

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОДОТОКОВ НИЗОВЬЕВ КОЛЫМЫ В ПОЛОВОДЬЕ

Шулькин В.М., Давыдов С.П., Давыдова А.И., Луценко Т.Н.,
Тихоокеанский институт географии ДВО РАН

Аннотация. Охарактеризовано изменение концентрации химических элементов от Li до U, содержания взвеси и крупных коллоидов в водах основного русла, а также пойменных водотоков нижнего течения р. Колымы на пике и спаде половодья 2024 г. Показано, что в пик половодья и в основном русле, и в пойменных водотоках наблюдается минимальная концентрация элементов, мигрирующих преимущественно в растворенных формах (макрокатионы, Li, Ba, Sr, Mo), но повышенное содержание взвеси, крупных коллоидов, РОУ, элементов-гидролизатов, мигрирующих в составе крупных коллоидов (Al, Fe, Ti, РЗЭ, Sc, Zr, Th, Mn) и элементов-халькофилов (Cu, Ni, Cd). На спаде половодья в основном русле р. Колымы минерализация и концентрация элементов, мигрирующих в растворенных формах, возрастает в 2-3 раза, а РОУ, взвеси, крупных коллоидов, связанных с ними элементов-гидролизатов и халькофилов падает в 3-10 раз в соответствии с уменьшением доли ультрапресных талых вод, обогащенных коллоидами и РОУ. В пойменных водотоках увеличение минерализации и снижение концентрации коллоидов, Al, Ti, РЗЭ частично компенсируется замедленным водообменом, но концентрация Fe, Mn, Co, As наоборот возрастает в 5-7 раз за счет дополнительного поступления растворенных и мелких коллоидных форм из обширных пойменных ландшафтов.

Ключевые слова: арктические речные воды, химический состав, крупные коллоиды, растворенные и коллоидные формы химических элементов, р. Колыма.

**CHEMICAL COMPOSITION OF LOWER REACHES OF THE KOLYMA RIVER
DURING SPRING FLOODS**

Shulkin V.M., Davydov S.P., Davydova A.I., Lutsenko T.N.
Pacific Geographical Institute FEB RAS

Abstract. The change in the concentration of chemical elements from Li to U, and the content of suspended matter and large colloids in the waters of the main channel, as well as floodplain watercourses of the lower reaches of the Kolyma River at the peak and decline of the spring flood in 2024, is characterized. It is shown that at the freshet peak, both in the main channel and in the floodplain watercourses, there is a minimum concentration of elements migrating mainly in dissolved forms (major cations, Li, Ba, Sr, Mo), but an increased content of suspended matter, large colloids, DOC, elements migrating in large colloidal forms (Al, Fe, Ti, REE, Sc, Zr, Th, Mn), and heavy metals (Cu, Ni, Cd). At the decline of the flood in the main channel of Kolyma R., mineralization and concentration of elements migrating in dissolved forms increases by 2-3 times, but DOC, suspended matter, large colloids and connected trace elements decreases by 3-10 times in accordance with the decline of the share of ultra-fresh melt water enriched with colloids. In floodplain watercourses, the increase in mineralization and decrease in the concentration of colloids, Al, Ti, REE are partly compensated by slow water exchange, but the concentration of Fe, Mn, Co, As increases by 5-7 times due to the additional influx of dissolved and fine colloidal forms of the chemical elements from vast floodplain landscapes.

Key words: arctic river waters, chemical composition, large colloids, dissolved and colloidal forms of chemical elements, Kolyma River.

Введение. Изучение химического состава стока арктических рек привлекает внимание исследователей в связи с его возможной реакцией на изменение климата и потенциальным

влиянием на процессы в арктических морях. Первоначально основной акцент был сделан на изучение и трансформацию органического вещества, однако за последние годы проведены масштабные работы по исследованию и микроэлементного состава. В том числе опубликованы обобщающие работы, показывающие региональные особенности уровня концентрации растворенных форм (фильтраты <0.45 мкм) широкого круга химических элементов в крупных арктических реках, включая р. Колыму [1, 2]. В этих обзорах отмечается высокая сезонная изменчивость химического состава речных вод, однако для р. Колыма, в отличие от других крупных арктических рек (Сев. Двина, Обь, Енисей, Лена), характер этой изменчивости практически не изучен. Весеннее половодье является особым периодом водного цикла арктических рек, когда за 7-15 дней может выноситься треть годового стока растворенных форм РОУ, и таких металлов как Fe, Cu, Pb, Zn, а также до 80% взвеси и взвешенных форм этих элементов [3]. Данных по изменению химического состава в период весеннего половодья р. Колымы нет, хотя она является единственной крупной рекой мира, водосбор которой полностью расположен в зоне развития многолетнемерзлых пород (ММП). Еще одной особенностью нижнего течения р. Колымы является наличие обширной поймы с большим количеством пойменных водотоков и озер, информация по химическому составу которых очень ограничена. Целью данной работы является частичное восполнение этих пробелов.

Материалы и методы. Исследование проводилось с конца мая по середину июля 2024 г. на 2 постоянных станциях: - на стрежне основного русла р. Колыма выше впадения р. Пантелеихи, и в самой р. Пантелеиха – правом притоке р. Колыма, дренирующим в нижнем течении пойму р. Колыма с обилием термокарстовых озер. Кроме того, в начале и в конце периода половодья были отобраны пробы с малого водотока УЗ (руч. Родинка) – правого притока р. Пантелеиха, дренирующего сезонноталый деятельный слой, развитый на лессово-ледовых плейстоценовых отложениях, часто заболоченных. В начале июня были опробованы р. Анюй и крупная протяжённая речная протока низовий - Стадухинская – правый и левый притоки нижнего течения р. Колыма, а также отобран жильный лед из вечномерзлых едомных отложений Дуванного Яра, вскрытых в обнажении на правом берегу р.Колыма.

Пробы воды отбирали из подповерхностного (0,2-0,3 м) слоя вручную с борта лодки, медленно двигающейся против течения, в предварительно отмытые 2 л полиэтиленовые емкости после 3-4 кратного ополаскивания отбираемой пробой. Проводимость, температуру и рН измеряли на месте отбора. В течении 1 ч после отбора пробу разделяли на несколько аликвот при тщательном перемешивании. Одну аликвоту фильтровали через стерильную шприц-насадку Millipore с ацетат-целлюлозной мембраной 0.45 мкм в предварительно отмытые пробирки 30 и 10 мл. Еще 0.5-1.0 л фильтровали через предварительно взвешенный фильтр 47 мм Millipore PVDF 0.45 мкм для последующего определения содержания взвеси и её химического состава. По возвращению в стационарную лабораторию фильтраты для определения элементного состава подкисляли дважды перегнанной HNO₃ до рН=1. Кроме того, в неподкисленных фильтратах 0.45 мкм определяли концентрацию растворенного органического углерода (РОУ) методом высокотемпературного каталитического окисления. Во всех фильтратах определяли величину интенсивности динамического рассеяния света (ДРС) для оценки содержания крупных коллоидов (0.05-0.45 мкм). Кроме того, в аликвотах нефитрованных проб с содержанием взвеси более 50 мг/л был определен её гранулометрический состав методом лазерной дифракции на приборе Fritsch Analysette 22 NanoTec Plus.

РОУ определяли на приборе Shimadzu TOC-V cnp. Содержание взвеси (SS) оценивали взвешиванием фильтров до и после фильтрации 0.5-1.0 л проб воды и высушивания при 85°C. В фильтратах, подкисленных азотной кислотой до рН=1, определяли концентрацию элементов от Li до U методом ИСП-МС анализа на приборе Agilent 7700 (ЦКП ДВГИ ДВО РАН), которая интерпретировалась как содержание «растворенных», понимая, что эта фракция включает и коллоидные формы, в том числе крупно коллоидные (0.05-0.45 мкм).

Данные по расходу воды на гидропосту Колымское использованы из базы данных ArcticGRO [4]. Для оценки места половодья 2024 г. в общей картине сезонной и межгодовой изменчивости водного цикла нижнего течения р. Колымы использованы данные по температуре, проводимости, содержанию РОУ (после фильтра 0.7 мкм) в водах на стрежне р. Колымы и расходы воды на гидропосту Колымское за период с мая по октябрь 2014 и 2015 гг.

Результаты и обсуждение. Электропроводность вод, пропорциональная общей минерализации, была на минимуме 41-43 мкС/см в пик половодья 2024 г. и быстро росла в 2-3 раза на спаде половодья. В 2014 и 2015 гг. минимум на пике половодья достигал 28-36 мкС/см и возрастал не так быстро (рис. 1а). Эти межгодовые различия соответствуют межгодовым вариациям водного режима (рис. 1с). Содержание РОУ, напротив, было максимально на пике половодья, и снижалось в 3-4 раза на спаде. При этом, в отличие от проводимости, динамика изменения РОУ в 2024, 2014 и 2015 гг. практически совпадает (рис. 1б), несмотря на очевидные различия динамики водного режима (рис. 1с). Вероятно, это свидетельствует о различных источниках для воды (тающий снежный покров) и для РОУ (промываемый тальми водами верхний почвенно-растительный слой) в речном стоке половодья. Обратная зависимость между концентрацией РОУ и расходом воды на пике половодья в годы с различной водностью (рис. 1б, с) подтверждает эту гипотезу.

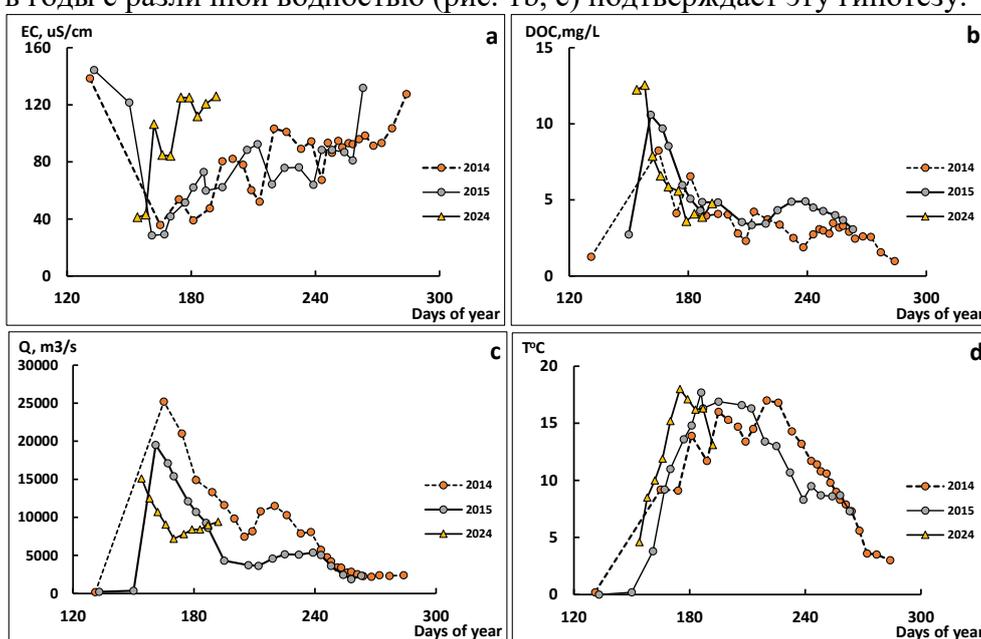


Рис. 1. Изменение проводимости (а), растворенного органического углерода РОУ (б), расхода воды (с) и температуры (д) в основном русле нижнего течения р. Колымы в июне-июле 2024 и в мае-октябре 2014 и 2015 гг.

Более детальное изучение половодья 2024 г. показало, что характер изменения проводимости (и минерализации), а также содержания РОУ и взвеси на спаде половодья в основном русле р. Колымы и в крупных притоках р. Анюй и Стадухинской протоки совпадал. Однако в пойменных водотоках (р. Пантелеиха, ручей УЗ увеличение минерализации и уменьшение взвеси и РОУ на спаде половодья было не столь выражено, вероятно, за счет замедленного водообмена. Более того, в ручье УЗ содержание РОУ уже изначально повышенное до 21.5 мг/л, возрастало к началу июля до 28.7 мг/л. Содержание взвеси, кроме максимума на пике половодья и выраженного снижения на спаде, реагировало на летние дождевые паводки, которые наблюдались в низовьях р. Колымы в июле 2024 г. (рис. 2а,б,с). Однако содержание крупных коллоидов 0.05-0.45 мкм, оцененное по интенсивности ДРС фильтратов, значительно снижалось и в основном русле, и в пойменных водотоках независимо от темпов водообмена (рис. 2д).

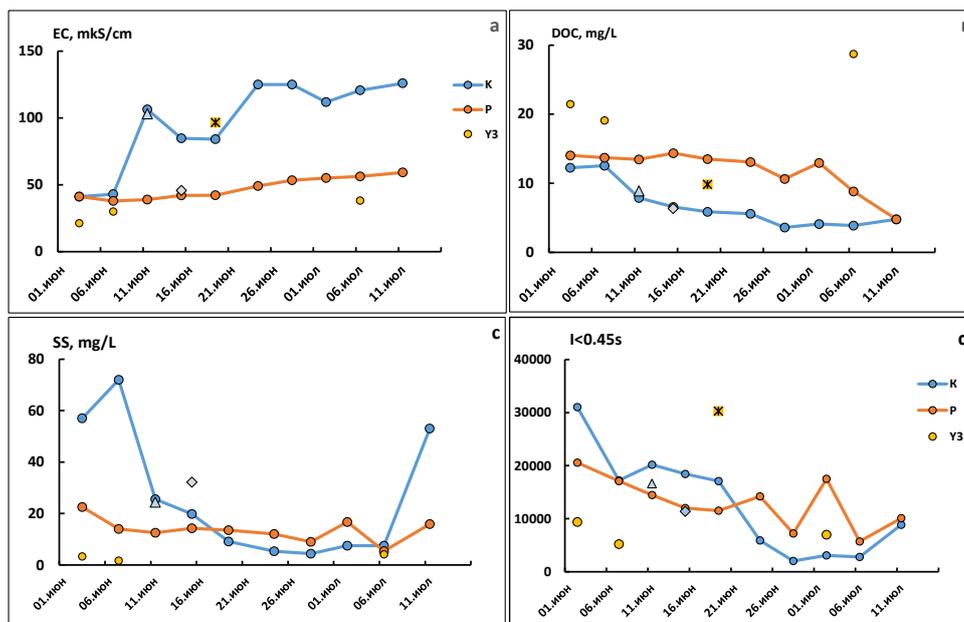


Рис. 2. Изменение проводимости (а), содержания РОУ (b), содержания взвеси (с), и интенсивности ДРС фильтратов <math><0.45</math> мкм, отражающих содержание крупных коллоидов 0.05-0.45 мкм (d) на пике и спаде половодья 2024 г. в основном русле р. Колымы (К) и в пойменных водотоках р. Пантелеихе (Р) и ручье (УЗ); здесь и на рис. 3, 4 треугольником отмечена Стадухинская протока, ромбом – р. Анюй, крестом – жильный палеолед обн. Дуванный Яр.

По характеру изменения концентрации на спаде половодья в низовьях р. Колыма, все изученные химические элементы разделяются на несколько групп. Первую группу составляют макрокатионы (К, Na, Ca, Mg) и следовые элементы, мигрирующие преимущественно в истинно растворенных формах (Li, Sr, Ba, Mo). Изменение их концентрации идентично таковому проводимости (рис. 2а), т.е. минимум на пике половодья и увеличение на спаде: быстрое в основном русле и постепенное в пойменных водотоках.

Вторую группу составляют как элементы-гидролизаты (REEs, Sc, Zr, Hf, Th), так и тяжелые металлы-халькофилы (Zn, Cu, Ni, Cd). Для всех этих элементов характерна максимальная концентрация на пике половодья и снижение в 3-7 раз на спаде половодья в основном русле р. Колымы (рис. 3 как пример для La, Yb, Cu, Th). Динамика снижения соответствует уменьшению содержания крупных коллоидов (рис. 2d). Это свидетельствует о том, что талые воды, формирующие половодье, существенно обогащены не только РОУ, но и крупными коллоидами и связанными с ними формами элементов-гидролизатов и халькофилов по сравнению с меженью. В пойменном водотоке р. Пантелеихи при близости исходной концентрации этих элементов таковой в основном русле, их снижение на спаде половодья менее выражено (максимум в 1.5-2 раза), а в водах ручья УЗ даже повышается (рис. 3) несмотря на сохраняющийся тренд снижения крупных коллоидов (рис. 2). Это указывает на существование дополнительных механизмов мобилизации в воду пойменных водотоков растворенных и/или мелких коллоидных форм элементов-гидролизатов и металлов-халькофилов за счет процессов, происходящих при прогрессирующем оттаивании пойменных ландшафтов в июне-июле. То, что при этом концентрация элементов-гидролизатов в фильтрах <math><0.45</math> мкм значительно коррелирует с содержанием РОУ, указывает на увеличение роли мелких органических коллоидных форм этих элементов в пойменных водотоках на спаде половодья по сравнению с пиком половодья и основным руслом р. Колымы.

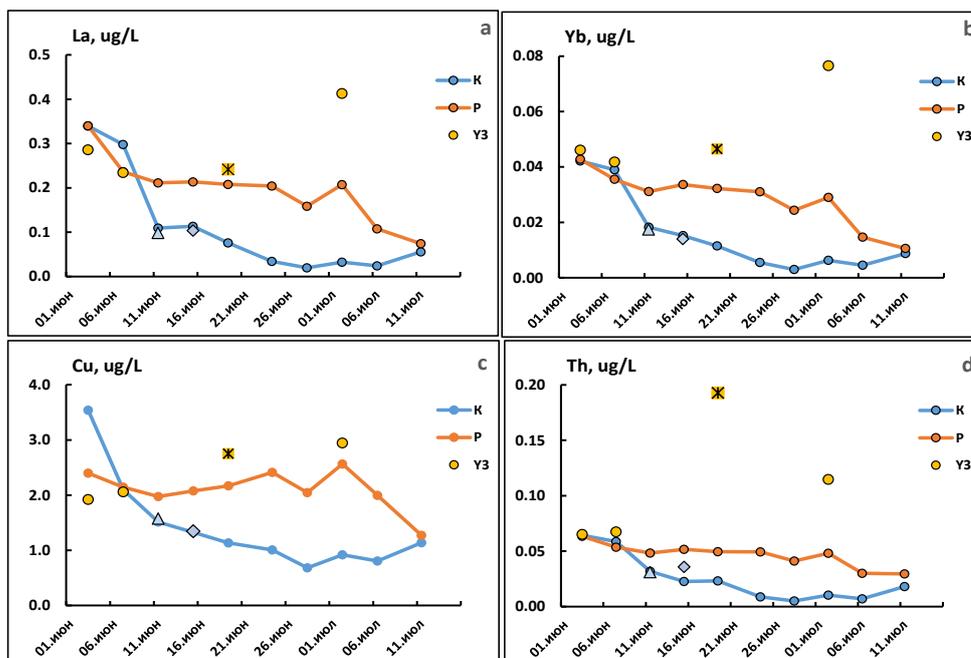


Рис. 3. Изменение концентрации (мкг/л) La, Yb, Cu, Th в фильтрах <0.45 мкм водотоков нижнего течения р. Колымы.

Близкое к следовым элементам-гидролизатам распределение демонстрируют Al и Ti (рис. 4a,b) – элементы для которых роль крупных коллоидных форм в речных водах максимальна [5]. Концентрация растворенных (<0.45 мкм) форм Fe и Mn в основном русле р. Колымы также максимальна на пике половодья, уменьшается в 6-30 раз на спаде половодья и вновь незначительно (в 2-3 раза) возрастает в середине июля во время прохождения летнего дождевого паводка.

Однако в пойменном водотоке р. Пантелеиха концентрация растворенных Fe и Mn постепенно возрастает за июнь в 5-6 раз, и резко падает во время паводка в июле (рис. 4c,d). Это указывает на дополнительное поступление растворенных форм этих металлов в пойменные водотоки низовьев р. Колымы уже в июне. Кроме Fe и Mn увеличение в р. Пантелеихе на спаде половодья наблюдается и для Co, As, Rb.

Выводы.

На пике половодья все водотоки низовьев р. Колымы характеризуются минимальной минерализацией, и, соответственно минимальной концентрацией главных катионов и следовых элементов, мигрирующих в растворенных формах (Li, Sr, Ba), а также максимальным содержанием взвеси, крупных коллоидов (0.05-0.45 мкм), и растворенных (<0.45 мкм) форм POY, Fe, Mn, Co, Al, Ti, PЗЭ, Th, Zr, Hf, других элементов-гидролизатов, и металлов-халькофилов Zn, Cu, Ni, Cd.

На спаде половодья за счет уменьшения вклада ультрапресных талых вод происходит увеличение минерализации и связанных с ней элементов в 2-3 раза. Динамика процесса контролируется водным режимом, и более выражена в основном русле и замедлена в пойменных водотоках.

Содержание взвеси, крупных коллоидов, и концентрация POY, Fe, Mn, Co, Al, Ti, PЗЭ, Th, Zr, Hf, Zn, Cu, Ni, Cd, напротив, уменьшается в 3-10 раз на спаде половодья в основном русле р. Колымы, что ведет к наличию корреляционных связей между этими переменными, которые на самом деле контролируются изменением вклада талых вод, обогащенными всеми вышеперечисленными компонентами.

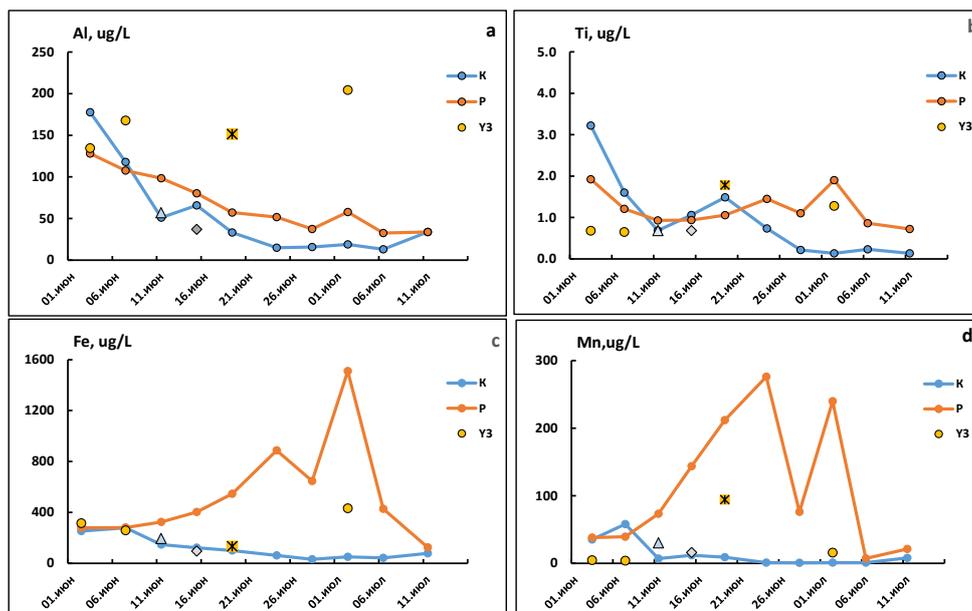


Рис. 4. Изменение концентрации (мкг/л) Al, Ti, Fe, Mn в фильтратах <0.45 мкм водотоков нижнего течения р. Колымы.

В пойменном водотоке р. Пантелеихи снижение концентрации элементов-гидролизатов, металлов-халькофилов, а также РОУ в фильтратах 0.45 мкм частично или полностью компенсировано, и уменьшается только в июле при дождевых паводках, когда в русло р. Пантелеиха заходит вода из основного русла р. Колымы и/или из р. Анюй. Более того, для Fe, Mn, Co, As, Rb в р. Пантелеиха в июне наблюдается существенное увеличение концентрации (в 5-15 раз). То, что это увеличение происходит на фоне снижения содержания крупных коллоидов указывает на то, что имеет место дополнительное поступление ряда химических элементов в р. Пантелеиху в виде растворенных и/или мелких коллоидных форм, вероятно из пойменных ландшафтов и с мелкими притоками, подобными ручью Y3, обогащенными РОУ, РЗЭ и многими элементами-гидролизатами и металлами-халькофилами. Для Mn и Co возможно дополнительное поступление из восстановленных донных отложений.

Благодарности. Искренне благодарим сотрудников СВНЭС в п. Черском за помощь в организации работ и отборе проб. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-27-00029.

Литература

1. Gordeev, V.V.; Pokrovsky, O.S.; Zhulidov, A.V.; Filippov, A.S.; Gurtovaya, T.Y.; Holmes, R.M.; Kosmenko, L.S.; McClelland, J.W.; Peterson, B.J.; Tank, S.E. Dissolved Major and Trace Elements in the Largest Eurasian Arctic Rivers: Ob, Yenisey, Lena, and Kolyma. *Water* 2024, 16, 316. <https://doi.org/10.3390/w16020316>.
2. Savenko, A.V.; Savenko, V.S. Trace Element Composition of the Dissolved Matter Runoff of the Russian Arctic Rivers. *Water* 2024, 16, 565. <https://doi.org/10.3390/w16040565>.
3. Rember R. D. and Trefry J. H. Increased concentrations of dissolved trace metals and organic carbon during snowmelt in rivers of the Alaskan Arctic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2004, 68, 477–489.
4. Shiklomanov, A. I., Holmes, R. M., McClelland, J. W., Tank, S. E., and Spencer, R. G. M.: Arctic Great Rivers Observatory. Discharge Dataset, Version 20240813, <https://arcticgreatrivers.org/> (last access: 15 October 2024), 2024.
5. Pokrovsky O. S. and Schott J. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). *Chem. Geol.* 2002. 190, 141– 179.