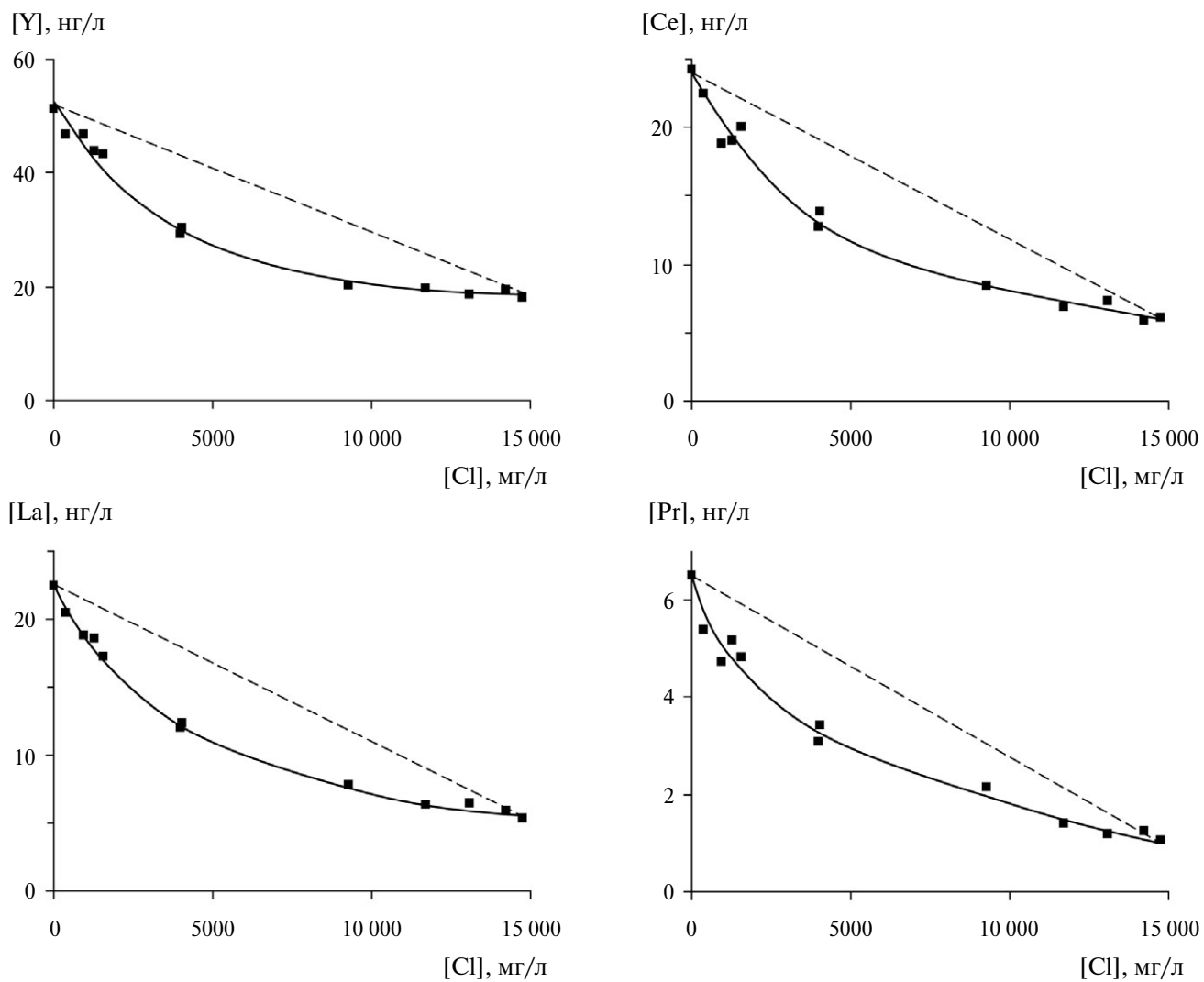


Рис. 7. Распределение растворенных форм иттрия, лантана, церия и празеодима в эстуарии Енисея в 2016 г.

в том же диапазоне хлорности. Можно предположить, что изменчивость химического состава речного стока играет в распределении элементов этой группы подчиненную роль, о чем свидетельствует близость формы зависимостей концентраций растворенных железа и марганца от содержания хлоридов в 2009 и 2016 гг.

ВЫВОДЫ

1. По материалам экспедиционных исследований 2009–2016 гг. с привлечением литературных данных в устьевой области Енисея установлено устойчивое в многолетнем плане консервативное поведение главных ионов (Na , K , Mg , Ca , SO_4) и ряда микроэлементов (Li , Rb , Cs , Sr , B , F , Cr , Ge , As , Mo , U) с близкими для разных лет параметрами зависимостей их концентраций от содержания хлоридов.

2. Для щелочности, которая также относится к консервативным компонентам, отмечается значительная пространственно-временная изменчивость распределения вследствие сложной гидрологической структуры Енисейского залива и прилегающей части Карского моря, сформированной под влиянием нескольких источников опреснения, сезонных вариаций химического состава речного стока и затока соленых вод.

3. Поведение биогенных и биологических активных элементов ($\text{P}_{\text{мин}}$, Si и V) в вегетационный период контролируется участием в продукционно-деструкционных процессах. В распресненных водах эвфотического слоя наблюдается их извлечение из раствора водными организмами, тогда как в промежуточном и придонном слоях содержание растворенных форм фосфатов и ванадия увеличивается с ростом солености вследствие разложения осаждающегося органического вещества, а реминерализация кремния происходит намного менее интенсивно. В период зимней межени влияние биологических процессов на распределение элементов этой группы незначительно.

4. Барий в зоне смешения речных и морских вод интенсивно десорбируется с речных взвесей в количестве, достигающем 20–100% поступления его растворенных форм с речным стоком в зависимости от сезонных вариаций химического состава последнего: чем ниже концентрация бария в енисейских водах, тем больше эффективность его десорбции.

5. Миграционная способность тяжелых металлов (Mn , Fe , Pb) и элементов-гидролизатов (Al , Ti , Y , La , Ce , Pr) в эстуарии Енисея, подобно

устьевым областям других рек мира, снижается в результате иммобилизации их коллоидной фракции: в области низкой и средней солености удаляется до 20–61% содержания их растворенных форм.

Источник финансирования

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16–05–00369).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Галимов Э.М., Кодина Л.А., Степанец О.В., Коробейник Г.С. (2006) Биогеохимия российской Арктики. Карское море. Результаты исследований по проекту SIRRO 1995–2003 годы. *Геохимия* (11), 1138–1191.
- E. M. Galimov, L. A. Kodina, O. V. Stepanets, and G. S. Korobeinik (2006) Biogeochemistry of the Russian Arctic. Kara Sea: Research Results under the SIRRO Project, 1995–2003. *Geochem. Int.* **44** (11) 1053–1104.
- Гордеев В.В. (2012) Геохимия системы река–море. М., 452 с.
- Маккавеев П.Н., Мельникова З.Г., Полухин А.А., Степанова С.В., Хлебопашев П.В., Чульцова А.Л. (2015) Гидрохимическая характеристика вод западной части Карского моря (по материалам 59-го рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш”). *Океанология* **55**(4), 540–551.
- Маккавеев П.Н., Стунжас П.А., Мельникова З.Г., Хлебопашев П.В., Якубов Ш.Х. (2010а) Гидрохимическая характеристика вод западной части Карского моря. *Океанология* **50**(5), 730–739.
- Маккавеев П.Н., Стунжас П.А., Хлебопашев П.В. (2010б) О выделении вод Оби и Енисея в распресненных линзах Карского моря в 1993 и 2007 гг. *Океанология* **50**(5), 740–747.
- Мискевич И.В. (1988) Гидрохимия устьевой области Онеги. *Водные ресурсы* (4), 74–84.
- Овсепян А.Э., Федоров Ю.А. (2011) Ртуть в устьевой области реки Северная Двина. Ростов-на-Дону: Росиздат, 198 с.
- Полухин А.А., Маккавеев П.Н. (2017) Особенности распространения материкового стока по акватории Карского моря. *Океанология* **57**(1), 25–37.
- Савенко А.В. (2003) Геохимия стронция, фтора и бора в зоне смешения речных и морских вод. М.: ГЕОС, 170 с.
- Савенко А.В., Демиденко Н.А., Покровский О.С. (2016) Химическая трансформация стока растворенных веществ в устьевых областях Онеги и Мезени. *Геохимия* (5), 447–456.
- Савенко А.В., Ефимова Л.Е. (2007) Трансформация стока растворенных веществ в зоне смешения речных и морских вод. *Геоэкологическое состояние Арктического побережья России и безопасность природопользования* (Под ред. Алексеевского Н.И.). М.: ГЕОС, 285–299.

- Стунжас П.А. (1995) Разделение вод Енисея и Оби в Карском море по щелочности и кремнию. *Океанология* **35**(2), 215–219.
- Cauwet G., Sidorov I. (1996) The biogeochemistry of Lena River: Organic carbon and nutrients distribution. *Marine Chem.* **53**(3–4), 211–227.
- Dai M.H., Martin J.M. (1995) First data on trace metal level and behaviour in two major Arctic river–estuarine systems (Ob and Yenisey) and in the adjacent Kara Sea, Russia. *Earth and Planet. Sci. Lett.* **131**(3–4), 127–141.
- Gordeev V.V., Beeskov B., Rachold V. (2007) Geochemistry of the Ob and Yenisey estuaries: A comparative study. *Berichte zur Polar- und Meeresforschung* **565**, 235 p.
- Martin, J.M., Guan, D.M., Elbaz-Poulichet, F. et al. (1993) Preliminary assessment of the distributions of some trace elements (As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn) in a pristine aquatic environment: The Lena River estuary (Russia). *Marine Chem.* **43**(1–4), 185–199.

DISTRIBUTION OF DISSOLVED MATTER IN THE YENISEI RIVER ESTUARY AND ADJACENT WATER AREA OF THE KARA SEA AND ITS INTERANNUAL VARIABILITY

© 2019 A. V. Savenko^{a, *}, O. S. Pokrovsky^{b, c}

^a*M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology
Russia, 119991 Moscow, Leninskiye Gory, 1*

^b*Federal Research Centre of Complex Studying of the Arctic Region RAS
Russia, 163000 Arkhangelsk, nab. Severnoi Dviny, 23*

^c*National Research Tomsk State University
Russia, 634050 Tomsk, prosp. Lenina, 36*

^{*}*e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru*

Received: 25.05.2018

Received version received: 02.10.2018

Accepted: 30.10.2018

The distribution of dissolved matter (major ions, nutrients, and trace elements) in the Yenisei River estuary and adjacent water area was studied according to the natural observations data from 2009–2016. These results were compared to the literature data of hydrochemical researches of this region. It was shown that transport of major ions (Na, K, Mg, Ca, SO₄) and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, B, F, Cr, Ge, As, Mo, U) is described by the stable in the long-term period equations of conservative mixing between riverine and seawater masses. Alkalinity also belongs to conservative components; however this parameter exhibits substantial spatiotemporal variability of the distribution caused by complex hydrological structure of the Yenisei Bay and adjoining part of the Kara Sea. Concentrations of P_{min}, Si, and V in the desalinized waters of photic layer decreases seaward during vegetation period owing to uptake by phytoplankton. The losses of these elements reach 30–57, 30, and 9% of their supply by river runoff, respectively. The content of dissolved P_{min} and V in the intermediate and near-bottom layers of the Yenisei River estuary strongly increases with increase of salinity due to regeneration of precipitated organic matter, whereas silica remineralization is much less pronounced. Barium in the all estuary is intensively desorbed from river suspended matter in the quantity reaching 20–100% of its dissolved forms input with river runoff depending on seasonal variations of chemical composition of the last. The transport of dissolved forms of heavy metals (Mn, Fe, Pb) and elements-hydrolyzates (Al, Ti, Y, La, Ce, Pr) in the mixing zone between the riverine and seawater masses is probably controlled by the coagulation and flocculation of organic and organomineral colloids, which is indicated by decrease in the concentrations of these elements at the beginning of salinization (for 20–61%) with subsequent approximation to the seawater mass characteristics.

Keywords: Yenisei River estuary, Kara Sea, mixing zone between the riverine and seawater masses, major ions, nutrients, trace elements, dissolved forms, conservative and nonconservative behavior

(For citation: Savenko A.V., Pokrovsky O.S. Distribution of Dissolved Matter in the Yenisei River Estuary and Adjacent Water Area of the Kara Sea and its Interannual Variability. *Geokhimiya*. 2019;64(11):1175–1186. DOI: 10.31857/S0016-75256411175-1186)