

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТОКА РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В УСТЬЕ р. УРАЛ

© 2020 г. А. В. Савенко^{а, *}, О. С. Покровский^{б, с}

^аМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова Геологический факультет,
Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

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

^сНациональный исследовательский Томский государственный университет, просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.12.2018 г.

После доработки 31.01.2019 г.

Принята к публикации 01.02.2019 г.

По данным натурных наблюдений 2016–2017 гг. изучено распределение растворенных макро- и микроэлементов в зоне смешения вод р. Урал и Северного Каспия. Для большинства главных ионов (Na, K, Mg, SO₄) и ряда микроэлементов (Li, Rb, Cs, Sr, Co, Ni, Cu, Zn, Sb, Ga, Y, U, B, F, Cr, Ge, Mo, W) установлено консервативное поведение с едиными параметрами зависимостей от содержания хлоридов для разных лет. Распределение компонентов карбонатной системы контролируется хемогенным образованием карбоната кальция на устьевом взморье. Этот процесс приводит к удалению из раствора до 11–17% кальция и 6–8% гидрокарбонатов, поступающих с речным стоком, и синхронному снижению величины рН. Биогенные элементы вовлечены в процессы биологической ассимиляции и регенерации. В зоне смешения уральских и каспийских вод происходит: а) потребление фитопланктоном больших количеств кремния и нитратов (соответственно до 58–88 и 61–67% содержания в речных водах), б) удаление значительной части (до 18–25%) нитритов и в) дополнительное поступление в раствор фосфатов предположительно из поровых вод поверхностного слоя донных отложений в количествах, до 1.5–3 раз превосходящих их вынос с речным стоком. Отличительной чертой миграции бария служит дополнительное поступление в раствор (до 20%) на начальном этапе осолонения в результате десорбции с терригенного материала. Процессы коагуляции и флокуляции органических и органо-минеральных коллоидов приводят к удалению значительной части (до 25–100%) стока растворенных марганца, железа, алюминия и редкоземельных элементов, а также к извлечению из раствора свинца, титана, циркония и гафния в количествах, в 1.1–6 раз превышающих их содержание в речной водной массе.

Ключевые слова: зона смешения речных и морских вод, основной солевой состав, растворенные микроэлементы, консервативное и неконсервативное поведение, устье реки Урал, Северный Каспий

DOI: 10.31857/S0016752520070109

Трансформация стока растворенных веществ в устьевых областях рек под воздействием химических и биологических внутриводоемных процессов, а также массообмена с донными отложениями и атмосферой представляет собой важный этап миграции химических элементов в глобальном гидрологическом цикле. В результате этих преобразований растворенные вещества поступают в моря и океаны в иных количествах и соотношениях, чем в собственно речном стоке (Лисицын, 1994; Гордеев, 2012).

Закономерности трансформации химического состава речного стока при смешении с морской водой зависят от многих факторов, в том числе от состава вод принимающего стока морского бассейна. Накопленная к настоящему времени обширная информация по распределению растворенных макро- и микроэлементов относится в ос-

новном к устьям рек, впадающих в моря и океаны с “нормальной” морской водой, тогда как аналогичные сведения для устьев рек бассейнов морей-озер с нетипичным составом вод (Каспий, Арал) крайне ограничены (Демина и др., 1978; Захарова, Савенко, 1998; Савенко, 1999; Бреховских и др., 2005, 2006; Савенко и др., 2014; Бреховских и др., 2017). В частности, при изучении гидрохимии устьевой области Волги было показано (Савенко и др., 2014), что не только солевой, но и микроэлементный состав акватории Северного Каспия существенно отличается от такового для вод Мирового океана и характеризуется многолетней устойчивостью, определяя специфические черты миграции растворенных веществ в зоне смешения волжских и каспийских вод.

Целью настоящей работы являлось выяснение закономерностей трансформации стока раство-

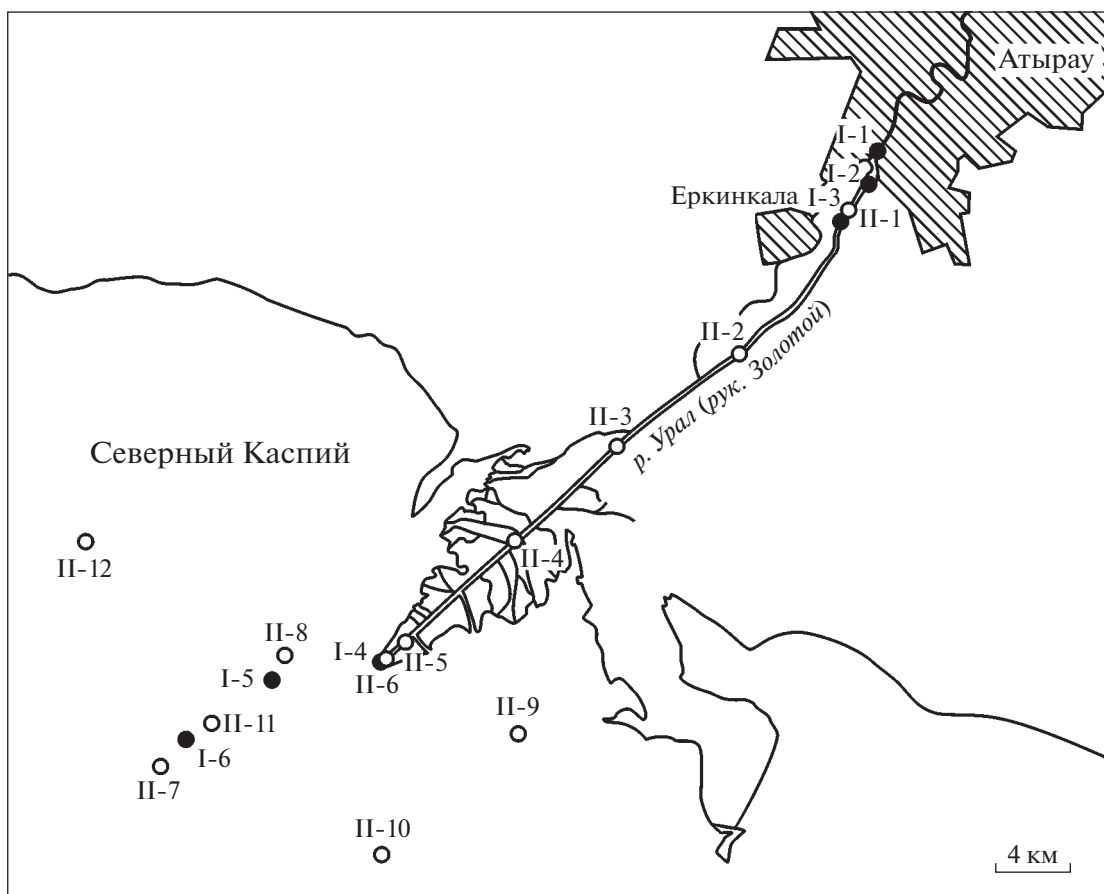


Рис. 1. Расположение станций отбора проб воды в устье р. Урал в 2016 (I-№) и 2017 (II-№) гг.

ренных веществ в устье р. Урал — другой крупной реки бассейна Каспийского моря, вносящей существенный вклад в формирование химического состава вод Северного Каспия.

Устьевая область р. Урал относится к дельтовому типу и состоит из придельтового участка длиной ~156 км, дельты площадью 500 км² и устьевое взморье площадью более 900 км² (Михайлов, 1997). Главным узлом русловой сети дельты служит место разделения реки на два крупных рукава ниже г. Атырау — Яицкий и Золотой, последний из которых переходит в Урало-Каспийский канал и используется в транзитном судоходстве. Питание реки и ее притоков преимущественно снеговое: на период весеннего половодья приходится в среднем ~70% годового водного стока. При этом в нижнем течении половодье наблюдается с конца марта по начало апреля, сдвигаясь к северу на более поздние сроки: конец апреля — начало июня (Чибилев, 2008). В результате в устье р. Урал на протяжении довольно продолжительного периода времени последовательно проходят полые воды из нижней, средней и верхней частей водосбора.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Гидрохимические исследования устья р. Урал были проведены сотрудниками ИО РАН П.Н. Маккавеевым и П.В. Хлебопашевым 9–10 апреля 2016 г. и 14–17 апреля 2017 г. в рамках комплексных экспедиций на НИС “Амангалиев Дуйсекеш” соответственно на 6 и 12 станциях, расположенных в направлении от г. Атырау по рук. Золотому и Урало-Каспийскому каналу до свала глубин на устьевом взморье (рис. 1). Ввиду практически полного отсутствия стратификации пробы воды отбирали только из поверхностного горизонта.

Сравнение уровней воды у пристани в г. Атырау и анализ пространственного распределения растворенных форм биогенных элементов во время съемок показал (Маккавеев и др., 2018), что, несмотря на близость календарных дат отбора проб, полученные данные фактически характеризуют разные фазы гидрологического режима. В 2017 г. на устьевом участке реки присутствовали воды зимней межени, вытесняемые очередной волной половодья, сформированной выше по течению. В 2016 г. волна половодья уже достигла зо-

Таблица 1. Величина pH, содержание главных ионов и концентрации растворенных форм биогенных элементов в устьевой области р. Урал

№ станции	pH	Cl	SO ₄	HCO ₃	Na	K	Mg	Ca	Si	P–PO ₄	N–NO ₂	N–NO ₃
		мг/л								мкг/л		
2016 г.												
I-1	7.81	160	164	224	118	3.51	32.4	72.8	0.45	20.5	10.8	704
I-2	7.95	160	166	218	118	3.47	32.4	72.1	0.35	29.8	9.8	641
I-3	8.04	158	176	216	118	3.53	32.5	71.4	0.21	15.5	9.9	551
I-4	8.24	1510	876	199	871	26.1	209	147	0.25	40.0	4.3	102
I-5	8.14	2180	1230	172	1250	38.6	307	175	0.30	49.3	4.6	39.5
I-6	8.45	3240	1780	174	1860	56.1	460	246	0.48	28.8	2.8	20.3
2017 г.												
II-1	8.79	162	165	181	118	3.75	32.4	52.0	1.03	0.6	14.6	769
II-2	8.84	145	139	183	108	2.93	29.8	52.4	0.92	2.3	14.1	848
II-3	9.01	172	160	179	125	3.96	31.5	53.5	1.07	3.0	15.7	1100
II-4	8.86	147	169	178	104	2.83	29.1	53.8	1.06	0.6	15.3	974
II-5	8.99	155	164	183	108	2.85	30.0	53.7	0.91	1.2	14.6	884
II-6	9.03	667	429	182	392	11.5	98.5	94.0	0.03	2.5	9.7	294
II-7	8.71	1830	1020	172	1070	31.8	261	163	0.14	0.3	3.8	13.2
II-8	8.77	1810	1020	172	1060	31.5	257	167	0.15	0.6	7.7	35.6
II-9	8.82	1260	749	184	734	22.1	182	142	0.05	7.4	8.8	25.9
II-10	8.78	1580	905	169	902	27.7	223	153	0.07	3.7	6.5	40.7
II-11	8.77	1830	1050	169	1050	32.1	255	167	0.12	2.5	3.6	5.6
II-12	8.79	1290	761	185	769	23.3	188	141	0.03	4.6	4.2	1.5
Южная граница Северного Каспия (Савенко и др., 2014)												
—	—	5000	—	—	—	—	—	344*	0.75	6.5	—	—

* Среднее значение по данным наблюдений 1995 (Брезгунов, Ферронский, 2004), 1996 (Савенко, 1999), 2003 (Бреховских и др., 2005) и 2004–2006 (неопубликованные результаты А.В. Савенко) гг.

ны смешения уральских и каспийских вод, а следы межденной водной массы были зафиксированы на устьевом взморье на периферии района работ.

Натурные наблюдения, результаты которых были любезно предоставлены нам П.Н. Маккавеевым, включали в себя измерения величины pH *in situ* иономером “Эксперт-001”, концентраций растворенных форм биогенных элементов колориметрическими методами в судовой лаборатории, а также отбор и подготовку проб воды для анализов в стационарных условиях. В отфильтрованных через плотный бумажный фильтр пробах нами определялись величина общей щелочности ($Alk \approx HCO_3$) объемным ацидиметрическим методом, концентрации других главных ионов методом капиллярного электрофореза и содержание фторидов методом прямой ионометрии с фторидным ионоселективным электродом. Концентрации остальных микроэлементов анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно свя-

занной плазмой на приборе Agilent 7500ce в растворах, отфильтрованных сразу после отбора проб через мембранный фильтр 0.45 мкм в полипропиленовые флаконы с предварительно внесенными туда аликвотами 5 N азотной кислоты марки ос. ч. (0.25 мл на 10 мл пробы). При подготовке к измерениям высокоминерализованные пробы разбавляли 2% азотной кислотой марки ос. ч. так, чтобы содержание растворенных веществ составляло 300–500 мг/л. Погрешность определений не превышала $\pm 3\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты (табл. 1–5) позволили установить типы распределения растворенных компонентов в устье р. Урал и количественно охарактеризовать закономерности трансформации стока растворенных веществ при смешении с водами Северного Каспия.

Таблица 2. Концентрации растворенных форм редких щелочных, щелочноземельных и анионогенных элементов в устьевой области р. Урал

№ станции	Li	Rb	Cs	Sr	Ba	B	F	Cr	Ge	Mo	W
	мкг/л			мг/л	мкг/л	мг/л		мкг/л			
2016 г.											
I-1	9.08	0.76	0.0018	0.84	56.2	0.11	0.37	—	0.017	2.60	0.006
I-2	8.61	0.70	0.0027	0.84	56.3	0.12	0.36	—	0.010	1.92	0.005
I-3	8.72	0.61	0.0030	0.83	53.4	0.11	0.37	—	0.012	2.33	0.006
I-4	78.8	3.02	0.0096	3.24	55.2	0.93	0.64	—	0.071	5.93	0.014
I-5	116	4.15	0.0117	4.44	37.5	1.40	0.77	—	0.088	7.34	0.020
I-6	173	5.87	0.0172	6.41	33.0	2.11	1.00	—	0.136	10.2	0.027
2017 г.											
II-1	11.0	0.53	0.0028	0.76	51.7	0.11	—	1.33	0.012	1.59	—
II-2	10.2	0.48	0.0027	0.74	53.2	0.09	—	1.01	0.015	1.95	—
II-3	10.4	0.59	0.0025	0.76	53.2	0.10	—	0.79	0.009	1.65	—
II-4	10.3	0.46	0.0025	0.74	52.3	0.09	—	1.15	0.012	1.60	—
II-5	10.3	0.45	0.0015	0.75	53.3	0.09	—	0.80	0.007	1.55	—
II-6	37.1	1.34	0.0047	1.61	54.2	0.40	—	1.53	0.029	2.87	—
II-7	98.3	3.43	0.0101	3.80	42.6	1.12	—	3.16	0.071	6.01	—
II-8	98.8	3.41	0.0103	3.77	41.2	1.09	—	3.50	0.077	5.67	—
II-9	70.2	2.40	0.0080	2.77	57.1	0.78	—	3.04	0.049	5.03	—
II-10	85.6	3.09	0.0084	3.28	51.7	0.97	—	2.84	0.066	5.16	—
II-11	98.4	3.38	0.0098	3.77	42.8	1.14	—	3.30	0.081	6.21	—
II-12	72.9	2.52	0.0078	2.83	53.6	0.79	—	2.16	0.056	4.46	—
Южная граница Северного Каспия (Савенко и др., 2014)											
—	268	8.8	0.025	10.0	20.5	3.23	1.35	—	—	14.4	0.038

Таблица 3. Концентрации растворенных форм тяжелых металлов в устьевой области р. Урал, мкг/л

№ станции	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sb	Pb
2016 г.								
I-1	33.1*	258*	0.33*	3.57*	3.46*	7.06*	—	1.00*
I-2	1.62	41.1	0.09	2.53	2.28	4.59	—	0.10
I-3	1.75	45.7	0.11	2.70	2.79	4.29	—	0.19
I-4	1.07	18.4	0.21	3.21	4.38	8.79	—	0.07
I-5	0.81	11.3	0.26	3.67	5.77	11.9	—	0.26
I-6	0.68	8.21	0.38	4.17	7.22	15.6	—	0.46
2017 г.								
II-1	2.20	31.9	0.10	2.79	2.39	4.59	0.09	0.22
II-2	1.82	32.2	0.09	2.57	2.57	5.17	0.08	0.24
II-3	1.48	28.6	0.11	2.65	2.20	5.22	0.09	0.08
II-4	1.65	29.3	0.08	2.58	2.32	4.46	0.08	0.28
II-5	2.39	34.4	0.10	2.30	1.83	3.04	0.10	0.16
II-6	1.35	29.6	0.13	2.86	2.78	5.59	0.13	0.06
II-7	0.98	17.3	0.25	3.43	4.54	9.69	0.17	0.15
II-8	1.05	15.4	0.25	3.55	5.25	11.05	0.16	0.16
II-9	1.10	17.9	0.19	3.25	4.39	9.66	0.14	0.07
II-10	0.92	14.8	0.21	3.36	4.45	10.51	0.17	0.13
II-11	1.05	16.1	0.23	3.50	5.05	10.69	0.16	0.18
II-12	1.16	20.4	0.20	3.07	4.18	8.57	0.13	0.09
Южная граница Северного Каспия (Савенко и др., 2014)								
—	0.65	3.3	0.55	5.2	10.6	—	0.31	0.7

* Повышенные концентрации на станции I-1, расположенной в черте г. Атирау, имеют, предположительно, локальный характер и обусловлены поступлением со сточными водами. При определении типа и параметров распределения элементов в зоне смешения речных и морских вод эти данные не учитывались.

Таблица 4. Концентрации растворенных форм элементов-гидролизатов в устьевой области р. Урал, мкг/л

№ станции	Al	Ga	Y	Ti	Zr	Hf	U
2016 г.							
I-1	237*	0.065*	0.151*	2.53*	0.116*	0.0092*	3.03*
I-2	8.92	0.010	0.024	0.05	0.009	0.0014	2.92
I-3	11.3	0.010	0.024	0.08	0.008	0.0006	2.86
I-4	3.67	0.020	0.027	0.05	0.002	0.0081	3.42
I-5	3.19	0.024	0.029	0.11	0.021	0.0129	3.68
I-6	3.15	0.030	0.031	0.34	0.106	0.0269	4.13
2017 г.							
II-1	18.7	0.011	0.026	0.44	0.020	0.0023	2.97
II-2	18.2	0.010	0.024	0.46	0.016	0.0019	2.68
II-3	19.2	0.007	0.022	0.20	0.016	0.0018	2.64
II-4	16.9	0.009	0.023	0.33	0.020	0.0017	2.65
II-5	21.6	0.007	0.023	0.19	0.012	0.0023	2.68
II-6	5.76	0.013	0.025	0.06	0.012	0.0026	3.07
II-7	4.06	0.021	0.028	0.12	0.006	0.0104	3.58
II-8	4.62	0.022	0.029	0.14	0.005	0.0103	3.60
II-9	3.05	0.017	0.026	0.11	0.005	0.0076	3.30
II-10	4.70	0.020	0.027	0.10	0.009	0.0079	3.52
II-11	4.75	0.021	0.029	0.15	0.010	0.0098	3.67
II-12	4.11	0.016	0.028	0.08	0.008	0.0073	3.45
Южная граница Северного Каспия (Савенко и др., 2014)							
—	3.5	0.044	0.036	1.2	—	—	5.1

* Повышенные концентрации на станции I-1, расположенной в черте г. Атирау, имеют, предположительно, локальный характер и обусловлены поступлением со сточными водами. При определении типа и параметров распределения элементов в зоне смешения речных и морских вод эти данные не учитывались.

Таблица 5. Концентрации растворенных форм редкоземельных элементов в устьевой области р. Урал, нг/л

№ станции	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
2016 г.														
I-1	170*	367*	41.9*	171*	42.5*	15.1*	36.3*	5.3*	28.5*	4.6*	15.2*	2.3*	12.8*	2.3*
I-2	10.4	16.5	2.4	9.8	3.3	6.0	3.5	0.6	2.5	0.42	2.0	0.41	2.6	0.42
I-3	10.8	20.6	2.6	11.0	2.9	5.7	3.8	0.5	2.2	0.44	2.2	0.41	2.6	0.37
I-4	11.2	12.3	1.7	6.2	2.1	2.4	7.2	1.1	2.0	0.37	1.4	0.29	1.5	0.42
I-5	12.2	14.1	1.8	7.4	2.3	3.0	9.8	1.6	2.3	0.53	1.4	0.31	1.5	0.53
I-6	17.2	19.0	2.3	11.7	2.8	4.3	15.3	2.8	3.3	0.86	1.6	0.36	1.6	0.84
2017 г.														
II-1	10.8	19.5	3.2	11.7	2.6	3.7	3.0	0.6	2.2	0.50	2.2	0.34	2.6	—
II-2	10.1	23.0	2.5	13.6	3.4	4.4	4.5	0.4	1.4	0.52	2.3	0.33	2.6	—
II-3	10.7	14.6	2.1	5.1	3.1	4.1	2.1	0.4	1.7	0.35	1.9	0.30	1.8	—
II-4	11.5	24.3	2.4	13.6	3.1	4.5	3.1	0.3	1.2	0.42	2.0	0.41	1.8	—
II-5	10.0	11.6	1.8	5.0	2.8	5.0	3.5	0.4	1.5	0.50	1.7	0.36	2.2	—
II-6	10.6	12.1	1.5	3.8	2.2	2.6	2.8	0.4	1.3	0.32	1.7	0.26	1.5	—
II-7	12.1	15.0	1.4	6.9	2.1	2.7	8.8	1.2	2.1	0.40	1.3	0.28	1.4	—
II-8	12.8	11.3	1.7	6.1	2.0	2.3	8.1	1.3	2.0	0.49	1.4	0.32	1.3	—
II-9	10.0	12.8	1.5	5.0	2.1	2.3	5.2	0.9	1.6	0.39	1.5	0.27	1.4	—
II-10	11.2	13.7	1.5	5.5	2.2	2.0	6.4	0.9	1.8	0.41	1.5	0.30	1.5	—
II-11	11.2	12.6	1.6	7.0	2.2	2.8	7.8	1.2	2.1	0.53	1.6	0.29	1.6	—
II-12	11.1	11.5	1.4	5.5	2.0	2.5	5.2	0.9	1.8	0.36	1.3	0.28	1.5	—
Южная граница Северного Каспия (Савенко и др., 2014)														
—	—	30	4.2	19	—	—	—	—	5.2	1.6	1.9	0.5	1.8	1.5

* Повышенные концентрации на станции I-1, расположенной в черте г. Атирау, имеют, предположительно, локальный характер и обусловлены поступлением со сточными водами. При определении типа и параметров распределения элементов в зоне смешения речных и морских вод эти данные не учитывались.

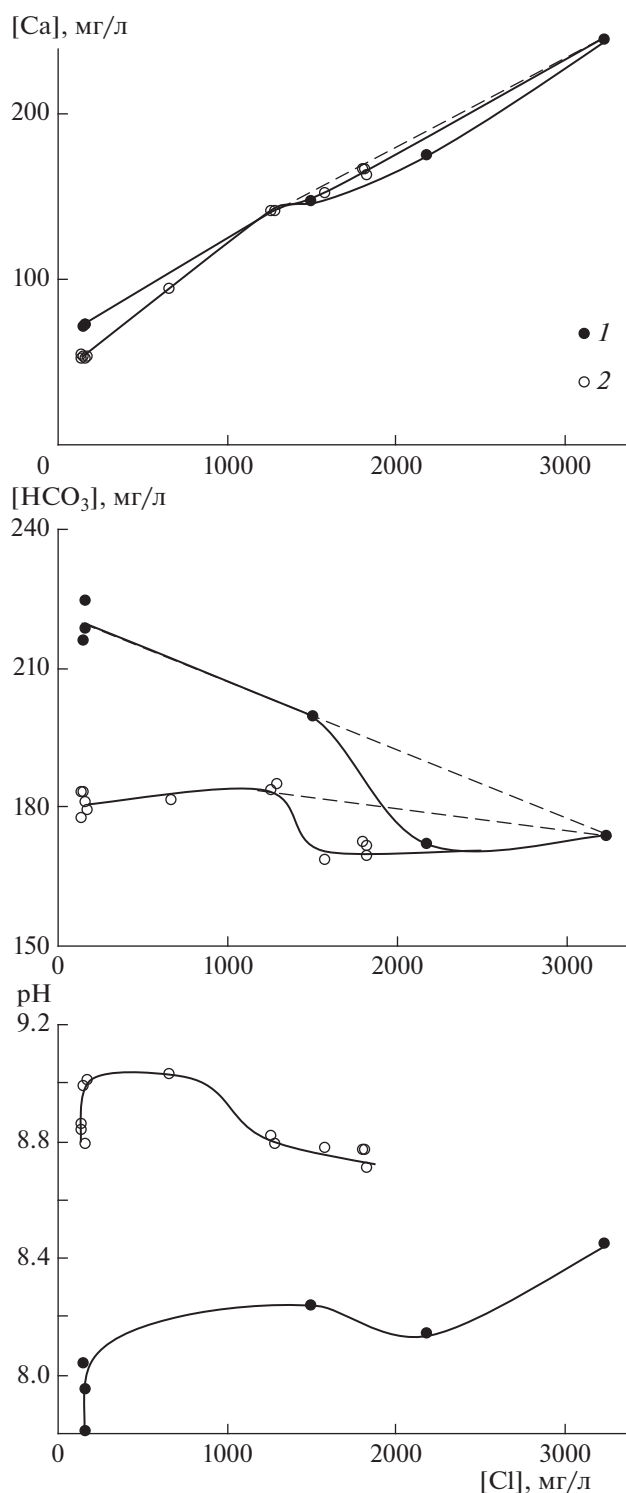


Рис. 2. Зависимость концентраций компонентов карбонатной системы от содержания хлоридов в зоне смешения вод р. Урал и Каспийского моря. 1 – 2016 г.; 2 – 2017 г. Здесь и на рис. 3–7 пунктиром обозначены расчетные линии консервативного смешения.

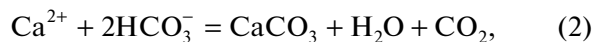
Консервативное поведение, которое описывается общими для съемок 2016 и 2017 гг. линейными уравнениями связи концентраций компонентов i с содержанием хлоридов

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

охватывающими весь диапазон хлорности вплоть до южной границы Северного Каспия (табл. 6), и контролируется гидродинамическим смешением речной и морской водных масс, наблюдается для большинства главных ионов (Na , K , Mg , SO_4), редких щелочных элементов (Li , Rb , Cs), стронция, некоторых тяжелых металлов (Co , Ni , Cu , Zn , Sb) и элементов-гидролизатов (Ga , Y , U), а также для аниогенных элементов (B , F , Cr , Ge , Mo , W). Единство значений параметров a ($\approx$ концентрации i в речных водах, мг/л) и b (угловой коэффициент) зависимостей (1) для разных лет и совпадение экстраполяции на южную границу Северного Каспия с соответствующими концентрациями, полученными по данным для устьевой области Волги за многолетний период (Савенко и др., 2014), свидетельствуют об устойчивости распределения консервативных компонентов во времени и отсутствии существенного влияния изменчивости химического состава речного стока на закономерности их миграции в зоне смешения речных и морских вод.

Неконсервативное поведение, указывающее на дополнительное поступление или удаление вещества из раствора в результате внутриводоемных химических или биологических процессов, свойственно компонентам карбонатной системы (Ca , HCO_3), биогенным элементам (Si , P-PO_4 , N-NO_2 , N-NO_3), барии, ассоциированным с органическими и органо-минеральными коллоидами тяжелых металлам (Mn , Fe , Pb) и большинству элементов-гидролизатов (Al , Ti , Zr , Hf , редкоземельные элементы). Количественные характеристики этого распределения в устье р. Урал, также как и в зоне смешения волжских и каспийских вод (Савенко и др., 2014), в большей степени зависят от изменчивости химического состава речного стока, чем для консервативных компонентов (табл. 6).

Для компонентов карбонатной системы при хлорности свыше 1.3–1.5 г/л характерно удаление из раствора (рис. 2), достигающее для кальция 17 и 11% поступления с речным стоком в 2016 и 2017 гг., а для гидрокарбонатов – соответственно 8 и 6%. Это логически объясняется выпадением карбоната кальция:



которое также приводит к сходной форме зависимости величины pH от содержания хлоридов, снижающейся при выделении CO_2 .

Таблица 6. Типы и параметры распределения растворенных компонентов в зоне смешения вод р. Урал и Каспийского моря по данным за 2016–2017 гг.

Компонент <i>i</i>	Поведение	Параметры зависимостей (1) или величины дополнительного поступления (удаления)*			Число проб (<i>n</i>)
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	
Главные ионы					
Na	Конс.	24.8	0.566	0.999	18
K	Конс.	0.61	0.0171	0.999	18
Mg	Конс.	8.77	0.137	0.999	18
Ca	Неконс.	Потери (до 11–17% при [Cl] = 1.6–2.2 г/л)			18
SO ₄	Конс.	80.9	0.523	0.999	18
HCO ₃	Неконс.	Потери (до 6–8% при [Cl] = 1.6–2.2 г/л)			18
Биогенные элементы**					
Si	Неконс.	Потери (до 58–88% при [Cl] = 0.4 г/л)			18
P-PO ₄	Неконс.	Избыток (до 150–300% при [Cl] = 1.3–2.2 г/л)			18
N-NO ₂	Неконс.	Потери (до 18–25% при [Cl] = 1.3–1.5 г/л)			18
N-NO ₃	Неконс.	Потери (до 61–67% при [Cl] = 0.5–1.0 г/л)			18
Микроэлементы					
Li	Конс.	1.5×10^{-3}	5.31×10^{-5}	0.999	18
Rb	Конс.	3.1×10^{-4}	1.71×10^{-6}	0.999	18
Cs	Конс.	1.7×10^{-6}	4.68×10^{-9}	0.997	18
Sr	Конс.	0.44	1.87×10^{-3}	0.999	18
Ba	Неконс.	Избыток (до 20% при [Cl] = 1.3–1.5 г/л)			18
B	Конс.	0.030	6.42×10^{-4}	0.999	18
F	Конс.	0.33	2.04×10^{-4}	0.999	6
Cr	Конс.	7.8×10^{-4}	1.38×10^{-6}	0.968	12
Ge	Конс.	5.2×10^{-6}	3.92×10^{-8}	0.995	18
Mo	Конс.	1.4×10^{-3}	2.60×10^{-6}	0.994	18
W	Конс.	4.8×10^{-6}	6.76×10^{-9}	0.998	6
Mn	Неконс.	Потери (до 26–38% при [Cl] = 1.0–2.2 г/л)			18
Fe	Неконс.	Потери (до 25–34% при [Cl] = 1.5–2.5 г/л)			18
Co	Конс.	7.7×10^{-5}	9.18×10^{-8}	0.997	18
Ni	Конс.	2.5×10^{-3}	5.33×10^{-7}	0.989	18
Cu	Конс.	2.0×10^{-3}	1.67×10^{-6}	0.992	18
Zn	Конс.	3.9×10^{-3}	3.66×10^{-6}	0.981	18
Sb	Конс.	8.3×10^{-5}	4.64×10^{-8}	0.965	12
Pb	Неконс.	Потери (до 110–120% при [Cl] = 1.3–1.5 г/л)			18
Al	Неконс.	Потери (до 46–62% при [Cl] = 0.7–1.5 г/л)			18
Ga	Конс.	8.1×10^{-6}	7.11×10^{-9}	0.993	18
Y	Конс.	2.3×10^{-5}	2.51×10^{-9}	0.963	18
Ti	Неконс.	Потери (до 140–550% при [Cl] = 2.0–3.0 г/л)			18
Zr	Неконс.	Потери (до 360–600% при [Cl] = 1.8–2.0 г/л)			18
Hf	Неконс.	Потери (до 270% при [Cl] = 1.5–2.2 г/л)			18
U	Конс.	2.7×10^{-3}	4.73×10^{-7}	0.987	18
La	Неконс.	Потери (до 24% при [Cl] = 1.8–2.2 г/л)			18
Ce	Неконс.	Потери (до 55% при [Cl] = 1.0–1.5 г/л)			18
Pr	Неконс.	Потери (до 59% при [Cl] = 1.0–1.5 г/л)			18
Nd	Неконс.	Потери (до 74% при [Cl] = 0.7–0.9 г/л)			18
Sm	Неконс.	Потери (до 35% при [Cl] = 0.7–0.9 г/л)			18
Eu	Неконс.	Потери (до 55% при [Cl] = 0.7–0.9 г/л)			18
Gd	Неконс.	Потери (до 75% при [Cl] = 0.5–0.7 г/л)			18
Tb	Неконс.	Потери (до 100% при [Cl] = 0.8–1.0 г/л)			18
Dy	Неконс.	Потери (до 58% при [Cl] = 0.8–1.0 г/л)			18
Ho	Неконс.	Потери (до 83% при [Cl] = 1.8–2.2 г/л)			18
Er	Неконс.	Потери (до 35% при [Cl] = 1.5–2.0 г/л)			18
Tm	Неконс.	Потери (до 38% при [Cl] = 0.7–1.0 г/л)			18
Yb	Неконс.	Потери (до 38% при [Cl] = 0.5–0.8 г/л)			18
Lu	Неконс.	Потери (до 78% при [Cl] = 0.8–2.2 г/л)			6

* В % относительно содержания в речной водной массе; ** данные относятся к вегетационному периоду.

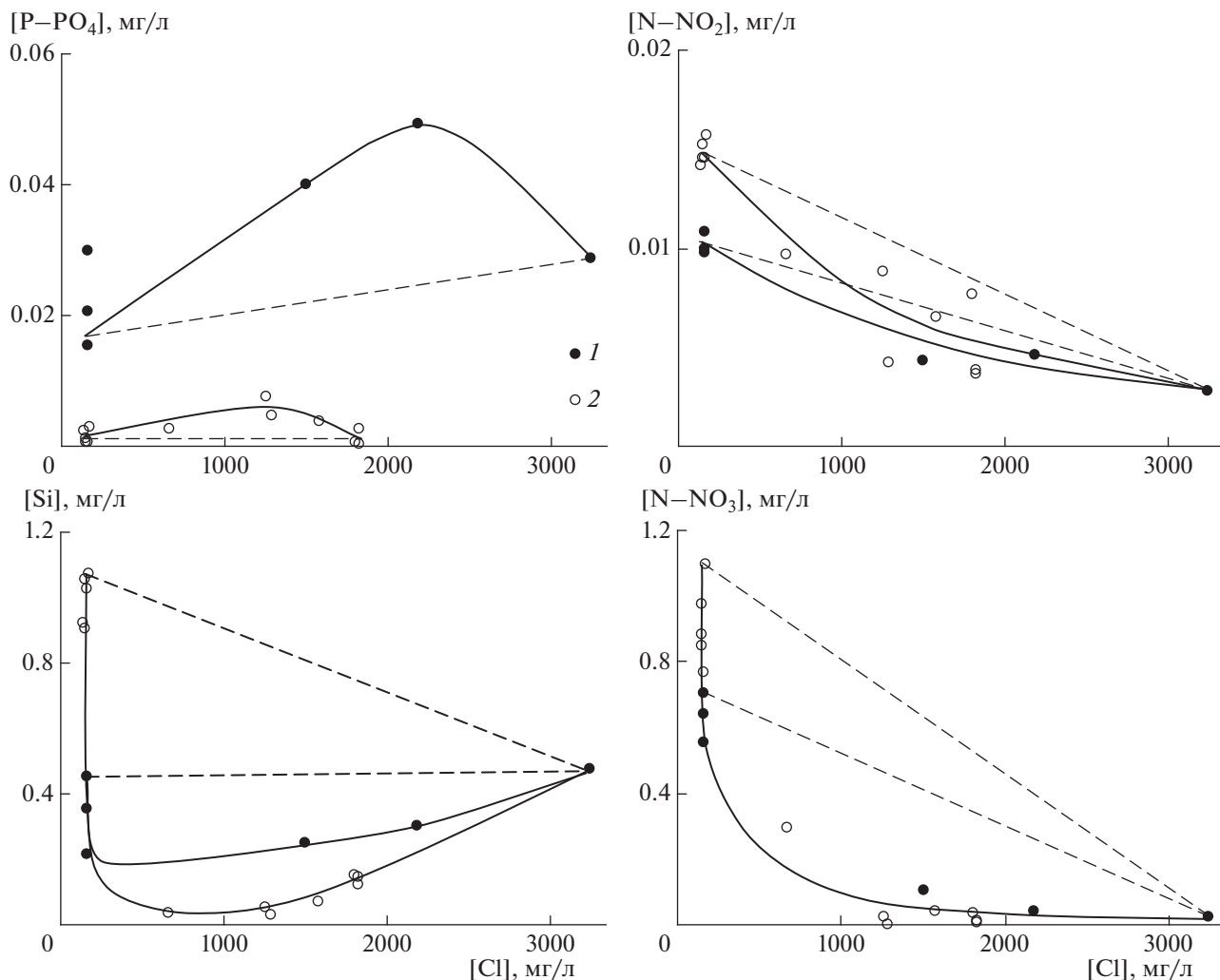


Рис. 3. Зависимости концентраций растворенных форм биогенных элементов от содержания хлоридов в зоне смешения вод р. Урал и Каспийского моря. 1 – 2016 г.; 2 – 2017 г.

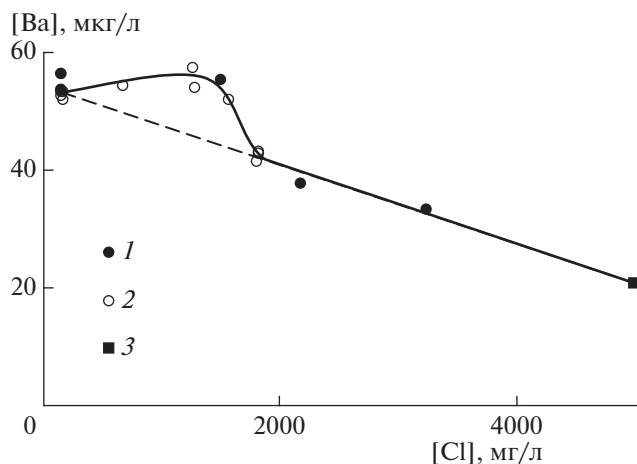


Рис. 4. Зависимость концентрации растворенного бария от содержания хлоридов в зоне смешения вод р. Урал и Каспийского моря. 1 – 2016 г.; 2 – 2017 г.; 3 – южная граница Северного Каспия.

Возможность образования хемогенного карбоната кальция в Северном Каспии, особенно в местах локального повышения pH при фотосинтезе, была подтверждена данными натурных экспериментов (Савенко, 2007) в устьевой области Волги: при выходе на устьевое взморье степень насыщения вод по карбонату кальция резко возрастала от 1–2 в пресных водах до 4.5 при содержании хлоридов ~400 мг/л, оставаясь затем на примерно постоянном уровне. О масштабах этого явления можно судить по результатам анализа состава взвешенного вещества в Северном Каспии и на других устьевых взморьях аридной зоны, где в период интенсивного фотосинтеза неоднократно наблюдалось присутствие во взвеси значительных количеств хемогенного кальцита, достигавшее в ряде случаев 10–20% (Хрусталева, 1978, 1989). Интенсивное образование арагонита на мелководных участках прирусловых отмелей дельты Волги впервые отмечено В.И. Радусевым (1957).

Миграция растворенных форм биогенных элементов происходит под влиянием продукционно-деструкционных процессов, в частности потребления больших количеств кремния диатовым фитопланктоном, жизнедеятельность которого подпитывается значительным поступлением нитратов с речным стоком и поддержанием концентрации фосфатов на достаточном уровне (рис. 3). Для кремния и нитратов эффективность биологической ассимиляции максимальна и достигает соответственно 58–88 и 61–67% содержания этих компонентов в речных водах, которое подвержено существенным межгодовым вариациям. Удаление растворенных нитритов заметно меньше (до 18–25% содержания в водах р. Урал) и связано, предположительно, с окислением нитробактериями. Для фосфатов отмечается нетипичное распределение: в области средней хлорности они дополнительно поступают в раствор в количествах, до 1.5–3 раз превышающих вынос с речным стоком, что возможно только в случае наличия источника растворенных фосфатов в пределах зоны смешения речных и морских вод. Фосфор, как известно, обладает наиболее высокой скоростью реминерализации, поэтому таким источником могут служить поровые воды поверхностного слоя донных отложений, которые при наблюдаемом во время съемок отсутствии стратификации контактируют с вертикально перемещающейся водной толщей.

Барий интенсивно десорбируется с терригенного материала на начальном этапе осолонения в количестве, достигающем 10.6 мкг/л, или 20% его поступления с речными водами (53.0 мкг/л), тогда как на устьевом взморье при содержании хлоридов >1.8 г/л его поведение становится близким к консервативному (рис. 4). Похожее распределение бария с несколько более растянутой по диапазону хлорности зоной десорбции и близкой величиной максимального избытка в растворе (13.6 мкг/л) характерно для устьевой области Волги (Савенко и др., 2014), однако содержание бария в волжских водах (28.8 мкг/л) почти в 2 раза ниже по сравнению с уральскими. Миграция бария в большинстве изученных устьев рек мира также контролируется сорбционно-десорбционными процессами (Гордеев, 2012 и др.).

Подвижность тяжелых металлов и элементов-гидролизатов, образующих прочные комплексы с растворенным органическим веществом и присутствующих, помимо истинно растворенного состояния, в составе коллоидной фракции, в устьях рек мира резко снижается на ранних стадиях смешения с морской водой вследствие коагуляции и флоккуляции органических и органо-минеральных коллоидов (Гордеев, 2012). Для устья р. Урал к этой группе микроэлементов относятся марганец, железо и алюминий, значительная часть которых (соответственно до 26–38,

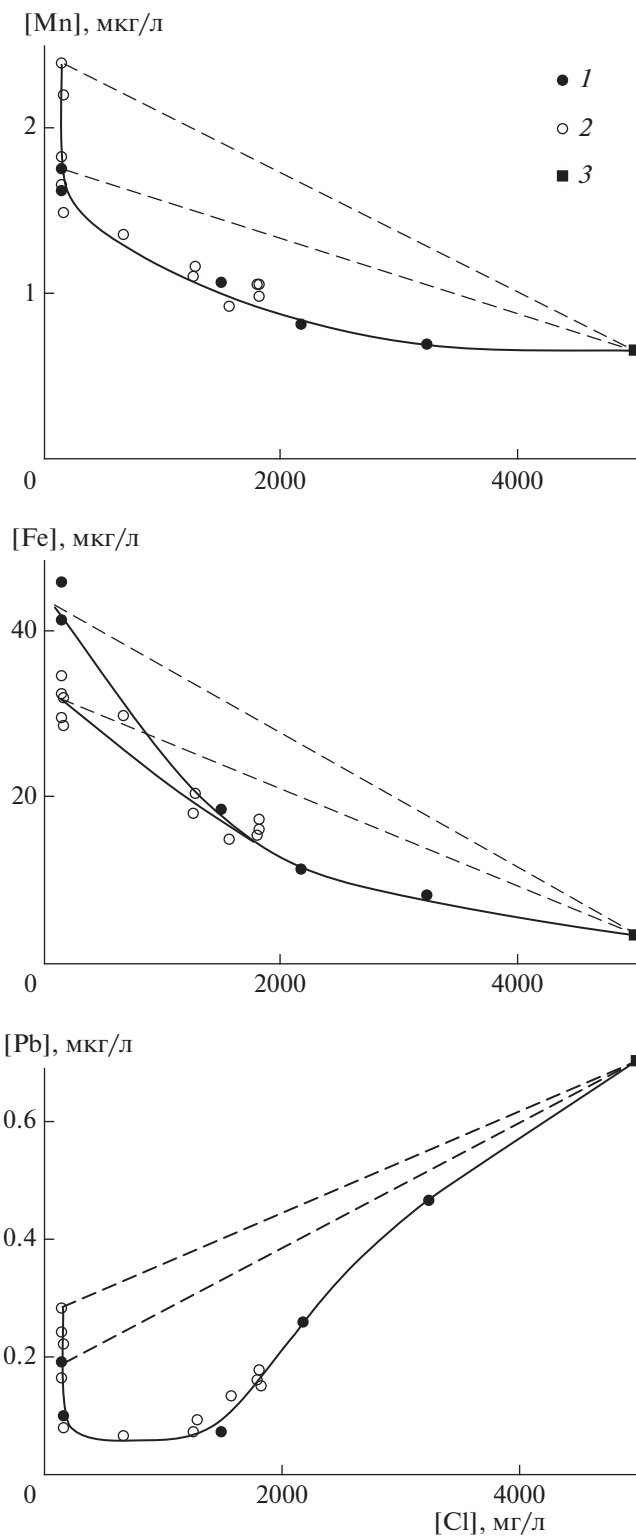


Рис. 5. Зависимости концентраций растворенных форм марганца, железа и свинца от содержания хлоридов в зоне смешения вод р. Урал и Каспийского моря. 1 – 2016 г.; 2 – 2017 г.; 3 – южная граница Северного Каспия.

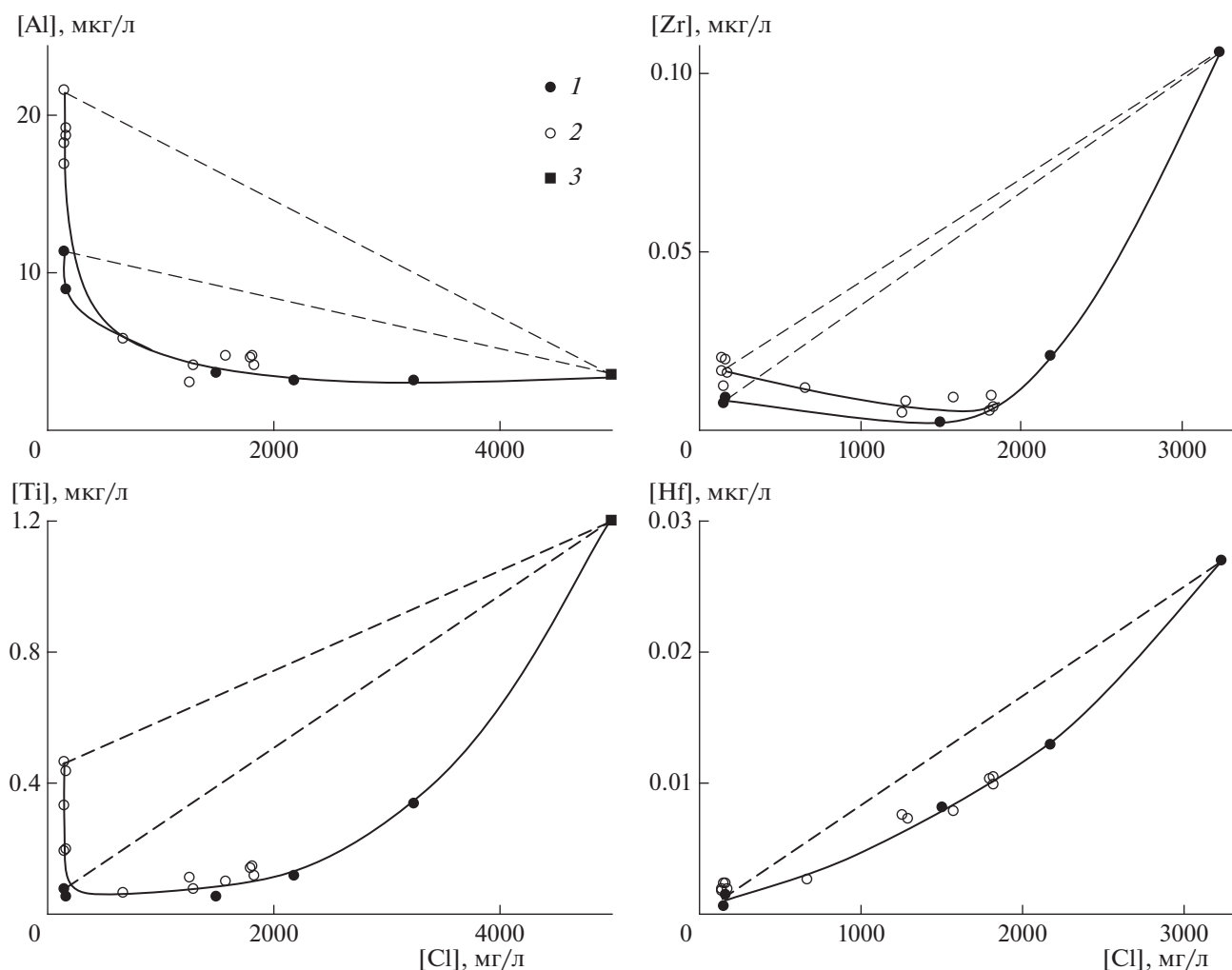


Рис. 6. Зависимости концентраций растворенных форм алюминия, титана, циркония и гафния от содержания хлоридов в зоне смешения вод р. Урал и Каспийского моря. 1 – 2016 г.; 2 – 2017 г.; 3 – южная граница Северного Каспия.

25–34 и 46–62% от содержания в речной водной массе) удаляется из раствора в интервале хлорности 0.7–2.5 г/л, после чего их концентрации приближаются к таковым в Северном Каспии, а также свинец, титан, цирконий и гафний, содержание которых после локального минимума в зоне активной флокуляции коллоидов плавно увеличивается в направлении морской границы зоны смешения, в результате чего их наибольшее извлечение из раствора соответственно в 1.1–1.2, 1.4–5.5, 3.6–6.0 и 2.7 раза превышает поступление с речным стоком (рис. 5, 6). Редкоземельные элементы занимают промежуточное положение в этой группе: их содержание в водах Северного Каспия выше концентраций в зоне максимального удаления, однако иммобилизация не превышает вынос с речными водами (рис. 7, табл. 6). В устьевой области Волги было установлено аналогичное распределение входящих в состав коллоидной фракции микроэлементов (Савенко и др., 2014).

Таким образом, в целом закономерности трансформации стока растворенных веществ в устье р. Урал соответствуют наблюдаемым в зоне смешения волжских и каспийских вод и определяются спецификой химического состава речных вод и акватории Северного Каспия.

ВЫВОДЫ

1. В устье р. Урал установлено консервативное поведение большинства главных ионов (Na, K, Mg, SO_4) и ряда микроэлементов (Li, Rb, Cs, Sr, Co, Ni, Cu, Zn, Sb, Ga, Y, U, B, F, Cr, Ge, Mo, W), описываемое общими уравнениями связи их концентраций с содержанием хлоридов для 2016 и 2017 гг.

2. Распределение компонентов карбонатной системы контролируется хемогенным образованием карбоната кальция на устьевом взморье, приводящим к удалению из раствора соответ-

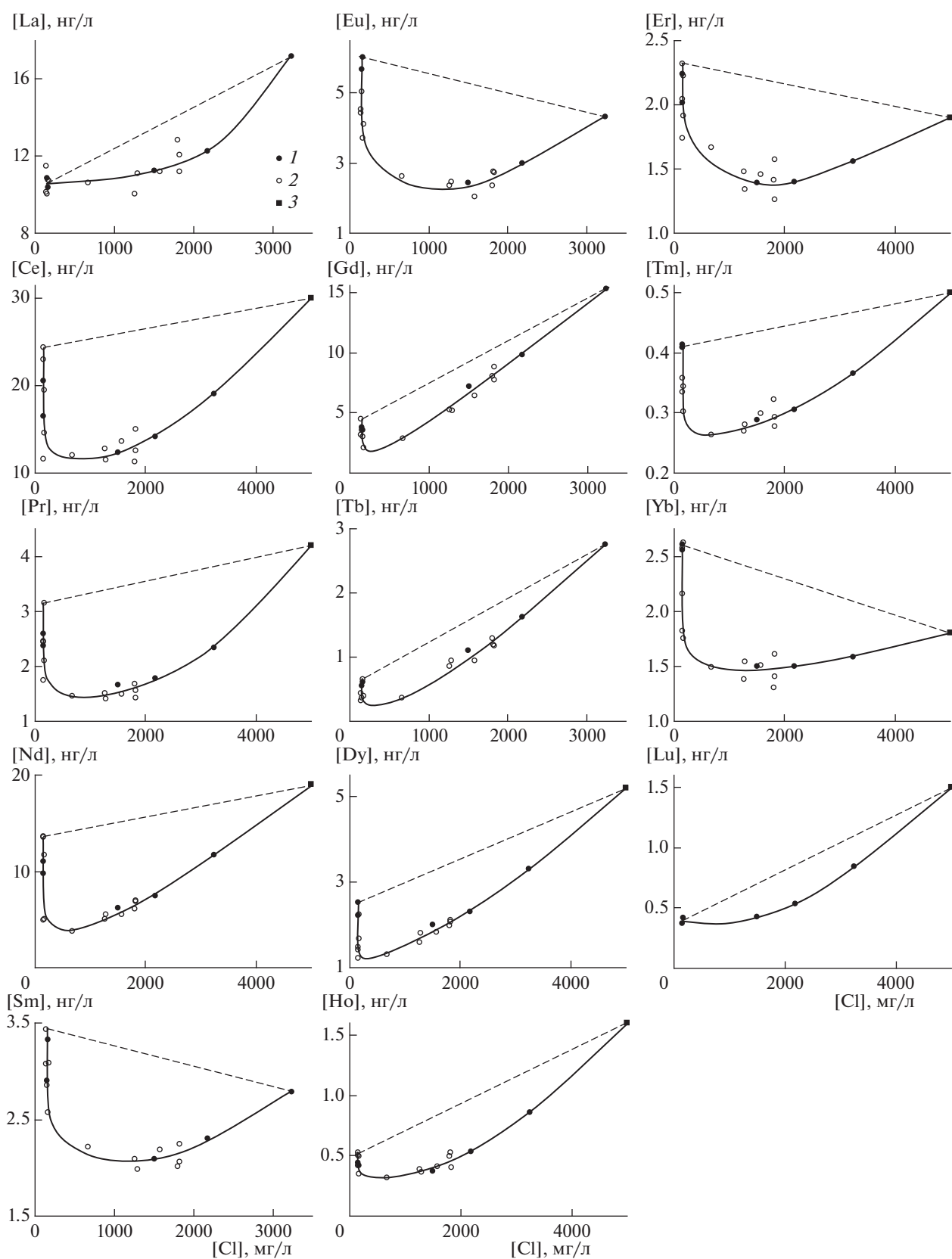


Рис. 7. Зависимости концентраций растворенных форм редкоземельных элементов от содержания хлоридов в зоне смешения вод р. Урал и Каспийского моря. 1 – 2016 г.; 2 – 2017 г.; 3 – южная граница Северного Каспия.

ственно до 11–17 и 6–8% поступающих с речным стоком кальция и гидрокарбонатов и синхронно-му снижению величины рН.

3. Миграция растворенных форм биогенных элементов происходит под влиянием процессов биологической ассимиляции и регенерации: потребления фитопланктоном больших количеств кремния и нитратов (до 58–88 и 61–67% содержания в речных водах), удаления значительной части (до 18–25%) нитритов и дополнительного поступления в раствор фосфатов предположительно из поровых вод поверхностного слоя донных отложений в количествах, до 1.5–3 раз превосходящих их вынос с речным стоком.

4. Для бария характерно дополнительное поступление в раствор (до 20%) на начальном этапе осолонения в результате десорбции с терригенного материала, тогда как на устьевом взморье его поведение становится близким к консервативному.

5. Процессы коагуляции и флокуляции коллоидов, с которыми связаны образующие прочные комплексы с растворенным органическим веществом тяжелые металлы и элементы-гидролизаты, приводят к удалению значительной части (до 25–100%) стока растворенных марганца, железа, алюминия и редкоземельных элементов, а также к извлечению из раствора свинца, титана, циркония и гафния в количествах, в 1.1–6 раз превышающих их содержание в речной водной массе.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Брезгунов В.С., Ферронский В.И. (2004) Содержание ряда микроэлементов в Каспийском море в связи с различными типами распределения растворенных элементов в морской среде (по результатам экспедиционных работ 1995 г.). *Водные ресурсы* 31(1), 73–77.
- Бреховских В.Ф., Казмирук В.Д., Савенко А.В. (2005) Трансформация стока растворенных веществ в устьевой области Волги. *Геохимия* (6), 681–688.
- Brekhovskikh V.F., Kazmiruk V.D., Savenko A.V. (2005) Transformation of the dissolved matter discharge in the near-mouth region of the Volga River. *Geochem. Int.* 43(6), 619–626.
- Бреховских В.Ф., Островская Е.В., Волкова З.В. и др. (2017) *Загрязняющие вещества в водах Волжско-Каспийского бассейна*. Астрахань, 408 с.
- Бреховских В.Ф., Островская Е.В., Катунин Д.Н., Волкова З.В. (2006) О влиянии стока р. Волга на распределение тяжелых металлов в ее устьевом взморье. *Метеорология и гидрология* (2), 88–97.
- Гордеев В.В. (2012) *Геохимия системы река–море*. М., 452 с.
- Демина Л.Л., Гордеев В.В., Фомина Л.С. (1978) Формы Fe, Mn, Zn и Cu в речной воде и взвеси и их изменения в зоне смешения речных вод с морскими (на примере рек бассейнов Черного, Азовского и Каспийского морей). *Геохимия* (8), 1211–1229.
- Захарова Е.А., Савенко В.С. (1998) Фтор и бор в зоне смешения вод р. Волги и Каспийского моря. *Геохимия* (2), 215–217.
- Лисицын А.П. (1994) Маргинальный фильтр океанов. *Океанология* 34(5), 735–748.
- Маккавеев П.Н., Гордеев В.В., Завьялов П.О., Курбаниязов А.К. (2018) Гидрохимические и гидрологические условия в нижнем течении реки Урал и приустьевой области Каспийского моря в начале половодья. *Метеорология и гидрология* (10), 108–116.
- Михайлов В.Н. (1997) *Устья рек России и сопредельных стран: прошлое, настоящее и будущее*. М.: ГЕОС, 413 с.
- Радусhev В.И. (1957) О хемогенном карбонатообразовании в реках аридной зоны. *ДАН СССР* 114(1), 180–181.
- Савенко А.В. (1999) Поведение стронция в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря. *Водные ресурсы* 26(2), 248–251.
- Савенко А.В. (2007) Оценка степени насыщения вод устьевой области Волги по карбонату кальция. *Геология морей и океанов: Материалы XVII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии* 3, М.: ГЕОС, 179–181.
- Савенко А.В., Бреховских В.Ф., Покровский О.С. (2014) Миграция растворенных микроэлементов в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря (по многолетним данным). *Геохимия* (7), 590–604.
- Savenko A.V., Brekhovskikh V.F., Pokrovskii O.S. (2014) Migration of dissolved trace elements in the mixing zone between Volga River water and Caspian seawater: Results of observations over many years. *Geochem. Int.* 52(7), 533–547.
- Хрусталеv Ю.П. (1978) *Закономерности современного осадконакопления в Северном Каспии*. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 208 с.
- Хрусталеv Ю.П. (1989) *Закономерности осадконакопления во внутриконтинентальных морях аридной зоны*. Л.: Наука, 261 с.
- Чибилев А.А. (2008) *Бассейн Урала: история, география, экология*. Екатеринбург: УрО РАН, 312 с.