

**ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД
ОЗЕР ВАСЬКОВСКОЕ И ГОЛУБИЧНОЕ (ВОСТОЧНЫЙ СИХОТЭ-АЛИНЬ)
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВОДНОГО РЕЖИМА**

Е.В. Лысенко, Е.Н. Чернова

*Тихоокеанский Институт Географии ДВО РАН, ул. Радио, 7,
Владивосток, 690041, Россия. E-mail: lysenko_tig@mail.ru*

Изучены макро- и микроэлементный состав воды озер Васьковское и Голубичное восточного Сихотэ-Алиня летом 2011–2013 гг. Показано, что между водным режимом года и концентрацией главных ионов наблюдается слабая зависимость, концентрации растворенных Zn, Cd, Cu и Ni увеличиваются в период после паводка, Fe и Mn – не изменяются. Содержание растворенного Pb имело тенденцию к уменьшению с увеличением количества выпавших осадков.

**WATER CHEMISTRY CHANGES IN VASKOVSKOYE AND GOLUBICHNOE LAKES
(WESTERN SIKHOTE-ALIN) DEPENDING ON WATER REGIME**

E.V. Lysenko, E.N. Chernova

*Pacific Geographical Institute, FEB RAS, 7 Radio Str., Vladivostok, 690041, Russia.
E-mail: lysenko_tig@mail.ru*

Macro- and microelements concentrations of Vaskovskoye and Golubichnoe lakes were studied in summers 2011–2013. There are a small dependence between annual water regime and gross composition: concentrations of dissolved Zn, Cd, Cu and Ni increase after the flood, while those of Fe and Mn do not change. Dissolved Pb has downtrend with increase of atmospheric precipitation amount.

Прибрежные озера представляют собой уникальный объект взаимодействия морской среды и наземных ландшафтов. Озера Васьковское и Голубичное – пресные, расположенные в Дальнегорском (Васьковское) и Тернейском (Голубичное) районах, с минерализацией 0,01–0,04 г/л (Лысенко, 2011). В связи с расположением вблизи моря озера подвергаются влиянию морских аэрозолей, в значительной мере изменяющих химический состав вод. Озеро Васьковское является фоновым для Дальнегорского района и используется для питьевого водоснабжения пос. Рудная Пристань. На протяжении XX столетия озеро подвергалось антропогенному воздействию со стороны расположенного в поселке свинцовоплавильного завода: биота и донные отложения озера показали достаточно высокий уровень загрязнения свинцом, цинком и кадмием (Богатов, Богатова, 2009; Лысенко, Чернова, 2012; 2013). С 2009 г. выплавка свинца не производится. Оз. Голубичное расположено на территории Сихотэ-Алинского государственного биосферного заповедника (САБЗ), бессточное, водосбор заболочен, является фоновым как для Тернейского района, так и для восточного Сихотэ-Алиня в целом.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Пробы воды отбирали из поверхностного горизонта, с берега, либо с резиновой лодки, во второй половине июля 2011–2012 гг. и в первой половине августа 2013 г. В 2013 г. из-за катастрофического количества осадков (15.06–15.07.2012 – 230 мм, 15.07–01.08.2013 – 532 мм), вызвавшего паводок, подтопление и разрушение дорог на северо-востоке Приморского края, отобрать пробы в это время не удалось.

Сразу после отбора воду фильтровали от частиц взвеси с помощью ручного вакуумного насоса SM 16673 через полимерный мембранный фильтр (Durgore) 0,45 мкм. Величина pH и щелочность (HCO_3^-) определялись в нефитрированных пробах по стандартной методике на pH-метре CG843P, Schott. Фильтраты хранили в холодильнике в пластиковой посуде с добавлением HNO_3 до pH 1–2 – для определения металлов и без подкисления – для определения главных ионов и растворенного органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$). В лаборатории геохимии ТИГ ДВО РАН выполняли анализ на содержание анионов SO_4^{2-} , Cl^- на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-10AVP, катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ на атомно-абсорбционном спектрофотометре (ААС) Shimadzu 6800. Микроэлементы концентрировали в 100 раз жидкостной экстракцией в системе диэтилдитиокарбаминат- Na – хлороформ (Chelation/Solvent..., 1975), определяли на ААС Shimadzu 6800 в пламенном и беспламенном (Cd , Pb) вариантах. Степень извлечения растворенных ионных форм металлов после концентрирования неоднократно проверялась экспериментальным путем методом «введено–найдено» и составляла 85–95%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

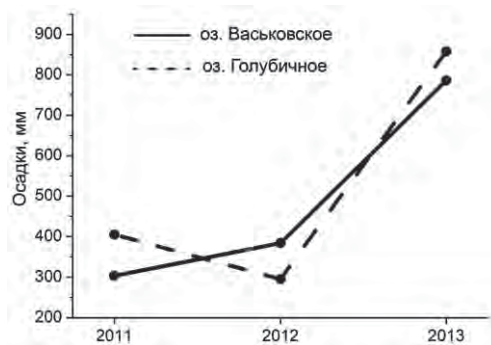


Рис. 1. Количество осадков, выпавших за период февраль–июль 2011–2013 гг. в районе исследованных озер.

Количество осадков в 2011, 2012 и 2013 гг. с февраля по июль включительно составляло 303, 384, 786 мм в Дальнегорском районе и 405, 295 и 858 мм в Тернейском районе, соответственно (рис. 1), согласно данным метеостанций в пос. Рудная Пристань (Дальнегорский район) и пос. Терней (Тернейский район) (www.rp5.ru). Таким образом, в Дальнегорском районе наблюдалось увеличение количества осадков в течение трех лет наблюдения с 2011 до 2013 гг., а в Тернейском районе минимальное количество осадков соответствовало 2012 году, максимальное – 2013 году.

Изучение гидрохимических особенностей малых озер восточного макросклона Сихотэ-Алиня Васьковское и Голубичное в летний период, в годы с разным водным режимом, показало следующие закономерности.

Величина pH, содержание Ca^{2+} и растворенного Pb имели тенденцию к уменьшению с увеличением количества выпавших осадков за теплое время года. Ранее было показано, что увеличение числа выходов циклонов юго-западных и южных направлений привело к усилению трансграничного переноса загрязняющих веществ на территорию юга Приморского края с 1997 по 2009 гг., что сказалось на химическом составе осадков, увеличении их кислотности и потока атмосферных выпадений серы и азота (Муха, Кондратьев, 2013). Таким образом, чем выше количество выпавших кислых атмосферных осадков, тем ниже была величина водородного показателя воды исследованных озер. Что касается кальция, его низкие концентрации в воде в целом связаны с обедненностью исходного литогенного субстрата и почв этим элементом (Елпатьевский, 1993), которые становятся еще ниже в связи с увеличением вклада маломинерализованных атмосферных осадков.

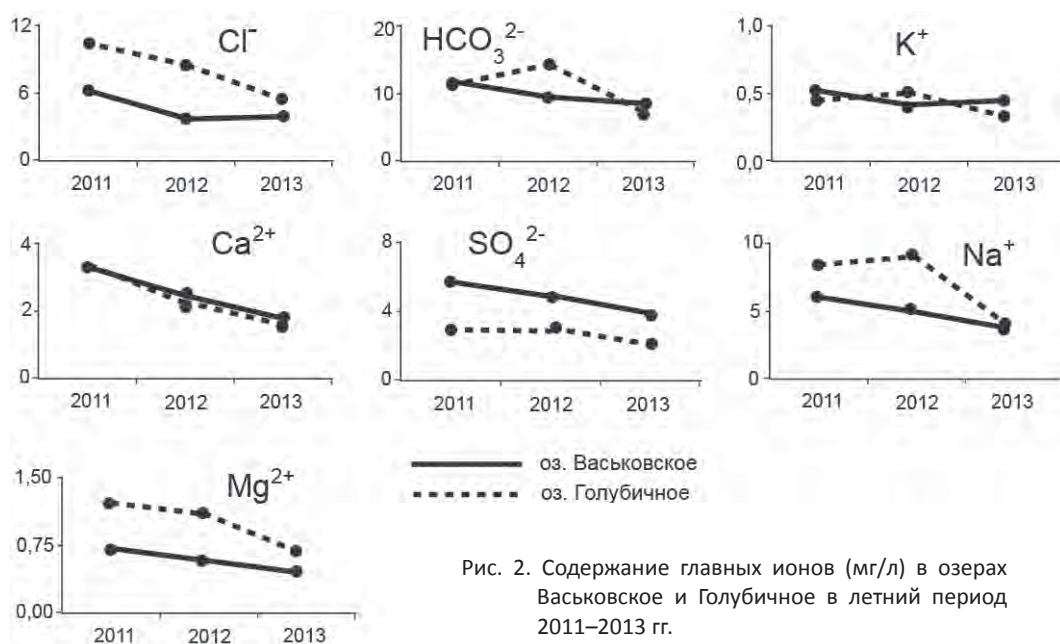


Рис. 2. Содержание главных ионов (мг/л) в озерах Васьковское и Голубичное в летний период 2011–2013 гг.

Содержание главных ионов в исследованных озерах оставалось сопоставимым все три года исследования (рис. 2), колебания концентраций – не более чем в два раза. Избыток натрия, хлоридов, сульфатов, присутствующих в изученных пресных озерах в повышенных концентрациях благодаря морским аэрозолям, снижаются в паводок, за счет их разбавления атмосферными осадками и выноса с акватории озер.

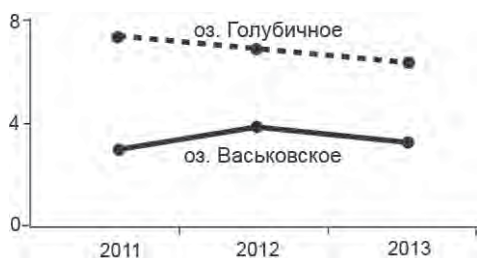


Рис. 3. Содержание растворенного органического углерода, мг/л, в озерах Васьковское и Голубичное в летний период 2011–2013 гг.

Содержание углерода растворенного органического вещества (РОВ) в воде исследованных озер от количества выпавших осадков практически не зависело (рис. 3), что свидетельствует о поступлении аллохтонного органического вещества как с заболоченных, так и незаболоченных водосборов независимо от водного режима. В оз. Голубичное содержание углерода РОВ было выше, чем в оз. Васьковское, что связано с высоким вкладом болот в водосбор данного водного объекта: 60,2% в сравнении с 3,4% для оз. Васьковское (Луценко и др., 2012).

Микроэлементы в межгодовом аспекте, связанном с водностью озер, можно условно разделить на три группы динамика концентраций которых различна.

Первая группа. Концентрации растворенных форм Zn, Ni, Cu и Cd в пробах озер Васьковское и Голубичное с изменчивостью основного солевого состава не были связаны. В июле 2011–2012 гг. концентрации этих элементов в исследованных озерах были сопоставимы. Летом же 2013 г. произошло увеличение содержания Zn и Ni, вероятно, в связи со снижением водородного показателя в озерах за счет выпадения над территорией Приморского края кислых атмосферных осадков (Муха, Кондратьев, 2013) и перевода части взвешенных форм металлов в растворенные. Аналогично выглядела динамика Cu и Cd в оз. Васьковское, в то время как в оз. Голубичное наблюдается снижение концентраций этих элементов. Поскольку в оз. Васьковское концентрации растворенных и взвешенных Cu и Cd изначально были выше, чем в оз. Голубичное, подкисление среды привело к росту



Рис. 4. Содержание растворенного цинка, кадмия, меди и никеля (мкг/л) в водах озер восточного Сихотэ-Алиня в летний период 2011–2013 гг.

растворимости части взвешенных металлов, в результате чего их концентрация в растворенной форме выросла. В оз. Голубичное эти элементы были в более низких концентрациях в растворе (рис. 4) и во взвеси, поэтому, благодаря поступлению атмосферных мало-минерализованных осадков, концентрация металлов в воде после паводка уменьшилась.

Вторая группа. Концентрации Fe и Mn в оз. Васьковское практически не изменились за три года исследования, несмотря на существенный прирост количества атмосферных осадков в 2013 г. В оз. Голубичное в 2012 и 2013 гг. концентрации этих элементов также были постоянными, хотя в 2011 г. содержание Fe и Mn было существенно выше (рис. 5).

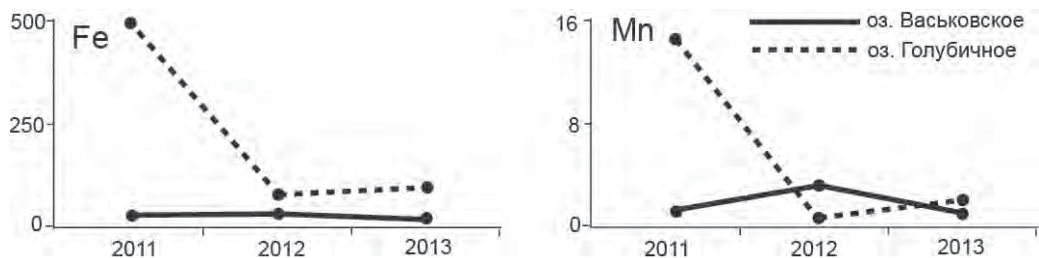


Рис. 5. Содержание растворенного железа и марганца в водах озер восточного Сихотэ-Алиня (мкг/л) в летний период 2011–2013 гг.

Летом 2011 г. количество осадков на водосборе оз. Голубичное было в 1,5 раза выше, чем в 2012 г., что, очевидно, способствовало поступлению растворенных форм Fe и Mn с водосборной площади. Повышение концентрации Fe до 500 мкг/л обусловлено комплексобразованием с РОВ на заболоченном водосборе и стабильностью образованных комплексов в озерных водах. Повышение концентрации Mn связано с восстановительными условиями на заболоченных водосборах, при которых этот элемент переходит в растворимые формы (Перельман, 1975). Для подтверждения данных 2011 г. требуются дальнейшие исследования.

Третья группа. Концентрация Pb имела тенденцию к снижению при увеличении водного стока, снижении pH и содержания кальция: для оз. Васьковское максимальные концентрации наблюдались в 2011 г., снизились в 2012 г., в 2013 г. остались сопоставимы с предыдущим годом (рис. 6). Для оз. Голубичное наблюдается общая тенденция к понижению до нуля в 2013 г., за счет разбавления вод озе-

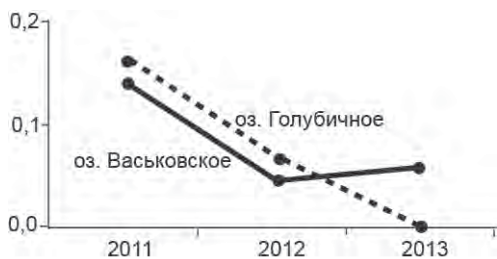


Рис. 6. Содержание растворенного свинца в исследованных озерах (мкг/л) в летний период 2011–2013 гг.

ра атмосферными осадками. В оз. Васьковское концентрации Pb повысились, вероятно, в связи с вымыванием металла из почв в паводок в растворенной и взвешенной формах, выносом в озеро и в связи с уменьшением величины водородного показателя и растворением части взвешенных форм.

В.М. Шулькин с коллегами установили нелинейные связи между расходом воды и минерализацией в реках Приморья: в первой половине паводка минерализация увеличивается за счет выноса с водосбора накопленных солей и загрязняющих веществ, а во второй половине минерализация снижается, за счет низкой минерализации атмосферных осадков, вносящих большой вклад в химический состав речных вод (Шулькин и др., 2009). Сравнение полученных нами послепаводковых концентраций с данными предыдущих лет подтверждает аналогичные результаты по малым озерам восточного Сихотэ-Алиня. В 2013 г. отбор проб проводился после половодья, т.е. когда уже произошел смыв слабо закрепленных на водосборе металлов и вынос их с акваторий озер, что стабилизировало концентрации металлов (оз. Голубичное) на уровне предыдущих лет, когда отбор проводился в межень. Повышенные концентрации Zn и Ni в этом озере после паводка 2013 г. требуют дальнейших исследований. Возможно, они отражают наличие многочисленных полиметаллических рудопроявлений в пределах центральной части восточного Сихотэ-Алиня (Радкевич и др., 1962), которые становятся дополнительным источником металлов для вод в период особо мощных паводков.

В реках Приморья увеличение концентрации растворенных форм металлов сопровождается возрастанием содержания растворенного $C_{орг}$ (Шулькин и др., 2009), в то время как в озерах восточного Сихотэ-Алиня такой связи не наблюдается, вероятно, в связи с тем, что в исследованные нами озера не сбрасываются сточные воды с избытком органического вещества, все органическое вещество данных водных объектов – естественного происхождения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существует слабая зависимость между водным режимом и макросоставом, между водным режимом и количеством углерода РОВ исследованных озер зависимости не обнаружено.

Величина pH, содержание Ca^{2+} и растворенного Pb имели тенденцию к уменьшению с увеличением количества выпавших за теплое время года осадков. Низкие концентрации кальция в воде, связанные с обедненностью исходного литогенного субстрата и почв этим элементом, снижаются в связи с увеличением вклада маломинерализованных атмосферных осадков.

Увеличение количества атмосферных осадков оказывает влияние на концентрации растворенных Zn, Cd, Cu и Ni в озерных водах – их концентрации увеличиваются за счет снижения pH и перевода части нерастворимых форм металлов в растворимые.

В исследованные фазы водного режима не обнаружено связи между концентрациями Fe и Mn и количеством атмосферных осадков.

ЛИТЕРАТУРА

- Богатов В.В., Богатова Л.В. 2009.** Аккумуляция тяжелых металлов пресноводными гидробионтами в горнорудном районе юга Дальнего Востока России // Экология. № 3. С. 202–208.
- Елпатьевский П.В. 1993.** Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных геосистемах. М.: Наука. 253 с.
- Луценко Т.Н., Лысенко Е.В., Чернова Е.Н. 2012.** Растворенное органическое вещество в озерах лагунного типа (северо-восток Приморья, Россия) // Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах: матер. V Всеросс.

симпозиума с международным участием, Петрозаводск, 10–14 сентября 2012 г. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. С. 338–342.

Лысенко Е.В. 2011. Макрокомпонентный состав вод ряда озер восточного Сихотэ-Алиня // Территориальные исследования: цели, результаты и перспективы: тез. VI региональной школы-семинара молодых ученых, аспирантов и студентов. Биробиджан, 25–27 октября 2011 г. Биробиджан: ИКАРП ДВО РАН–ГОУВПО «ДВГСГА». С. 31–33.

Лысенко Е.В., Чернова Е.Н. 2012. Особенности распределения тяжелых металлов в воде и гидробионтах из водных экосистем северо-восточного Сихотэ-Алиня – озер Васьковское и Голубичное (Приморский край) с разной степенью антропогенной нагрузки // VII международная научно-практ. конф. «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде», г. Семей, 4–8 октября 2012 г. С. 312–214.

Лысенко Е.В., Чернова Е.Н. 2013. Тяжелые металлы в высших водных растениях малых озер северо-восточного Сихотэ-Алиня с различным уровнем антропогенного воздействия и минерализации // Биогеохимия и биохимия микроэлементов в условиях техногенеза биосферы: матер. VIII биогеохимической школы, посвященной 150-летию со дня рождения акад. В.И. Вернадского. Гродненский государственный университет, 11–14 сентября 2013 г. М.: ГЕОХИ РАН. С. 495–498.

Муха Д.Э., Кондратьев И.И. 2013. Влияние трансграничного переноса на химический состав атмосферных осадков, принесенных циклонами Восточной Азии на юг Приморского края // Там же. С. 82–85.

Перельман А.И. 1975. Геохимия ландшафта. М.: Высш. Школа. 341 с.

Радкевич Е.А., Томсон И.Н., Лобанова Г.М. 1962. Геология и металлогения типовых рудных районов Приморья. М.: Изд-во АН СССР. 130 с.

Шулькин В.М., Богданова Н.Н., Перепелятников Л.В. 2009. Пространственно-временная изменчивость химического состава речных вод юга Дальнего Востока РФ // Водные ресурсы. № 4. С. 428–439.

Chelation / Solvent Extraction System for the determination of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn in natural waters. 1975. Applied Geochemistry Research Group. Technical Communication. L. Imperial College of Science and Technology. V. 62. P. 1–24.

www.rp5.ru. Расписание погоды. Электронный ресурс.