
КАЧЕСТВО И ОХРАНА ВОД,
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

УДК 551.48:556.54

МИГРАЦИЯ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В УСТЬЕ р. СЕРЕБРЯНКИ БАСЕЙНА ЯПОНСКОГО МОРЯ (СИХОТЭ-АЛИНСКИЙ ЗАПОВЕДНИК)¹

© 2014 г. А. В. Савенко*, О. С. Покровский**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119991 Москва, ГСП-1, Ленинские горы

E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

**Национальный исследовательский Томский государственный университет

634050 Томск, просп. Ленина, 36

Поступила в редакцию 02.08.2012 г.

Установлено консервативное поведение ионов основного солевого состава и растворенных форм ряда микроэлементов (F, B, Sr, Rb, Cs, V, As, Mo, U) в устье р. Серебрянки (Сихотэ-Алинский заповедник) в июле 2009 г. Распределение растворенного минерального фосфора даже в вегетационный период контролируется в основном химическими процессами (десорбцией с речных взвесей) при второстепенной роли биологического потребления. Поведение растворенного органического фосфора и кремния близко к консервативному. Для бария наблюдается интенсивное удаление из раствора, достигающее 46% его концентрации в речных водах, что может быть связано с сорбцией на взвешенном веществе материкового стока. Для иттрия и редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Dy, Ho) характерно резкое снижение концентраций растворенных форм на начальных стадиях проникновения речных вод в морскую среду, вызванное, предположительно, коагуляцией и флокуляцией органических и органо-минеральных коллоидов.

Ключевые слова: устьевые области рек, Сихотэ-Алинский заповедник, Японское море, растворенные вещества, консервативное и неконсервативное поведение.

DOI: 10.7868/S0321059614060182

Комплексные исследования устьев рек Приморского края, включающие изучение миграции растворенных и взвешенных веществ на геохимическом барьере река—море, проводятся с начала 1980-х гг. [1, 3, 5, 10, 11, 13–16]. Однако выявление общих для данного региона закономерностей трансформации химического состава материкового стока при взаимодействии с морской водой затруднено в силу двух причин: недостаточной представительности изученных объектов (устьевые области рек Раздольной, Туманной, Рудной, Зеркальной) и ограниченного числа анализируемых компонентов (ионы основного солевого состава, тяжелые металлы, биогенные элементы, показатели интенсивности продукционно-деструкционных процессов).

В настоящей работе представлены данные о распределении растворенных форм макро- и микроэлементов в зоне смешения с морской во-

дой стока р. Серебрянки (Санхобэ) — одной из трех наиболее протяженных рек восточного макросклона Сихотэ-Алиня, протекающей по территории Сихотэ-Алинского государственного биосферного заповедника.

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Серебрянка — река длиной 74 км, берет начало при слиянии трех ручьев у перевала Центрального Сихотэ-Алиня с отметкой 858 м. На первых 45 км своего течения имеет узкую долину, окаймленную высокими и крутыми склонами, которая после впадения крупного левого притока — р. Заболоченной расширяется, и река приобретает равнинный характер. Впадает в бух. Серебрянка Японского моря около пос. Терней. Площадь водосбора составляет 2240 км². Ширина русла реки увеличивается от 3–15 м в верховьях до 10–40 м в среднем течении и до 80–120 м в приустьевой части. Устье реки относится к простому приливному типу, правый берег скалистый, слева — песчаная отмель. Приливно-отливные явления оказывают домини-

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12–05–93105) в рамках Европейской ассоциированной лаборатории “Геохимия окружающей среды” (LEAGE).

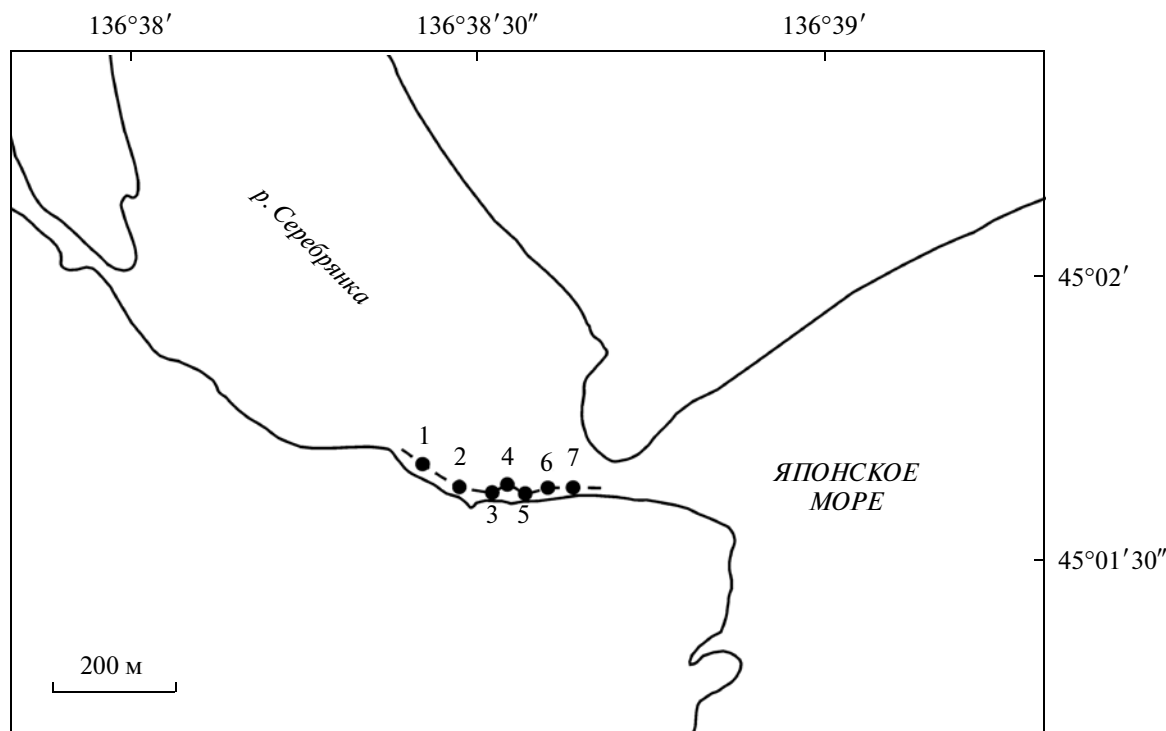


Рис. 1. Расположение станций (черные кружки, 1–7) отбора проб воды в устье р. Серебрянки.

нирующее влияние на режим устьевое участка, осолоненные воды проникают на расстояние ~500 м вверх по течению. Характерной чертой гидрологического режима р. Серебрянки являются значительные дождевые паводки в теплую часть года (с апреля по ноябрь) при слабо выраженном весеннем половодье и устойчивой зимней межени [2, 9].

Работы проводили 22 июля 2009 г. в фазу прилива на семи станциях, расположенных в пределах устьевое участка реки (рис. 1). Пробы воды отбирали из поверхностного горизонта вдоль правого скалистого берега пластиковой емкостью, сразу после чего выполняли их подготовку для гидрохимических исследований. Для анализа содержания макрокомпонентов и фтора пробы воды фильтровали 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 содержания микроэлементов пробы воды фильтровали через мембранный фильтр 0.45 мкм в полипропиленовые флаконы с предварительно внесенными туда аликвотами 5 N азотной кислоты марки ос.ч. (0.6 мл на 30 мл пробы).

При аналитических определениях использовали методы объемного титрования (Alk, Cl меркуримет-

рически), капиллярного электрофореза (SO_4), спектрофотометрии (P, Si)², ионометрии (F) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Na, K, Mg, Ca, B, Rb, Cs, Sr, Ba, V, As, Y, р.з.э., Mo, U). Относительная погрешность измерений не превышала $\pm 3\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований (табл. 1) показали, что для ионов основного солевого состава (Na, K, Mg, Ca, SO_4 , HCO_3) и растворенных форм ряда микроэлементов (F, B, Sr, Rb, Cs, V, As, Mo, U) в устье р. Серебрянки характерно консервативное поведение, о чем свидетельствует линейное увеличение их концентраций с ростом содержания хлоридов (рис. 2, 3), описываемое уравнениями связи

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

параметры которых приведены в табл. 2.

² Содержание растворенных форм минерального фосфора и кремния анализировали с добавлением соответственно молибдата аммония с аскорбиновой кислотой и молибдата аммония с солью Мора [8]. Концентрацию общего (минерального и органического) растворенного фосфора определяли по той же методике, что и минерального, но с предварительным окислением органического вещества персульфатом калия при кипячении в течение 1.5 ч.

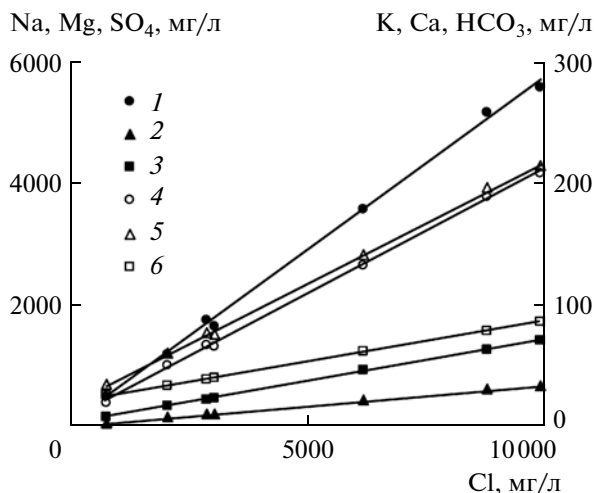


Рис. 2. Зависимости концентраций ионов основного солевого состава от содержания хлоридов в устье р. Серебрянки. 1 – Na, 2 – Mg, 3 – SO₄, 4 – K, 5 – Ca, 6 – HCO₃.

В эстуарии р. Раздольной в Амурском зал., по данным съемок, проведенных в июне 2000 г. и июле 2001 г., также установлено консервативное поведение натрия, магния и сульфатов, тогда как для щелочности и в меньшей степени для кальция наблюдаемые концентрации в диапазоне солёности 5–29‰ были ниже расчетных значений по уравнению консервативного смешения, что указывало на удаление этих компонентов из раствора [12].

Распределение растворенного минерального фосфора даже в вегетационный период контролируется в основном химическими процессами при второстепенной роли биологического потребления: при низких концентрациях в речной и морской водных массах (~8.4 мкг Р/л) в зоне смешения отмечалось дополнительное поступление фосфатов в раствор, достигающее максимальных значений (1.1 мкг Р/л, или 13%) при содержании хлоридов 4–5 г/л (рис. 4). Наиболее вероятной причиной локального повышения концентраций растворенного минерального фосфора в водах промежуточной солёности является десорбция с речных взвесей, подтверждением чему служит консервативное поведение растворенного органического фосфора, который, в отличие от фосфатов, не вовлекается в процессы сорбции–десорбции.

Концентрация растворенного кремния почти линейно снижалась с ростом содержания хлоридов с 5.4 до 2.3 мг/л (рис. 4). Незначительное удаление кремния из раствора в пределах зоны смешения (не более 3% концентрации в речной водной массе)

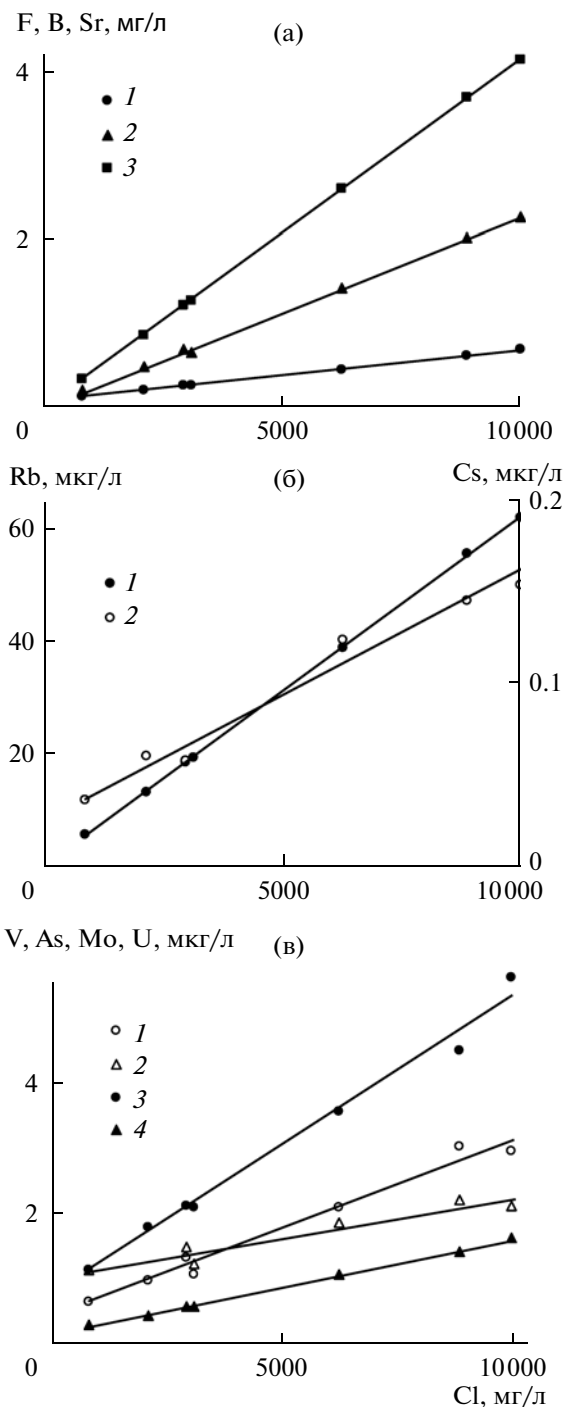


Рис. 3. Зависимости концентраций растворенных форм микроэлементов с консервативным поведением от содержания хлоридов в устье р. Серебрянки. а: 1 – F, 2 – B, 3 – Sr; б: 1 – Rb, 2 – Cs; в: 1 – V, 2 – As, 3 – Mo, 4 – U.

обусловлено, по-видимому, ассимиляцией водной биотой, в частности диатомовыми водорослями.

В отличие от устья р. Серебрянки, в эстуарии р. Раздольной в Амурском зал. потребление гид-

Таблица 1. Химический состав вод устьевой области р. Серебрянки бассейна Японского моря в июле 2009 г. (прочерк означает отсутствие данных)

Концентрации в растворе																												
№ станции	Расстояние от устьев-ного створа, м	мг/л												мкг/л														
		Cl	SO ₄	HCO ₃	Na	K	Mg	Ca	Sr	F	B	Si	P _{мин}	P _{орг}	Rb	Cs	Ba	V	As	Y	La	Ce	Pr	Nd	Dy	Ho	Mo	U
1	–313	780	152	25.6	483	20.0	57.3	34.3	0.33	0.128	0.21	5.43	8.36	0.51	5.56	0.036	12.0	0.56	1.05	0.999	0.661	0.584	0.136	0.536	0.118	0.022	1.06	0.21
2	–250	2068	334	33.9	1186	49.9	148	60.4	0.87	0.211	0.48	4.90	8.97	0.58	13.1	0.060	4.31	0.90	–	0.321	0.245	0.387	0.067	0.246	0.041	0.006	1.73	0.35
3	–200	2897	448	38.7	1749	67.7	212	77.5	1.22	0.256	0.70	4.59	9.19	1.67	18.3	0.057	7.13	1.24	1.42	0.224	0.158	0.169	0.048	0.153	0.035	0.001	2.04	0.50
4	–175	3061	476	40.6	1654	65.9	202	75.8	1.28	0.254	0.66	4.54	9.42	1.27	19.1	–	4.17	0.99	1.16	0.168	0.106	0.082	0.028	0.104	0.029	0.002	2.01	0.49
5	–145	6221	921	62.2	3598	133	432	143	2.61	0.454	1.43	3.50	9.35	3.34	38.7	0.123	4.87	2.03	1.78	0.174	0.081	0.072	0.034	0.086	–	–	3.51	0.99
6	–107	8814	1270	79.3	5210	190	615	197	3.71	0.617	2.04	2.65	8.36	4.09	55.3	0.145	6.86	2.96	2.13	0.182	0.117	0.103	0.026	0.072	0.007	0.001	4.44	1.35
7	–65	9946	1428	87.2	5602	210	682	216	4.17	0.699	2.28	2.31	8.44	5.58	61.6	0.153	6.20	2.89	2.05	0.169	0.125	0.124	0.039	0.135	0.007	0.001	5.57	1.54

робионтами играет ведущую роль в трансформации потоков биогенных элементов при смешении речных и морских вод. Об этом свидетельствует установленное летом 2001 и 2005 гг. неконсервативное поведение растворенных фосфатов, нитратов и силикатов, которые интенсивно извлекались из поверхностных вод на протяжении всего эстуария практически до нулевых концентраций в области высокой солености [6, 7].

Удаление растворенного бария в устье р. Серебрянки было довольно существенным и достигало 5.5 мкг/л (46% концентрации в речных водах) при содержании хлоридов 3.5 г/л (рис. 5), что могло происходить в результате сорбции на взвешенном веществе материкового стока, нередко наблюдаемой и в устьевых областях других рек мира [3, 4].

Для иттрия и редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Dy, Ho) характерно резкое снижение концентраций растворенных форм на начальных стадиях проникновения речных вод в морскую среду, достигающее максимальных величин при содержании хлоридов 2.5–3 г/л (рис. 6). Согласно обзору результатов экспериментов и натурных наблюдений, проведенному В.В. Гордеевым [4], ведущую роль в миграции этих элементов в зоне смешения речных и морских вод играет их извлечение из раствора в составе коллоидной фракции, образующейся в процессе коагуляции и флокуляции органических и органо-минеральных коллоидов.

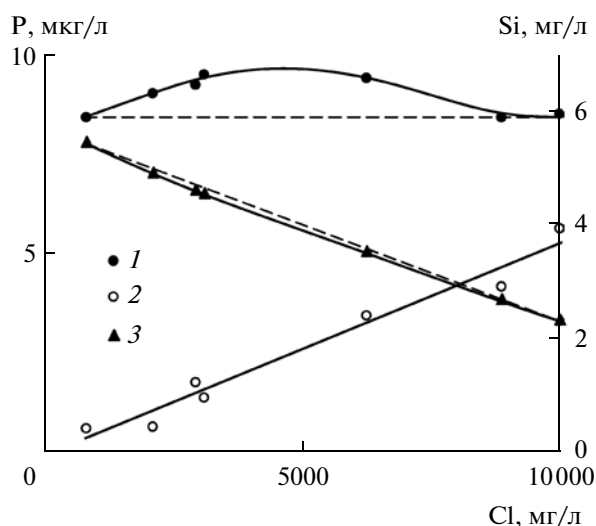


Рис. 4. Зависимости концентраций растворенных форм минерального (1), органического (2) фосфора и кремния (3) от содержания хлоридов в устье р. Серебрянки. Здесь и на рис. 5, 6 пунктиром обозначены расчетные линии консервативного смешения.

Таблица 2. Параметры зависимостей (1) для компонентов с консервативным поведением в устье р. Серебрянки

Компонент <i>i</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	Коэффициент корреляции <i>r</i>
Макрокомпоненты			
Na	15.1	0.574	0.999
K	5.3	0.0207	0.999
Mg	4.3	0.0686	0.999
Ca	18.0	0.0201	0.999
SO ₄	47.3	0.139	0.999
HCO ₃	19.9	6.76×10^{-3}	0.999
Микроэлементы			
F	0.076	6.18×10^{-5}	0.999
B	0.014	2.28×10^{-4}	0.999
Sr	0.002	4.20×10^{-4}	0.999
Rb	4.4×10^{-4}	6.17×10^{-6}	0.999
Cs	2.8×10^{-5}	1.32×10^{-8}	0.988
V	3.3×10^{-4}	2.74×10^{-7}	0.990
As	9.6×10^{-4}	1.21×10^{-7}	0.967
Mo	6.8×10^{-4}	4.62×10^{-7}	0.994
U	6.2×10^{-5}	1.48×10^{-7}	0.999

ВЫВОДЫ

По данным натурных наблюдений в устьевой области р. Серебрянки бассейна Японского моря, проведенных в июле 2009 г., установлено консервативное поведение ионов основного солевого состава (Na, K, Mg, Ca, SO₄, HCO₃) и растворенных форм ряда микроэлементов (F, B, Sr, Rb, Cs, V, As, Mo, U), а также близкое к консервативному

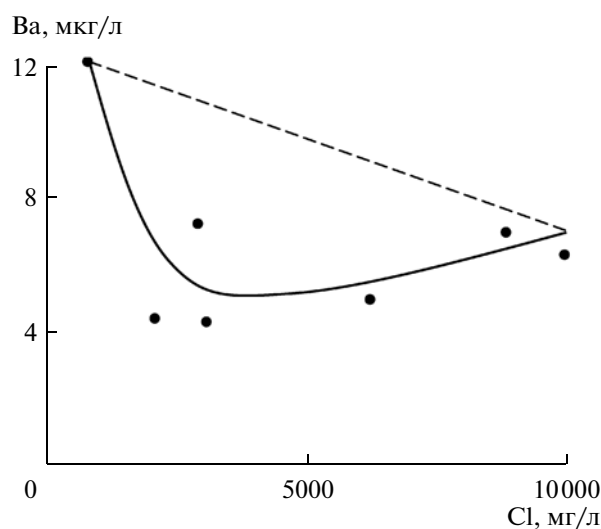


Рис. 5. Зависимость концентрации растворенного бария от содержания хлоридов в устье р. Серебрянки.

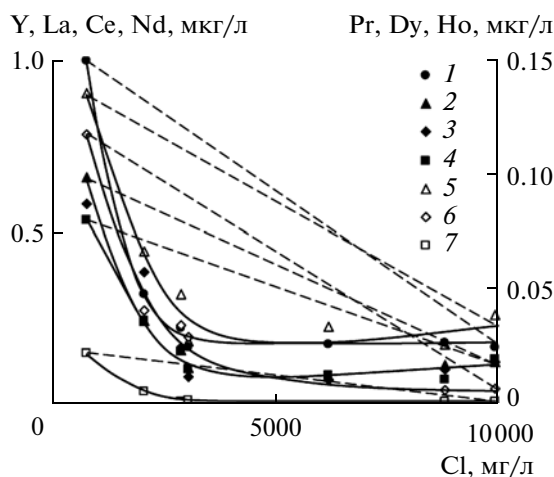


Рис. 6. Зависимости концентраций растворенных форм иттрия и редкоземельных элементов от содержания хлоридов в устье р. Серебрянки. 1 — Y, 2 — La, 3 — Ce, 4 — Nd, 5 — Pr, 6 — Dy, 7 — Ho.

поведение растворенного органического фосфора и кремния.

Распределение растворенных фосфатов и бария в зоне смешения речных и морских вод контролируется, по-видимому, сорбционно-десорбционными процессами: минеральный фосфор поступает в раствор в результате десорбции с речных взвесей, тогда как барий, напротив, интенсивно извлекается из раствора, что может быть связано с сорбцией на взвешенном веществе материкового стока.

Для иттрия и редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Dy, Ho) характерно резкое снижение концентраций растворенных форм на начальных стадиях проникновения речных вод в морскую среду, вызванное, предположительно, коагуляцией и флоккуляцией органических и органо-минеральных коллоидов.

Авторы выражают признательность О.И. Никитиной (МГУ им. М.В. Ломоносова) за отбор проб воды для химических анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аникиев В.В., Лобанов А.А., Стародубцев Е.Г., Шумилин Е.Н. Поведение тяжелых металлов при смешении речных и морских вод. Влияние планктона на миграцию металлов в морской части эстуария р. Раз-

дольная — Амурский залив // Геохимия. 1987. № 12. С. 1760—1766.

2. Волошина И.В. Сихотэ-Алинский заповедник // Изв. ДВО РАН. 1996. № 1. С. 79—85.
3. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 160 с.
4. Гордеев В.В. Геохимия системы река—море. М., 2012. 452 с.
5. Гордеев В.В., Чудаева В.А., Шулькин В.М. Поведение металлов в устьевых зонах двух малых рек Восточного Сихотэ-Алиня // Литология и полез. ископаемые. 1983. № 2. С. 99—109.
6. Звалинский В.И., Недашковский А.П., Сагалаев С.Г. и др. Биогенные элементы и первичная продукция в эстуарии реки Раздольной (Амурский залив Японского моря) // Биология моря. 2005. Т. 31. № 2. С. 107—116.
7. Звалинский В.И., Тищенко П.П., Тищенко П.Я. и др. Результаты съемки гидрохимических и продукционных параметров на акватории Амурского залива в период паводка реки Раздольной в августе 2005 года // Современное состояние и тенденции изменения природной среды залива Петра Великого Японского моря. М.: ГЕОС, 2008. С. 199—229.
8. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971. 375 с.
9. Смирнов Е.Н., Подушко М.В., Васильев Н.Г. Сихотэ-Алинский заповедник // Природа. 1981. № 3. С. 32—45.
10. Современное состояние и тенденции изменения природной среды залива Петра Великого Японского моря. М.: ГЕОС, 2008. 460 с.
11. Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием речного стока. Владивосток: Дальнаука, 2005. 261 с.
12. Тищенко П.Я., Звалинский В.И., Шевцова О.В. Гидрохимические исследования эстуария реки Раздольная — Амурский залив // Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием речного стока. Владивосток: Дальнаука, 2005. С. 53—88.
13. Чудаева В.А. Миграция химических элементов в водах Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2002. 392 с.
14. Шулькин В.М. Металлы в экосистемах морских мелководий. Владивосток: Дальнаука, 2004. 279 с.
15. Шулькин В.М. Тяжелые металлы в речных и прибрежно-морских экосистемах // Дис. ... докт. геогр. наук. Владивосток: ТИГ ДВО РАН, 2007. 289 с.
16. Экологическое состояние и биота юго-западной части залива Петра Великого и устья реки Туманной. Т. 1. Владивосток: Дальнаука, 2001. 201 с.