

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ РЕКИ АМУР

© 2020 г. Н. М. Шестеркина^а, *, В. П. Шестеркин^а, В. С. Таловская^а, Т. Д. Ри^а

^аИнститут водных и экологических проблем ДВО РАН,
Хабаровск, 680000 Россия

*e-mail: shesterkin@ivep.as.khb.ru

Поступила в редакцию 29.05.2019 г.

После доработки 24.09.2019 г.

Принята к публикации 10.10.2019 г.

По результатам исследований водных объектов бассейна р. Амур в 2011–2017 гг. дана характеристика пространственной и временной изменчивости концентраций растворенных форм микроэлементов. Установлены их значительные вариации на отдельных участках, обусловленные как разнообразием природных условий, так и антропогенным влиянием в районах крупных городов (Чита, Сре́тенск, Хабаровск) и населенных пунктов (с. Нижнеленинское), а также трансграничным переносом с территории Китая. Показано, что характер временной изменчивости растворенных форм металлов в водах в бассейне р. Амур разнообразен и свидетельствует о сложной комбинации факторов, определяющих эту изменчивость. Временные различия содержания растворенных веществ в водотоках с не зарегулированным стоком (Уссури, протока Амурская) более выражены.

Ключевые слова: Амур, микроэлементы, растворенная форма, пространственная и временная изменчивость, загрязнение.

DOI: 10.31857/S0321059620020170

Амур – одна из наиболее крупных рек мира. Значительная площадь водосбора (1840 тыс. км²) определяет большое разнообразие ландшафтной структуры водосборов и природных условий, в частности климатических: от влажных прибрежных районов Тихого океана на востоке до континентальных пространств Восточной Сибири, Монголии и северного Китая на западе. На водосборе представлены разнообразные по составу осадочные и вулканогенно-осадочные породы, прорванные интрузиями разного состава.

Долина р. Амур – в основном продукт эрозионных процессов, общее направление которых обусловлено тектоникой. По особенностям ее строения выделяют три основных участка. Верхний Амур (длиной ~900 км) – от истока (слияния рек Аргунь и Шилки) до устья р. Зеи (г. Благовещенск). Участок Амура от устья Зеи до устья р. Уссури (г. Хабаровск) называют средним Амуром (995 км). От устья Уссури до впадения в Амурский лиман (Охотское море) – нижний Амур (966 км) [10].

Химический состав поверхностных вод в бассейне Амура изучается в последние годы достаточно детально. Опубликованные к настоящему времени материалы дают подробную картину пространственной и временной изменчивости

химического состава в отношении макросостава, биогенных и органических веществ (ОВ) [5, 16, 17, 19–22]. В меньшей степени изучен микроэлементный состав, временная и субрегиональная изменчивость концентраций металлов, а также факторы, определяющие эту изменчивость [4, 6, 13, 15, 18, 19].

В представленной работе результаты гидрохимических исследований в бассейне Амура позволяют оценить пространственную и временную изменчивость концентраций микроэлементов в поверхностных водах бассейна Амура, а также дополнить и уточнить полученные ранее данные, сопоставить с имеющимися литературными сведениями для крупнейших рек мира.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гидрохимические исследования проводили в 2011–2017 гг. на основных участках бассейна Амура в зимнюю межень и в период открытого русла. На пограничных участках Амура в районах сел Амурзет и Нижнеленинское, а также р. Уссури выше с. Казакевичево в соответствии с программой российско-китайского мониторинга пробы воды отбирали на трех равномерно распределенных по ширине реки от российского до китайского берега пунктах. Работы проводили в зимнюю



Рис. 1. Картограмма территории опробования речных вод в бассейне р. Амур. Верхний Амур: 1 – р. Онон – с. Акша, 2 – р. Ингода выше г. Читы, 3 – р. Ингода ниже г. Читы, 4 – р. Шилка – г. Сретенск; 5 – р. Амур – с. Амурзет; 6 – р. Амур – с. Нижнеленинское; 7 – р. Уссури – с. Казакевичево; 8 – Протока Амурская – г. Хабаровск; 9 – р. Амур – г. Хабаровск; нижний Амур: 10 – р. Амур – с. Елабуга, 11 – р. Амур – с. Малмыж, 12 – р. Амур – с. Нижнетамбовское, 13 – р. Амур – с. Киселевка, 14 – р. Амур – с. Савинское.

межень в феврале или марте, в период открытого русла в мае–июне и в августе–октябре. В протоке Амурской, соединяющей устье Уссури с основным руслом Амура, пробы воды отбирали также на трех вертикалях в октябре и декабре–марте. Наиболее детально проведены наблюдения на Амуре у Хабаровска, где химический состав формируется под влиянием всех основных притоков: Уссури у правого берега, Сунгари на фарватере и Зеи и Бурей у левого берега – и значительно различается по ширине реки. Пробы воды отбирали на пяти–шести равномерно распределенных по ширине реки станциях в зимнюю межень (декабрь–март) 2 раза в месяц, 1 раз в месяц в период открытого русла в июне, августе–октябре. Исследования в бассейне верхнего Амура проводили эпизодически на основных составляющих его стока: р. Онон в районе с. Акша, р. Ингоде на двух станциях выше и ниже г. Читы, в р. Шилке у г. Сретенска. Пробы отбирали у берега: в Ононе в июле 2017 г., в Ингоде в августе 2016 г. и июле 2017 г., трижды в Шилке в ноябре–январе 2012–2014 гг. На нижнем Амуре работы проводили в октябре 2011 г., августе 2014 г. и марте 2016 г. в районе с. Елабуга, Малмыж, Нижнетамбовского, Киселевка и Савинского на равномерно расположенных по ширине реки трех пунктах. Схема

района исследований дана на рис. 1. Всего за период исследований отобрано 355 проб, из них 179 в зимнюю межень и 176 в период открытого русла. Отбор проб в теплый период чаще проводили в гидрологические экстремумы в весеннее половодье и паводки. Наибольшее количество проб отобрано на пике паводка во время исторического наводнения в 2013 г.

Пробы воды отбирали с поверхности, фильтровали через мембранные фильтры с размером пор 0.45 мкм, что позволяло определять растворенные формы микроэлементов. Анализ проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе “ICP-MS Agilent 7500cx” в ЦКП при ИВЭП ДВО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сложные физико-географические условия Забайкалья (верхний Амур) определяют своеобразие гидрологического режима (среднегогодовой сток Аргуни и Шилки составляет 340 и 546 м³/с соответственно [10]) и условий формирования химического состава вод рек. Влияние природно-климатических условий предопределяет формирование ультрапресных и пресных, слабощелочных вод. Специфические черты ланд-

шафтов, включающие в себя сосновые остепненные леса в сочетании с типчаковыми и разнотравными степями по южным склонам и крупнозлаковыми степями в степных котловинах, обуславливают повышенную минерализацию, низкие цветность и содержание ОВ (табл. 1). Отсутствие больших преобразований в бассейне верхнего Амура, в отличие от среднего Амура, где реализуются масштабные проекты по строительству ГЭС, значительные экономические преобразования в китайской его части определяют незначительную изменчивость минерализации его вод в многолетнем аспекте. Об этом свидетельствуют небольшие различия ее максимальных значений в 1964–1982 и 2005–2009 гг. [9].

Химический состав вод среднего Амура формируют воды верхнего Амура и притоки верхней части бассейна, наиболее значительные из которых – левые Зей и Бурея и правые Сунгари и Усури в нижней части бассейна. Среднегодовалый сток Зей, Буреи и Усури составляет 1930, 904 и 1435 м³/с соответственно [11], данные по Сунгари, протекающей по территории Китая, отсутствуют. Литологический состав слагающих бассейн Амура горных пород, интенсивность процессов выветривания и растворения продуктов распада, а также гидрологические условия определяют химический состав вод.

В бассейне среднего Амура распространены, главным образом, горно-таежные подзолистые и дерново-подзолистые почвы. Под этими почвами на водоразделах и приводораздельных участках находятся грунты, обладающие незначительной инфильтрационной способностью в отличие от грунтов речных долин. Поймы рек обладают большой аккумулярующей способностью, сложены хорошо промытыми породами, поэтому аллювиальные воды здесь мало минерализованы.

Большое влияние на гидрологический режим и химический состав вод среднего Амура оказало зарегулирование рек. В бассейне Амура в последние годы активно ведется строительство ГЭС. Наибольшее их количество создано в бассейне Сунгари (Фынмань, Байшань, Ланхуа и др.). Крупные водохранилища появились на Зее в 1975 г., на Бурее – в 2003 г. В результате гидротехнического строительства зимний водный сток увеличился в 1.5 раза [22]. Изменение гидрологического режима не могло не повлиять на характер временной изменчивости химического состава, в частности – растворенных форм различных металлов. Повышение в меженном стоке Амура доли слабо минерализованных зейских и бурейских вод привело к снижению величины минерализации в зимнюю межень [22]. Разница содержания растворенных веществ в периоды ледостава и открытого русла стала менее выраженной по сравнению с реками с незарегулированным стоком – Усури и протокой Амурская (табл. 1).

Для большинства рек характерно неоднородное распределение концентрации растворенных веществ по поперечному сечению. На среднем Амуре крайняя неоднородность проявляется ниже устья Сунгари, сохраняется у Хабаровска вследствие различий химического состава и расходов воды основных притоков. На замыкающем створе у с. Богородского концентрации растворенных веществ по ширине Амура выравниваются [22].

Обобщенные данные о средних концентрациях растворенных форм микроэлементов, содержании минеральных веществ и ОВ и интервалах их колебаний в бассейне Амура приведены в табл. 1. В отличие от минерализации и содержания основных ионов, временная изменчивость которых в реках бассейна одинакова с тенденцией повышения в зимнюю межень, временная изменчивость концентраций растворенных форм металлов на различных участках Амура и в отдельных реках существенно различаются.

Повышенные концентрации в период открытого русла во всех случаях отмечались для Al, Fe, Pb, As, V, Ni, за исключением пунктов на верхнем Амуре. Высокие концентрации Mn в водах бассейна р. Амур наблюдаются в зимнюю межень. Повышение в подледной воде содержания Cu отмечалось для всех пунктов наблюдения, за исключением протоки Амурской и станций на нижнем Амуре. Незначительные сезонные колебания характерны для содержания Ba, Cd, Co, Cr, Sb, Se. Для Zn определенной закономерности временной динамики концентраций не выявлено.

Таким образом, очевидно, что характер временной изменчивости растворенных форм металлов в водах бассейна Амура разнообразен и свидетельствует о сложной комбинации факторов, определяющих уровень их содержания.

Сочетание природных и климатических условий определяет в целом невысокую мутность рек бассейна Амура. Среднее содержание взвешенных веществ в воде Амура у Хабаровска составляет 94 мг/дм³, максимальное – 400 г/м³, у г. Комсомольска-на-Амуре – 66 и 220 г/м³ соответственно. Зимой мутность воды ≤15 г/м³ [8].

По длине Амура от Хабаровска к устью отмечается снижение содержания взвешенных веществ, что обусловлено уменьшением скорости течения воды за счет увеличения площади живого сечения и особенностей осадконакопления в условиях направленной аккумуляции наносов [3]. Существенная разница мутности воды по ширине Амура определяется воздействием крупных притоков. В районе Хабаровска прослеживается влияние осветленных водных масс, поступающих с Зейского и Бурейского водохранилищ вдоль левого берега, повышенная мутность воды на фарватере реки и узкая полоса светлой воды вдоль правого

Таблица 1. Некоторые показатели качества и средние значения концентраций растворенных микроэлементов в речных водах бассейна р. Амур (1 – зимняя межень, 2 – период открытого русла, в скобках – количество проб; числитель – пределы изменения; знаменатель – среднее значение; ПО – перманганатная окисляемость; М – минерализация; прочерк – отсутствие данных)

Показатель	Верхний Амур		р. Амур – Амурзет		р. Амур – Нижнеленинское		р. Усури – Казакевичево	
	1 (3)	2 (4)	1 (12)	2 (24)	1 (15)	2 (33)	1 (9)	2 (29)
рН, ед. рН	6.65–6.67 6.68	6.60–7.84 7.49	6.10–6.37 6.71	6.70–7.55 7.24	6.37–7.04 6.66	6.48–7.64 7.17	6.10–6.82 6.50	6.50–7.47 6.95
Цветность, градус	10–14 11	8–22 11	49–68 56	43–104 70	43–59 48	28–68 54	7–22 15	30–59 44
ПО, мг О/дм ³	3.7–6.1 5.0	3.7–5.4 4.8	8.6–11.0 9.9	10.9–21.0 16.1	8.3–14.0 10.0	13.3–16.2 14.3	2.9–4.3 3.8	7.8–10.4 9.1
ХПК, мг О/дм ³	–	–	16–19 17	24–44 32	14–28 21	20–30 26	<5 <5	15–20 19
М, мг/дм ³	139.1–173.6 158.4	68.8–76.5 71.6	36.2–88.6 55.5	45.0–57.2 53.3	70.9–101.4 90.7	72.7–97.4 83.8	97.1–118.2 107.9	41.2–46.6 48.2
Al, мкг/дм ³	2.6–5.7 3.7	4.9–46.1 23.5	16.5–53.5 40.4	15.2–139.0 60.8	25.2–51.6 29.1	15.1–110.4 49.6	1.4–5.58 4.0	22.9–148 56.5
Ba, мкг/дм ³	14.4–21.2 18.2	5.7–11.1 8.8	6.0–13.3 9.1	9.6–13.7 10.8	11.5–28.2 16.0	10.1–22.4 14.8	12.8–23.8 17.0	6.8–11.6 9.4
As, мкг/дм ³	0.73–1.52 1.14	0.46–2.35 1.26	0.18–0.42 0.28	0.23–1.01 0.58	0.27–0.50 0.36	0.39–0.85 0.62	0.28–0.38 0.32	0.25–0.63 0.48
Cd, мкг/дм ³	0.02–0.13 0.08	<0.01–0.05 <0.01	0.01–0.03 0.01	0.01–0.05 0.02	0.01–0.03 0.01	0.01–1.82 0.62	<0.01–0.05 0.03	<0.01–0.24 0.10
Co, мкг/дм ³	0.05–0.07 0.12	0.01–0.08 0.04	0.01–0.06 0.03	0.02–0.04 0.03	<0.01–0.06 0.04	<0.01–0.05 0.03	0.04–0.13 0.08	0.01–0.05 0.03
Cr, мкг/дм ³	<0.01	<0.01	<0.01–0.02 <0.01	0.01–0.17 0.06	<0.01–0.02 <0.01	<0.01–0.21 0.07	<0.01 <0.01	<0.01–0.18 0.09
Cu, мкг/дм ³	1.80–6.27 4.41	2.26–4.34 2.90	<1.0–12.3 4.54	1.78–7.78 3.84	0.15–17.6 5.05	2.01–6.75 3.74	2.97–11.4 5.95	1.69–6.77 3.76
Fe, мкг/дм ³	70–190 130	40–340 140	50–190 122	80–260 128	80–150 106	110–220 144	80–90 87	80–190 126
Mn, мкг/дм ³	1.34–11.7 5.05	0.40–2.26 1.10	2.13–10.6 4.88	0.85–9.42 3.55	10.3–18.8 19.1	0.58–6.67 2.43	23.5–67.0 45.5	1.53–13.6 5.23
Mo, мкг/дм ³	0.39–0.73 0.53	<0.01–0.55 0.25	0.07–0.29 0.15	0.11–0.65 0.35	0.16–0.28 0.20	0.02–1.17 0.49	0.07–0.21 0.23	0.17–0.30 0.13
Ni, мкг/дм ³	0.68–1.66 1.14	0.28–0.85 0.56	0.36–0.92 0.53	0.64–2.95 1.28	<0.10–0.94 0.49	0.23–1.96 1.08	0.60–1.52 1.06	0.33–1.43 0.89
Pb, мкг/дм ³	0.11–1.25 0.57	<0.01–0.17 0.05	<0.01–0.21 0.07	0.12–1.23 0.50	<0.01–0.14 0.04	<0.01–1.05 0.31	<0.01–0.32 0.11	<0.01–1.04 0.47
Sb, мкг/дм ³	0.15–0.34 0.25	0.06–0.13 0.09	0.03–0.08 0.04	0.03–0.08 0.07	0.04–0.11 0.07	0.02–0.29 0.15	0.05–0.13 0.09	0.02–0.08 0.05
Se, мкг/дм ³	0.26–0.52 0.37	0.01–0.09 0.04	<0.01–0.20 0.08	0.03–0.15 0.10	0.03–0.29 0.14	<0.01–0.23 0.15	0.11–0.35 0.23	<0.01–0.17 0.13
V, мкг/дм ³	0.07–0.18 0.12	0.14–0.40 0.24	0.03–0.15 0.10	0.10–0.18 0.14	0.10–0.18 0.11	0.13–0.34 0.27	0.01–0.04 0.03	0.15–0.31 0.22
Zn, кг/дм ³	9.2–27.7 17.8	8.0–12.7 10.4	<1.0–34.6 10.6	10.4–29.4 18.2	<1.0–28.6 11.4	5.8–15.2 12.0	16.4–60.6 35.8	3.52–43.1 16.5

Таблица 1. Окончание

Показатель	р. Амур – Хабаровск		Протока Амурская – Хабаровск		Нижний Амур	
	1 (122)	2 (65)	1 (12)	2 (3)	1 (6)	2(18)
рН, ед. рН	6.75–7.22 6.97	6.50–7.51 7.14	6.23–6.84 6.64	7.20–7.40 7.30	7.00–7.21 7.13	7.62–8.03 7.81
Цв, град.	36–46 41	33–79 60	20–22 21	70–85 80	30–45 38	27–48 38
ПО, мг О/дм ³	7.4–10.6 8.8	12.1–15.9 13.8	4.2–7.6 5.6	15.2–15.5 15.3	5.3–8.6 7.2	8.8–12.0 10.2
ХПК, мг О/дм ³	15–18 17	18–26 23	5–15 9	30–36 34	17–22 17	17–23 20
М, мг/дм ³	81.4–101.2 91.1	49.7–78.7 66.0	103.1–118.6 111.7	46.1–50.8 48.6	80.5–97.3 89.2	56.0–59.8 57.9
Al, мкг/дм ³	11.1–39.1 29.2	29.8–55.4 42.8	<5–18.2 10.6	59.3–96.2 83.8	2.96–13.4 6.63	3.02–59.9 31.5
Ba, мкг/дм ³	12.4–20.8 15.5	9.1–20.8 13.2	15.1–19.3 16	10.3–79.2 33.9	10.4–12.6 11.6	5.2–16.0 10.6
As, мкг/дм ³	0.28–0.62 0.40	0.44–1.06 0.68	0.29–0.44 0.38	0.80–0.84 0.82	0.24–0.28 0.26	0.29–0.44 0.35
Cd, мкг/дм ³	0.01–0.12 0.06	0.02–0.08 0.05	<0.01–0.05 0.03	0.07–0.14 0.10	<0.01	0.01–0.17 0.04
Co, мкг/дм ³	0.03–0.10 0.07	0.03–0.06 0.05	0.05–0.10 0.06	0.10–0.11 0.10	0.02–0.04 0.03	0.03–0.04 0.03
Cr, мкг/дм ³	<0.01–0.05 0.02	<0.01–0.05 0.04	<0.01–0.32 0.11	0.28–0.36 0.32	<0.01	0.08–0.20 0.14
Cu, мкг/дм ³	1.03–12.7 6.38	1.88–8.0 4.60	<1.0–5.2 2.67	6.1–7.2 6.50	<1.0–1.17 0.80	1.80–2.23 2.06
Fe, мкг/дм ³	130–330 178	110–320 206	70–260 160	150–400 310	100–150 110	20–360 190
Mn, мкг/дм ³	23.4–31.6 25.8	2.8–9.3 5.9	18.3–46.4 33.9	17.8–22.9 21.9	31.6–58.4 45.0	1.06–4.1 2.58
Mo, мкг/дм ³	0.20–0.54 0.36	0.36–0.72 0.52	0.14–0.34 0.24	0.20–0.23 0.22	0.14–0.21 0.17	0.16–0.26 0.20
Ni, мкг/дм ³	0.36–1.90 1.03	0.70–1.51 1.11	<0.1–1.26 0.60	2.10–2.80 2.47	0.29–0.37 0.32	0.62–0.95 0.78
Pb, мкг/дм ³	<0.01–0.31 0.14	<0.01–0.98 0.30	<0.01–0.27 0.13	0.28–0.47 0.35	<0.01	0.02–1.01 0.15
Sb, мкг/дм ³	0.04–0.12 0.08	0.07–0.15 0.11	0.05–0.09 0.06	0.07–0.09 0.08	0.03–0.04 0.04	0.04–0.07 0.06
Se, мкг/дм ³	0.03–0.29 0.16	0.07–0.41 0.19	<0.01–0.34 0.15	0.60–0.69 0.65	<0.01	0.01–0.06 0.03
V, мкг/дм ³	0.06–0.15 0.12	0.22–0.45 0.32	0.03–0.11 0.07	0.25–0.30 0.28	0.05–0.07 0.06	0.11–0.17 0.14
Zn, мкг/дм ³	<1.0–37.9 20.0	10.5–29.6 17.7	<1.0–36.5 19.9	53.5–55.9 54.7	<1.0	9.3–17.6 13.4

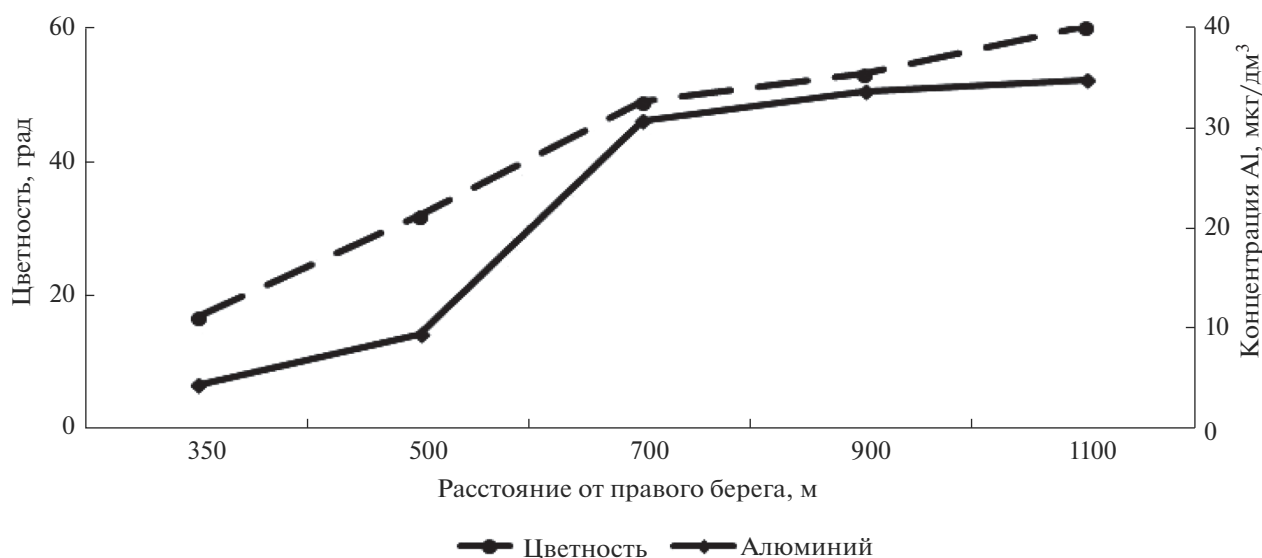


Рис. 2. Изменение содержания растворенных форм Al и цветности воды по ширине р. Амур у г. Хабаровска 16.03.2017.

ее берега, что связано с влиянием вод крупных притоков — Сунгари и Усури соответственно.

Средние концентрации растворенных форм Al в бассейне Амура в период открытого русла сравнимы со средними величинами для рек мира (50 мкг/дм^3) [2, 23]. Повышение содержания ($\geq 100 \text{ мкг/дм}^3$) отмечается в весеннее половодье в мае. Максимальные концентрации наблюдались в мае 2016 г. в левобережной части Амура у с. Амурзет (373 мкг/дм^3) и у с. Нижнеленинского (345 мкг/дм^3). Наибольшее значение в правобережной части Усури в мае 2011 г. составило 315 мкг/дм^3 . Содержание Al возрастает и во время паводков, сопровождающихся подъемом уровня воды и повышением мутности за счет размывания тонких по составу пойменных отложений. Концентрации Al на фарватере Амура у Хабаровска во время паводка на Сунгари в июне 2011 г. и во время наводнения в 2013 г. достигали 173.0 и 97.3 мкг/дм^3 . Повышению содержания Al в весеннее половодье и паводки, очевидно, способствует увеличение доли тонкодисперсного вещества в растворенной фракции тяжелых металлов за счет миграции в условно растворенной форме (фильтрат 0.45 мкм). Вдоль левого берега Амура, где оказывают большое влияние водные массы, поступающие с Зейского и Бурейского водохранилищ, и отмечаются повышенные цветность воды и содержание растворенного органического вещества (РОВ), Al преимущественно находится в составе комплексных соединений (рис. 2). Большими различиями ландшафтов на водосборах обусловлена значительная вариабельность средних содержаний Al по продольному профилю. Более низкие концентрации, независимо от гид-

рологического режима, характерны для водосборов верхнего и нижнего Амура.

В период зимней межени содержание Al значительно снижается, наибольшая контрастность содержания отмечается для рек с незарегулированным стоком на верхнем Амуре, Усури и протоке Амурской (табл. 1). В подледной воде ярко выражено неравномерное распределение микроэлементов по поперечному сечению реки, поскольку ледяной покров существенно ослабляет поперечное перемешивание (рис. 3а). Повышенные концентрации Al всегда отмечались в воде с более высокой цветностью, что указывает на его миграцию в зимнюю межень в комплексе с РОВ (рис. 3б).

Ранее по результатам исследований в 2003–2012 гг. было установлено, что содержание растворенного Fe в воде р. Амур составляет 24–49% валового и преобладает в левобережной части Амура от устья Сунгари до Хабаровска. Основные источники растворенного Fe — зарегулированные территории Зей и Бурей, наличие обширных заболоченных территорий на водосборах этих рек способствует образованию Fe — органических комплексов [18, 19].

Средние концентрации растворенных форм Fe во время исследований в 2011–2017 гг. варьировали в небольших пределах. В период открытого русла и в гидрологические экстремумы содержание Fe возрастало (рис. 4, 5). Повышение мутности воды в половодье и на пике паводков определяло возрастание роли тонкодисперсного вещества в растворенной фракции (в фильтрате $< 0.45 \text{ мкм}$). Максимальные за период наблюдений концентрации Fe (до 580 мкг/дм^3) отмечались в воде Амура у Хабаровска во время наводне-

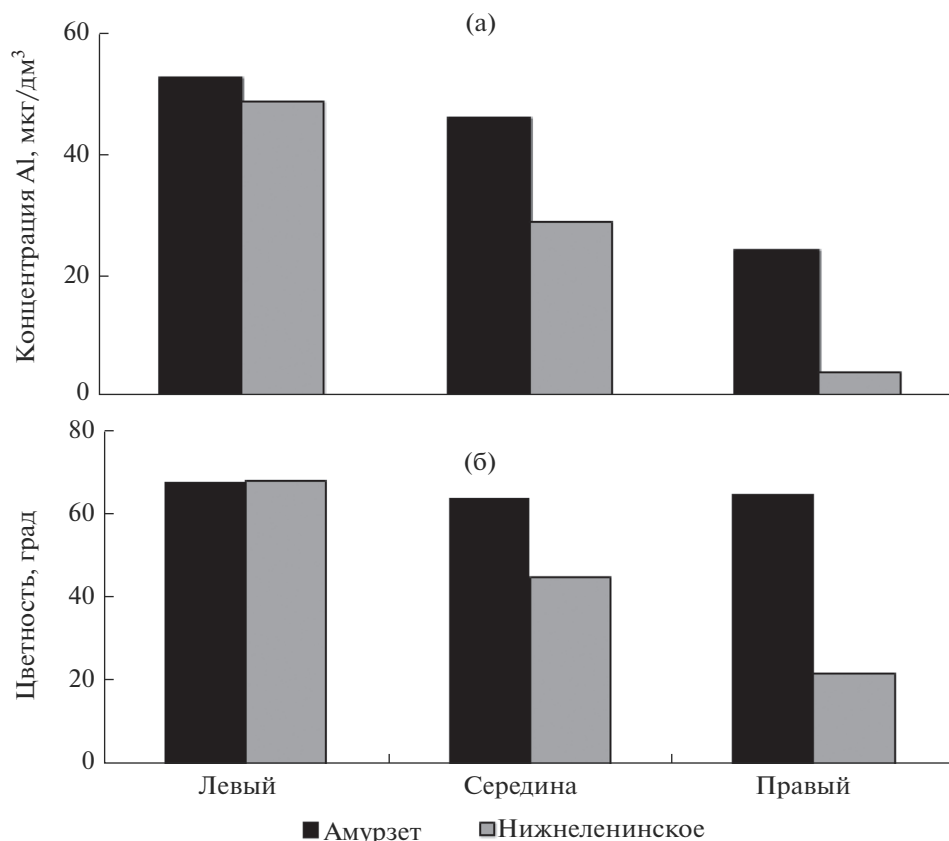


Рис. 3. Изменение содержания растворенных форм Al (а) и цветности воды (б) по ширине р. Амур у сел Амурзет и Нижнеленинское, 27.02.2013.

ния в августе–октябре 2013 г. и после наводнения зимой 2014 г. (рис. 5).

Миграционная способность Mn значительно ниже, чем у Fe. Главная форма миграции соединений Mn в поверхностных водах – взвеси, состав которых определяется в свою очередь, составом пород, дренируемых водами; а также коллоидные гидроксиды тяжелых металлов и сорбированные соединения Mn. Большое значение в миграции Mn в растворенной и коллоидной форме имеют ОВ и процессы комплексообразования Mn с неорганическими и органическими лигандами.

Миграция Mn в воде р. Амур также происходит преимущественно во взвешенной форме. Во время исследований в летний период 1982–1989 гг. она составляла >80% суммарного содержания. В растворенной форме содержание Mn в воде Амура соответствовало единицам микрограммов на литр при максимальных значениях ~20 мкг/дм³ [13].

В 2011–2017 гг. средние концентрации растворенных форм Mn в Амуре и притоках варьировали в пределах 4.9–45.5 мкг/дм³ в зимний период и 1.1–21.9 мкг/дм³ в период открытого русла. Пространственная дифференциация содержания Mn по длине реки представлена на рис. 6. Тенденция

увеличения растворенных форм Mn в подледной воде наблюдается вниз по продольному профилю Амура. Возрастание содержания растворенных форм Mn наиболее контрастно выражено на среднем Амуре ниже устья Сунгари (у с. Нижнеленинское в 8 раз и у г. Хабаровска в 4.4 раза) и в Усури (в 8.7 раз), где сказывается заметное загрязнение вод (особенно зимой). Значительное повышение (в 17.8 раз) концентраций Mn в подледной воде на нижнем Амуре связано с притоком вод с заболоченных территорий.

С повышением мутности воды и pH в теплый период концентрации Mn снижаются за счет уменьшения подвижности растворенных форм и преобладания процессов сорбции при увеличении pH.

Роль органической формы в миграции Mn, очевидно, невелика, о чем свидетельствует распределение содержания Mn и цветности воды по поперечному профилю Амура (рис. 7а, 7б).

Средние концентрации растворенных форм Cu в воде р. Амур, протоки Амурской и Усури варьировали в пределах от 0.8 мкг/дм³ на нижнем Амуре до 6.5 мкг/дм³ в протоке Амурской. Колебания среднего содержания Cu по продольному профилю основного русла Амура (за исключени-

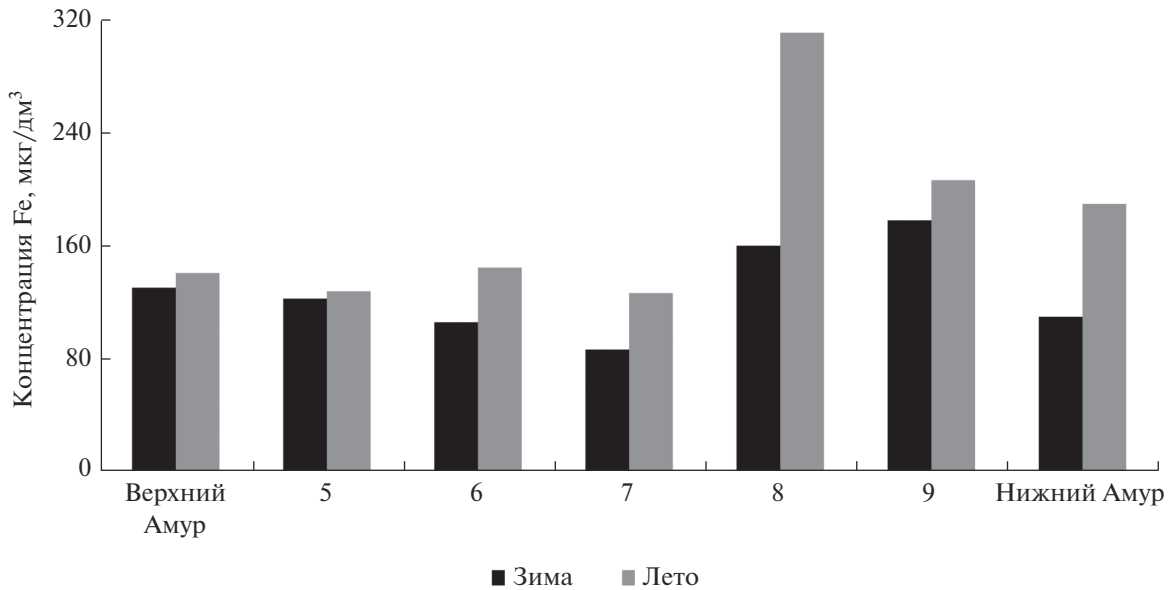


Рис. 4. Пространственная и сезонная динамика содержания растворенных форм Fe в бассейне р. Амур. Здесь и на рис. 6 цифры 5–9 соответствуют номерам станций на рис. 1.

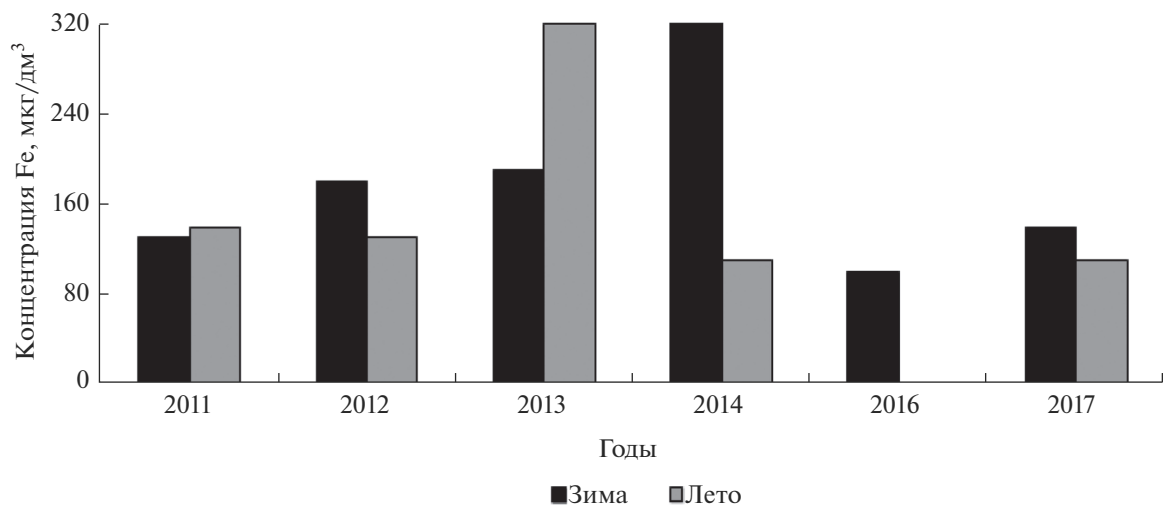


Рис. 5. Динамика среднегодовых концентраций растворенных форм Fe в воде р. Амур у г. Хабаровска.

ем нижнего течения) и Уссури, а также временные изменения в основном незначительные (табл. 1). Повышение концентраций в Амуре в зимний период в районе сел Амурзет, Нижнеленинского, г. Хабаровска и в Уссури, по-видимому, происходит за счет усиления влияния промышленного и бытового загрязнения в условиях снижения водности. Концентрация Cu в воде р. Ингоды (верхний Амур) в августе 2016 г. повысилась в 2 раза ниже г. Читы. При снижении антропогенной нагрузки на нижнем Амуре повышение содержания растворенных форм Cu происходит в период открытого русла за счет выноса

металлов, мобилизуемых из почвы и растительности заболоченных территорий (табл. 1).

Содержания Zn в растворенной фазе в воде Амура составляли десятки микрограммов на литр и были нестабильны. Средние концентрации менялись от значений <math>< 1.0</math> в зимний период на нижнем Амуре до 54.7 мкг/дм³ в протоке Амурской в октябре 2012 г. Незначительное повышение содержания Zn отмечается в воде Амура у Хабаровска, максимальные значения – в воде Уссури и протоке Амурской (табл. 1). Высокая средняя концентрация в Амурской протоке в период открытого русла, возможно, обусловлена неболь-

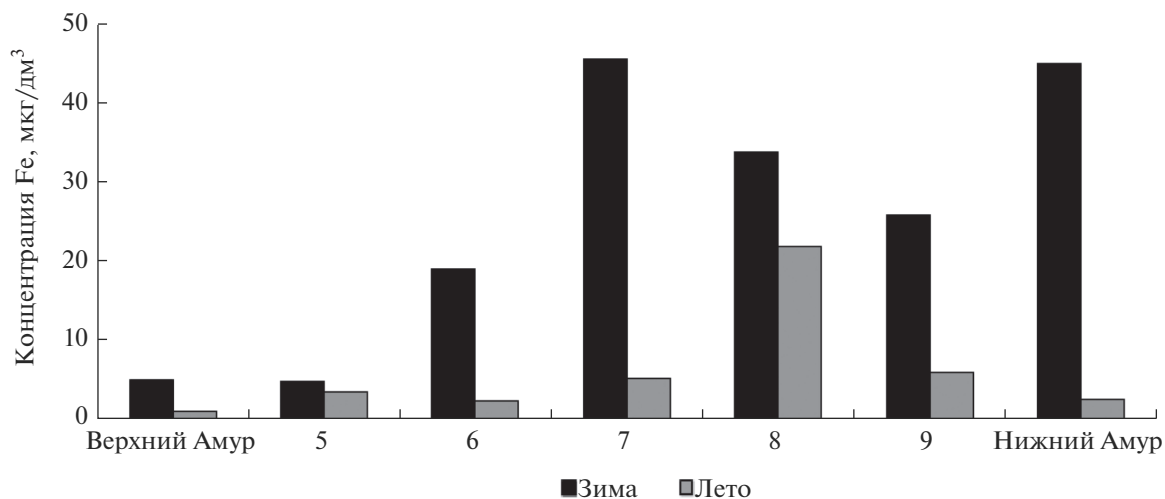


Рис. 6. Пространственная и сезонная динамика содержания растворенных форм Мп в бассейне р. Амур.

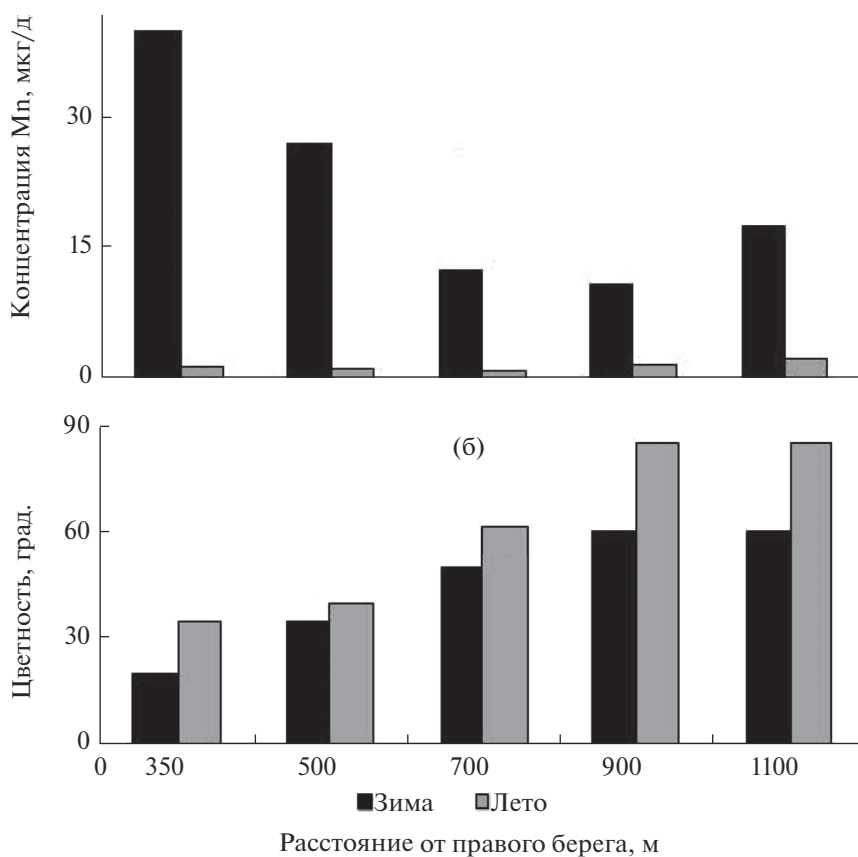


Рис. 7. Сезонные изменения содержания растворенных форм Мп (а) и цветности воды (б) по ширине р. Амур у г. Хабаровска.

шим количеством проб ($n = 3$). Закономерности временной динамики концентраций Zn не выявлено. В основном русле Амура (у сел Амурзет и Нижнеленинского и у г. Хабаровска) средние содержания были близкими, временные колебания

также были небольшие. Значительное повышение стока растворенных форм Zn наблюдалось во время исторического наводнения летом 2013 г. в воде Амура на всех станциях отбора и в Уссури. Максимальные концентрации достигали

93.3 мкг/дм³ у правого берега Амура у Хабаровска и 117 мкг/дм³ на фарватере Уссури. Росту концентраций Zn во время наводнения в условиях повышенной мутности, очевидно, способствовало усиление доли тонкодисперсного вещества в растворенной фракции за счет миграции в условно растворенной форме (фильтрат 0.45 мкм). Повышенное содержание сохранялось в воде и в последующую зиму 2014 г.

Для Pb, как и для Al, Fe и Mn, в большей степени характерно преобладание взвешенной формы миграции. По исследованиям воды Амура в 1983 и 1986 гг. в районе Хабаровска, содержания взвешенной формы Pb составляли единицы микрограммов на литр и лишь в отдельных случаях увеличивались до десятков микрограммов на литр, в вертикальных створах вариации концентраций были незначительные. В целом, отмечалось снижение содержания Pb во взвеси к устью Амура в соответствии со снижением мутности воды [13].

По результатам исследований авторов статьи, диапазон средних концентраций растворенных форм Pb в бассейне Амура (<0.01–0.57 мкг/дм³) находится в пределах средних величин для рек мира (1 мкг/дм³) [23]. Временная динамика миграции растворенных форм Pb выражается в значительном повышении стока в период открытого русла (табл. 1), при этом решающее влияние оказывают гидрологические условия. Максимальные за период наблюдения концентрации наблюдались во время половодья в мае: 1.51 мкг/дм³ в воде Уссури, 2.09 мкг/дм³ в воде Амура (Амурзет). В дождевые паводки содержание повышается, максимальные значения отмечались во время наводнения летом 2013 г.: 2.04 мкг/дм³ в воде Уссури на фарватере, 2.64 мкг/дм³ в воде Амура у Хабаровска. В условиях высокой водности повышенное содержание растворенных форм Pb наблюдается по всему поперечному профилю рек. На нижнем Амуре концентрации Pb снижаются. В зимнюю межень содержание растворенных форм Pb низкое. По продольному профилю повышение концентраций отмечается в воде Амура у Хабаровска, протоки Амурской, Уссури и Шилки у г. Сретенска (верхний Амур), что, очевидно, обусловлено усилением влияния промышленных и бытовых стоков в условиях снижения водности (табл. 1).

Ni в ряду тяжелых металлов характеризуется как металл со средними комплексобразующими свойствами и средней подвижностью, в отличие от Fe и Mn, обладающих высокой подвижностью, или Cu как слабо подвижного элемента.

Содержания растворенного Ni в воде составляли десятые доли микрограммов на литр (среднегодовые значения 0.32–0.89 мкг/дм³) на нижнем и верхнем Амуре. Повышенные (>1 мкг/дм³) концентрации отмечались на среднем Амуре у сел

Амурзет и Нижнеленинского и у г. Хабаровска, в протоке Амурской. Для временной динамики характерно повышение стока в период открытого русла, когда возрастают содержание ОВ и цветности воды (табл. 1). Считается, что гумусовые фульвокислоты (ГФК) образуют комплексы с Ni. Авторы [1] установили, что при pH 6.0–7.0 практически весь Ni²⁺ находится в составе фульватных комплексов. В водах Приамурья количество замкомплексованных форм Ni–ГФК составляло в среднем 50% валового Ni [6]. Во время исследований авторов настоящей статьи повышенные содержания Ni по поперечному профилю преобладали в левобережной части Амура с повышенным содержанием ОВ и цветностью воды от 60 до 107 градусов цветности. У левого берега и на фарватере Амура у с. Амурзет в мае 2016 г. концентрации достигали 5.06 и 2.75 мкг/дм³ соответственно, у левого берега Амура у с. Нижнеленинского в октябре 2012 г. – 2.39 мкг/дм³, в протоке Амурской – 2.80 мкг/дм³. У Хабаровска повышенное содержание растворенных форм Ni (до 2.80 мкг/дм³) наблюдалось в период наводнения летом 2013 г. Максимальная концентрация составила 4.51 мкг/дм³ у левого берега в декабре 2012 г.

Ва попадает в окружающую среду в основном из природных источников. Высвобождающийся при выветривании Ва малоподвижен, поскольку он легко осаждается в виде сульфатных и карбонатных солей. Будучи достаточно крупным катионом, он довольно хорошо сорбируется глинистыми частицами, гидроксидами Fe и Mn, что также снижает его подвижность в воде. По данным [23], среднее содержание растворенного Ва для рек мира составляет 20 мкг/дм³. В бассейне Амура средние значения (8.8–18.2 мкг/дм³) ниже, за исключением протоки Амурской (33.9 мкг/дм³). Временные колебания содержания незначительные, распределение по поперечному профилю достаточно равномерное, за исключением створа ниже Сунгари у с. Нижнеленинского, где у правого берега содержание всегда выше. Максимальные концентрации (59.0 мкг/дм³ в августе 2012 г. и 62.4 мкг/дм³ в феврале 2013 г.) превышали таковые у левого берега в 4.2 и 8.8 раз, что указывает на дополнительные, помимо природных, источники поступления Ва с водами Сунгари.

Концентрации As, Mo, V составляли в основном десятые доли микрограммов на литр с минимальными значениями в зимнюю межень и повышенными в период открытого русла. Максимальные концентрации отмечались в августе–октябре. Распределение содержания этих металлов по поперечному профилю на всех пунктах отбора проб было относительно равномерным, за исключением Амура у с. Нижнеленинского, где концентрации у правого берега были значительно выше (табл. 2). Ранее в работе [14] отмечалось повышенное содержание Mo (до 0.34 мкг/дм³) и As

Таблица 2. Распределение содержания As, Mo, V по ширине р. Амур у с. Нижнеленинского в 2014 г., мкг/дм³

Пункт отбора пробы/дата	As		Mo		V	
	28 февраля	22 сентября	28 февраля	22 сентября	28 февраля	22 сентября
Левобережная часть	0.31	0.44	0.10	0.20	0.10	0.12
Фарватер	0.46	0.49	0.25	0.33	0.18	0.23
Правобережная часть	0.60	0.96	0.49	0.52	0.25	0.43

до (1.8 мкг/дм³) в атмосферных осадках, переносимых с территории Китая.

Cd в поверхностные воды поступает в основном в результате выщелачивания из полиметаллических руд, выноса из почв и в результате хозяйственной деятельности. В поверхностных водах он мигрирует преимущественно в растворенном состоянии; при этом считается, что комплексообразование Cd с ГФК менее прочно по сравнению с комплексами других тяжелых металлов – Cu, Ni [7]. Средние содержания растворенного Cd в бассейне Амура в основном были на уровне сотых долей микрограммов на литр; выше (0.10 мкг/дм³) – в воде Уссури и протоки Амурской, Амура у с. Нижнеленинского в летний период. У Хабаровска на фоне невысоких средних значений в отдельные годы отмечались повышенные концентрации Cd как в подледной воде (максимальная – 0.68 мкг/дм³ у правого берега в январе 2011 г.), так и в период открытого русла (максимальная – 0.50 мкг/дм³ во время наводнения в 2013 г.). Эпизодическое повышение содержания Cd в правобережной части Амура у с. Нижнеленинского (до 2.35 мкг/дм³ в мае 2011 г. и до 10.1 мкг/дм³ в мае 2012 г.), повышенные концентрации у Хабаровска, очевидно, обусловлены поступлением Cd за счет хозяйственной деятельности.

Со в природных водах обнаруживается реже, чем Ni, что можно объяснить меньшей его миграционной способностью и низким содержанием в горных породах [12]. Будучи слабым водным мигрантом, Со легко переходит в осадки, адсорбируясь гидроокисями Mn, глинами и другими высокодисперсными минералами. Среднее содержание растворенного Со в бассейне Амура составляло сотые доли микрограммов на литр. Максимальные за период наблюдений концентрации – в пределах 0.10–0.21 мкг/дм³ отмечались в воде Амура у с. Нижнеленинского, в районе г. Хабаровска, в воде Уссури, Шилки у г. Сретенска (верхний Амур) чаще в зимний период. Повышение содержания в районе городов и населенных пунктов в зимний период происходит, очевидно, за счет антропогенных источников.

Сг в поверхностных водах переносится преимущественно во взвеси. Данные по содержанию его растворенных форм в литературных источни-

ках ограничены и противоречивы. В незагрязненных реках концентрации растворенного Сг обычно колеблются в пределах 1–2 мкг/дм³. Более высокие количества обнаружены в некоторых крупных реках, дренирующих промышленные районы. Во время настоящих исследований в бассейне Амура содержание Сг менялось в небольших пределах. Средние величины на верхнем Амуре и в зимний период на остальных гидрологических створах в основном были ниже предела обнаружения, в период открытого русла составляли сотые доли микрограммов на литр (табл. 1). Максимальные за период наблюдений концентрации отмечались чаще в августе, составляли десятые доли микрограммов на литр и по поперечному профилю распределялись относительно равномерно, за исключением Амура у с. Нижнеленинского. За счет поступления с загрязненными водами Сунгари концентрации Сг у правого берега и на фарватере были выше, чем у левого берега (максимальная концентрация – 0.69 мкг/дм³ в августе 2014 г. превышала в 1.7 раза).

Содержание Sb и Se в исследованных водотоках низкое, средние концентрации Sb составляли в основном сотые, Se – десятые доли микрограммов на литр. Небольшое сезонное повышение содержания происходит в летний период. Повышенные концентрации Sb (0.23 мкг/дм³) ранее отмечались в атмосферных осадках, переносимых с территории Китая [14]. Максимальные концентрации Se наблюдались в 2012 г.: в мае – в воде Амура у с. Нижнеленинского (у правого берега – 0.51 мкг/дм³), в октябре – у г. Хабаровска (0.76 мкг/дм³), в протоке Амурской (0.69 мкг/дм³), и в Шилке у г. Сретенска (0.52 мкг/дм³).

ВЫВОДЫ

Исследования, проведенные в 2011–2017 гг. в бассейне р. Амур, свидетельствуют о том, что концентрации растворенных форм металлов имеют значительные вариации на отдельных участках Амура, обусловленные природно-климатическими условиями и антропогенным воздействием в районе городов и населенных пунктов. Временная динамика содержания микроэлементов

тов определялась гидрологическим режимом. Повышенные концентрации в период открытого русла во всех случаях отмечались для Al, Fe, Pb, Ni. Для металлов, мигрирующих в речных водах главным образом во взвешенной форме (Al, Fe, Pb), рост содержания в половодье и паводки обусловлен повышением мутности воды и увеличением доли тонкодисперсного вещества в растворенной фракции за счет миграции в условно растворенной форме (фильтрат 0.45 мкм). Небольшое повышение характерно для As, V, Mo, Sb за счет атмосферного переноса с обширных аридных территорий Китая.

В зимнюю межень повышенные концентрации во всех случаях отмечались для Mn. Временное возрастание содержания растворенных форм Mn наиболее контрастно выражено на среднем Амуре ниже устья Сунгари и в большей степени — на нижнем Амуре и в Усури. Незначительные временные колебания характерны для содержания Ba, Cd, Co, Cr, Se.

Существенные различия среднего содержания микроэлементов по продольному профилю Амура обусловлены изменением ландшафтной структуры водосборов. Более низкие концентрации, независимо от гидрологического режима, характерны для водосборов верхнего и нижнего Амура.

Неоднородное распределение содержания растворенных форм металлов по поперечному профилю проявляется в большей степени на среднем Амуре ниже устья Сунгари у с. Нижнеленинского и у г. Хабаровска и обусловлено различиями химического состава и расхода воды основных притоков. Существенное влияние может оказывать трансграничный перенос загрязняющих веществ по Сунгари с территории Китая. Значительную роль на поступление Cu, Pb, Ni, в меньшей степени — Ba, Cd, Co, Cr оказывают антропогенные факторы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гончарова Т.О., Колосов И.В., Каплин В.Т. О формах нахождения металлов в поверхностных водах // Гидрохим. материалы. 1980. Т. 77. С. 16–26.
2. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 159 с.
3. Ким В.И. Характеристика стока наносов р. Амур // Тр. VII конф. “Динамика и термика рек, водохранилищ и прибрежной зоны морей”. М.: РУДН, 2009. С. 328–333.
4. Кулаков В.В., Кондратьева Л.М., Голубева Е.М. Геохимические и биогеохимические предпосылки повышенного содержания железа и марганца в воде р. Амур // Тихоокеанская геология. 2010. Т. 29. № 6. С. 66–76.
5. Левшина С.И. Растворенное и взвешенное органическое вещество вод Амура и Сунгари // Вод. ресурсы. 2008. Т. 35. № 6. С. 745–753.
6. Левшина С.И. Роль гумусовых кислот в миграции металлов в речных водах Приамурья // Вод. ресурсы. 2015. Т. 42. № 6. С. 635–646.
7. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 270 с.
8. Махинов А.Н., Ким В.И., Шестеркин В.П., Ширавва Т., Нагао С. Проект “Амур–Охотск”: результаты российско-японских исследований в нижнем течении реки Амур и Амурском лимане // Вестн. ДВО РАН. 2011. № 4. С. 3–13.
9. Многолетние данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши. Л.: Гидрометеиздат, 1986. Т. 1. Вып. 19. 412 с.
10. Мордовин А.М. Годовой и сезонный сток рек бассейна р. Амур. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 1996. 72 с.
11. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно-допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Приказ Минсельхоза РФ от 13 декабря 2016 г. № 552.
12. Посохов Е.В. Общая гидрогеохимия Л.: Недра, 1975. 207 с.
13. Чудаева В.А. Миграция химических элементов в водах Дальнего Востока // Владивосток: Дальнаука, 2002. 391 с.
14. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Юрченко С.Г. Особенности химического состава атмосферных осадков на юге Дальнего Востока // Вод. ресурсы. 2008. Т. 35. № 1. С. 60–71.
15. Чудаева В.А., Шестеркин В.П., Чудаев О.В. Микроэлементы в поверхностных водах бассейна р. Амур // Вод. ресурсы. 2011. Т. 38. № 5. С. 606–617.
16. Шестеркин В.П. Изменение химического состава вод в Хабаровском водном узле за столетие // Тихоокеанская геология. 2010. Т. 29. № 2. С. 112–118.
17. Шестеркин В.П. Сезонная и пространственная изменчивость химического состава вод верхнего Амура // Региональные проблемы. 2016. Т. 19. № 2. С. 35–42.
18. Шестеркин В.П., Сиротский С.Е., Шестеркина Н.М. Воздействие гидроэнергетического строительства на содержание и сток растворенных веществ в воде реки Бурья // Вод. хоз-во России. 2014. № 4. С. 72–83.
19. Шестеркин В.П., Таловская В.С., Шестеркина Н.М. Многолетняя динамика содержания и стока железа в воде среднего Амура в зимнюю межень // Тихоокеанская геология. 2013. Т. 32. № 6. С. 106–111.
20. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Многолетняя изменчивость стока нитратного и нитритного азота в р. Амур у Хабаровска // Вод. ресурсы. 2014. Т. 41. № 4. С. 412–418.
21. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Особенности качества воды р. Сунгари // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2009. № 1. С. 50–53.
22. Шестеркина Н.М., Шестеркин В.П. Многолетняя динамика ионного стока р. Амур в зимнюю межень у Хабаровска и тенденции его изменения // Вод. ресурсы. 2019. Т. 46. № 2. С. 225–231.
23. Hitchon B., Perkins E.N., Gunter W.D. Introduction to the Ground Water Geochemistry. Sherwood Park, Alberta: Geosci. Publ. Ltd., 1999. 310 p.