

СЕЗОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА В Р. АМУР ПРИ РАЗЛИЧНОМ  
ГИДРОЛОГИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Л.М. Кондратьева<sup>1</sup>, Е.М. Голубева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, ул. Ким Ю Чена 65, г. Хабаровск, 68000

<sup>2</sup>ФГБУН Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, ул. Ким Ю Чена 65, г. Хабаровск, 680000; e-mail: evg8302@yandex.ru

Поступила в редакцию 21 августа 2014 г.

В статье рассматривается сезонная динамика концентраций марганца по поперечному профилю р. Амур на участке от г. Благовещенск до зоны влияния стока р. Сунгари (КНР) в течение 2012 и 2013 гг., отличающихся уровнем водности. Обсуждается роль взвешенных веществ и трудноминерализуемых органических соединений в миграции марганца в период экстремального паводка летом 2013 г.; анализируются корреляционные связи между расходами воды, количеством взвесей, содержанием марганца и органических веществ.

**Ключевые слова:** марганец, паводок, р. Амур.

ВВЕДЕНИЕ

Марганец является одним из основных элементов, который присутствует в поверхностных водах в повышенных концентрациях [37]. Его относят к эссенциальным (биофильным) элементам, участвующим в важнейших биогеохимических процессах. Однако при его высоком содержании в окружающей среде он оказывает токсическое воздействие на организмы [24].

Территория Приамурья входит в провинцию железосодержащих, марганецсодержащих и кремнийсодержащих пресных подземных вод с низкими концентрациями фтора. На территории бассейна р. Амур существуют геологические источники поступления Fe и Mn в поверхностные воды, к ним относятся месторождения и многочисленные проявления железных и марганцевых руд, которые связаны с некоторыми типами осадочных и вулканогенно-осадочных формаций [2–4, 14]. В результате разгрузки подземных вод происходит переход ионов марганца из грунтовых вод в донные отложения, а затем в придонные слои воды р. Амур [15, 17, 27].

В природных водах марганец чаще всего находится в форме  $Mn^{2+}$  (растворенная часть) и  $Mn^{4+}$  (в основном, во взвеси). В растворенном состоянии  $Mn^{3+}$  устойчив только в сильноокислой среде в присутствии значительных количеств комплексообразователей –

пирофосфата сульфата, оксалата и др. Известно, что  $Mn^{2+}$  может существовать в миллимолярных концентрациях в природных водах, даже в присутствии кислорода [35, 39]. Соединения  $Mn^{5+}$  устойчивы только в сильнощелочной среде, что не характерно для речных вод. Считается, что основная форма миграции марганца в реках – взвеси, которые могут быть представлены отчасти обломочным материалом, а также коллоидными гидроокисями. Миграция марганца в составе взвесей обусловлена его высокой гидролизуемостью в условиях повышенного окислительно-восстановительного потенциала речных вод [1]. Форма нахождения ионов этого элемента в водных экосистемах зависит от содержания органических веществ (ОВ), присутствия нерастворенных форм  $Fe^{3+}$ , активности  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  редуцирующих микроорганизмов [16, 26].

Основные особенности круговорота марганца в водоемах заключаются в том, что его соединения могут поступать с водосборной площади в водоем, где они окисляются и осаждаются на дно. Затем в результате биогеохимических процессов переходят в восстановленную растворимую форму и могут снова диффундировать в водную массу, что приводит к вторичному загрязнению водных экосистем этим элементом [5, 35].

Известно, что на подвижность элементов влияют кислотно-основные свойства природных вод и

окислительно-восстановительный потенциал самих элементов. В сильноокислых средах многие металлы легко отдают электроны и вступают в соединения с окислителями. Марганец, обладая положительным окислительно-восстановительным потенциалом, с трудом вступает в соединения [30]. Миграция марганца в поверхностных водах может осуществляться в результате физико-химических процессов и при участии различных групп марганцевосстанавливающих/окисляющих микроорганизмов, а также наличии органических веществ [36, 38, 40]. Причем скорость биогенных процессов окисления этого элемента во много раз превышает его химическое окисление [33].

В последние годы природоохранные службы причисляют марганец к критическим показателям загрязнения р. Амур, присутствие которых необходимо контролировать (табл. 1).

Предельно допустимые концентрации этого элемента в нормативных документах разных стран сильно различаются. Так в России, согласно СанПин 2.1.4.1074-01, предельно допустимая концентрация (ПДК) марганца составляет 0.1 мг/л, по нормам Всемирной Организации Здравоохранения она не должна превышать 0.5 мг/л, а в некоторых европейских странах и США составляет 0.05 мг/л. Для водных объектов рыбохозяйственного использования ПДК растворенного  $Mn^{2+}$  составляет 0.01 мг/л.

Специфика и интенсивность поступления ионов марганца в поверхностные воды р. Амур обусловлены множеством факторов: гидрогеологическими особенностями территории водосбора, антропогенным преобразованием ландшафтов и аэрогенным переносом [7, 12, 13, 25]. Существует целый ряд природных предпосылок высокого содержания марганца в поверхностных водах Приамурья, которые связаны с его

способностью взаимодействовать с органическими веществами.

Многие биогеохимические процессы зависят от доступности органических веществ, обусловленной их генезисом (природные или антропогенные). Скорость преобразования различных форм ОВ (автохтонных и аллохтонных) зависит от физико-химических факторов и от активности бактерий – деструкторов [11]. Важная роль в миграции марганца принадлежит гуминовым кислотам [21], содержание которых в природных водах связано с ландшафтными особенностями Среднеамурской низменности, наличием на территории водосбора р. Амур заболоченных участков, пойменных расширений и особенностями почвообразования [20, 23]. Это определяет высокий уровень гумификации отдельных притоков, например, р. Тунгуски, и припойменных озер на Нижнем Амуре.

На экологическое состояние р. Амур оказывают влияние водохранилища, созданные на двух крупных левобережных притоках (реки Зея и Бурей). После зарегулирования р. Зеи произошло существенное перераспределение стока в течение года, оказавшее влияние на водный режим р. Амур на всем протяжении вплоть до устья [10]. Изменился химический состав вод р. Зеи, увеличилось количество биогенных веществ и фенольных соединений в результате затопления заболоченных и лесных пространств Верхнезейской равнины. Отмечено, что на участках с замедленным водообменом в придонных слоях стали формироваться сероводородные зоны [22].

Еще одним объектом, влияющим на качество воды р. Амур, является Бурейское водохранилище, эксплуатируемое с 2003 г. В связи с затоплением болотных массивов и значительных территорий с раз-

Таблица 1. Результаты комплексной оценки качества воды в р. Амур в 2012 и 2013 гг. [6].

Створ	Класс качества воды (среднее за год)		Критические показатели загрязнения	Основные загрязняющие вещества (превышение нормы)
	2012	2013		
р. Аргунь, п. Молоканка	5	4В	Fe, <b>Mn</b> , Hg гексахлоран (альфа-ГХЦГ), НП	Органические вещества по ХПК, БПК <sub>5</sub> , ПО, НП, ВВ, фенолы, Cu, <b>Mn</b> , Fe
р. Амур, г. Благовещенск	3А	3А	<b>Mn</b>	ХПК, Fe, Zn, Pb, Cu, Mn, $NH_4^+$
р. Амур, п. Амурзет	2	3А	-	ХПК, Fe, Hg, Cu, $NH_4^+$ , БПК <sub>5</sub>
р. Амур, п. Нижнеленинское	3А	3А	<b>Mn</b> , дибутилфталат	ХПК, Fe, Hg, Cu, $NH_4^+$ , Mn, БПК <sub>5</sub> $NO_2$ , НП, дибутилфталат

Примечание. Качество воды: 1 – условно чистая, 2 – слабо загрязненная, 3А – загрязненная, 3Б – очень загрязненная, 4АБ – грязная, 4ВГ – очень грязная, 5 – экстремально грязная; НП – нефтепродукты, ВВ – взвешенные вещества, ПО – перманганатная окисляемость, ХПК – химическое потребление кислорода, БПК<sub>5</sub> – биологическое потребление кислорода, (-) – нет показателей.

ной степенью изменения почвенно-растительного покрова, создались условия для активизации биогеохимических процессов на дне и в придонных слоях воды. Это приводит к повышению общего содержания ионов железа, гуминовых и фульвокислот в нижнем течении р. Буреи [12].

Ранее было показано, что увеличение концентрации марганца в р. Амур может быть обусловлено повышенным содержанием ОВ в воде и донных отложениях и снижением концентрации кислорода. Такая ситуация, как правило, складывается при сбросе неочищенных сточных вод, при низкой водности, когда оксиды марганца, выступая в роли акцепторов электронов, переходят в растворенное состояние. В зимнее время химический состав вод р. Амур на 90 % определяется подземным питанием, причем в подземных водах Приамурья содержание марганца может варьировать в довольно широких пределах (от 0.01 до 4.5 мг/дм<sup>3</sup>) [17].

Существует мнение, что в р. Амур перенос марганца в составе взвешенных форм преобладает над растворенным стоком, а вниз по течению содержание элемента увеличивается в связи с его высвобождением из донных отложений и выносом в составе взвешенных веществ с водами р. Сунгари [20]. Согласно имеющимся данным, содержание растворимого марганца на Среднем Амуре в 2003–2006 гг. не превышало 6.8 мкг/дм<sup>3</sup>, а в Бурейском водохранилище при увеличении мутности за счет тонкодисперсных гидроокисей содержание марганца изменялось от 0.18 до 0.40 мкг/дм<sup>3</sup> [31]. Фактически в настоящее время нет единого мнения о причинах повышенных концентраций растворенного марганца в р. Амур, особенностях его распределения на разных створах по поперечному и вертикальному профилю реки, обусловленного разными источниками поступления, которые могут существенно изменяться по сезонам года.

Основная цель настоящей работы состояла в анализе сезонной динамики содержания марганца в поверхностных и придонных слоях воды р. Амур при различном гидрологическом режиме, включая летний паводок 2013 г., и в определении характера корреляционных связей между содержанием в воде марганца, взвешенных веществ и органических соединений на разных участках.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Совместный российско-китайский мониторинг качества воды трансграничных водных объектов (рек Аргуни, Амуре, Усури, Раздольной и озера Ханка) проводится в соответствии с Меморандумом о взаимопонимании между Министерством природных



Рис. 1. Карта-схема района исследования.

1 – населенные пункты, 2 – места отбора проб.

ресурсов Российской Федерации и Государственной администрацией по охране окружающей среды Китайской Народной Республики. В 2012–2013 гг. представители России и Китая выполнили отбор проб поверхностных и придонных слоев воды на 9 створах согласно «Программе мероприятий по осуществлению совместного российско-китайского мониторинга качества вод трансграничных водных объектов».

В ходе совместного мониторинга качества воды в р. Амур контролировали 40 показателей на створах, расположенных в районе г. Благовещенск, выше (Амурзет–Миньшань) и ниже (Нижнеленинское–Тунцзяндунган) впадения реки Сунгари (рис. 1). Полученные данные мониторинга были опубликованы Министерством природных ресурсов Хабаровского края [8, 9], которые послужили нам основой для анализа экологической ситуации на р. Амур. Прежде всего это касалось выявления сезонных закономерностей изменения концентраций растворенного марганца, нормируемого для водных объектов рыбохозяйственного назначения, и определения возможных связей с количеством взвешенных веществ (ВВ) и общим содержанием органических веществ (ОВ), определяемых по показателю ХПК (химическое потребление кислорода). При этом учитывались расходы воды за период наблюдений, который совпал в 2013 г. с экстремальным паводком.

Использованные данные были получены в результате применения утвержденных Росгидрометом методик, согласованных с китайской стороной, в том числе: ХПК (РД 52.24.421-2007) и ВВ (ПНД Ф

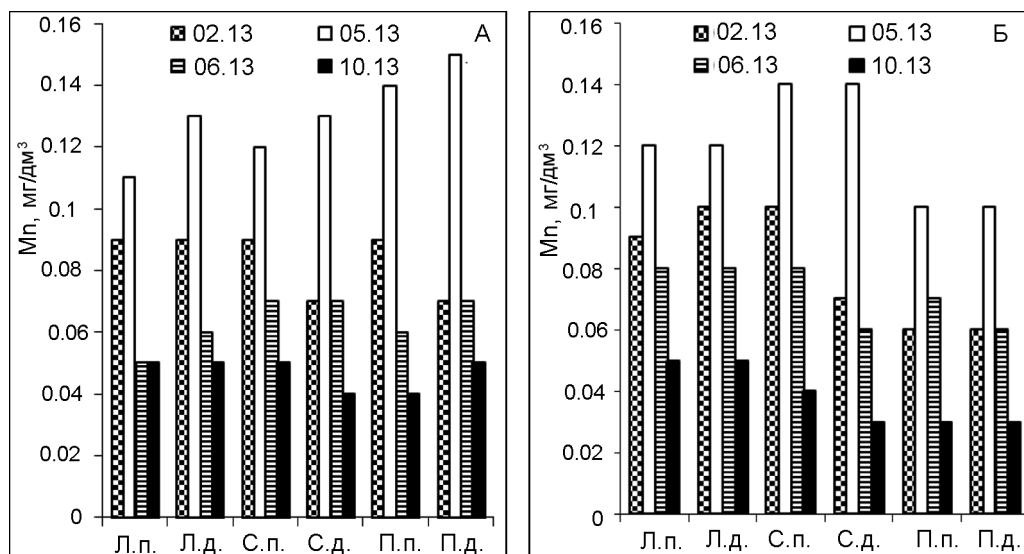


Рис. 2. Сезонная динамика содержания марганца в воде р. Амур в 2013 г.

А – створ Амурзет–Миньшань; Б – створ Нижнеленинское–Тундзяндунган. Л, С, П – левый берег, середина, правый берег; п – поверхностные слои, д – придонные слои.

14.1;2.110-97). Для определения содержания растворенного марганца пробы фильтровали через мембранные фильтры с размером пор 0.45 мкм, затем, согласно ПНД Ф 14.1: 2:4.143-98, анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Elan 900 фирмы PerkinElmer) в лаборатории физико-химических методов исследования Центра по мониторингу загрязнения окружающей среды Дальневосточного управления гидрометеорологической службы (Дальневосточное УГМС).

Корреляционный анализ был проведен с использованием стандартной функции КОРРЕЛ в Microsoft Excel 2010, коэффициенты корреляции рассчитывали по формуле:

$$\text{Correl}(X, Y) = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}},$$

где  $x$  и  $y$  являются средними значениями выборок двух массивов данных.

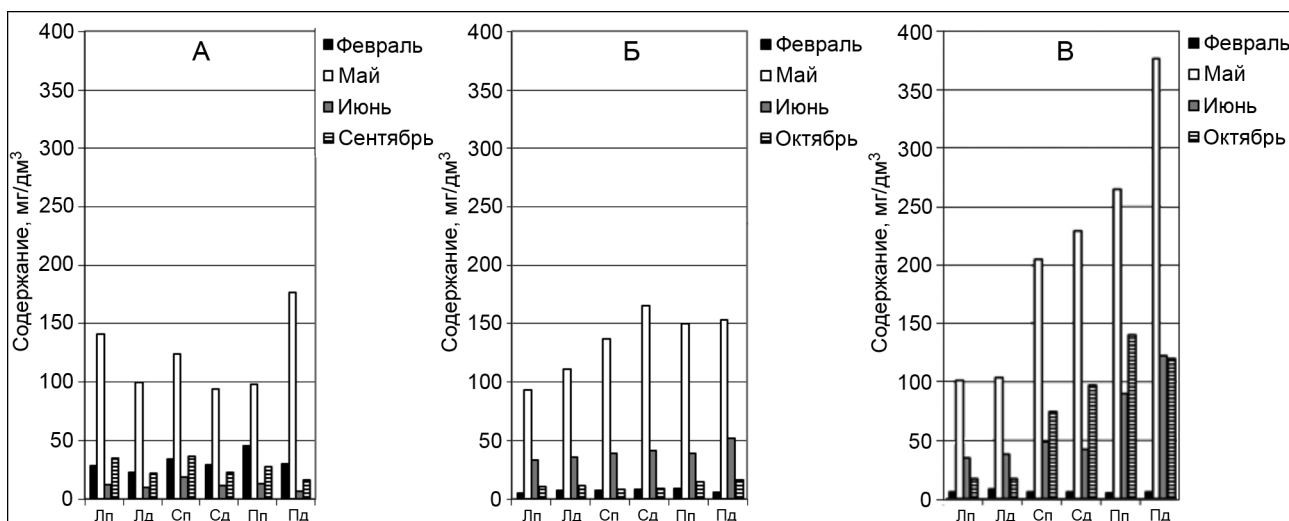
Принимали во внимание знак коэффициента корреляции: (+) наличие прямых положительных связей и (-) отрицательных связей изменения величин пар параметров. Также учитывали общепринятое положение, что если модуль коэффициента корреляции меньше 0.5 (принимаемый для экосистем), то при таких условиях связь между параметрами отсутствует.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным российско-китайского мониторинга, ниже впадения р. Сунгари в створе Нижнеленинское–Тундзяндунган, основные загрязняющие вещества

мало отличаются от загрязнителей на вышерасположенном створе. Однако влияние р. Сунгари все же сказывается по ряду показателей. Ухудшение качества воды прослеживается по ширине реки. Например, у правого (китайского) берега увеличиваются концентрации взвешенных веществ (ВВ), азота нитратного (февраль, май) и фосфатов (февраль, июнь) [6]. Наибольшее загрязнение р. Амур в створе Нижнеленинское–Тундзяндунган отмечается в период снегодождевых паводков (май), т.е. в период первичного поступления загрязняющих веществ с территории водосбора. Ранее неоднократно отмечалось, что существенные сезонные изменения качества воды связаны с поступлением ВВ, фосфатов и азота нитратного со стоком р. Сунгари [28, 29]. Сравнительный анализ данных 2012–2013 гг. по разным вертикалям на створе ниже устья р. Сунгари показал увеличение многих показателей у правого китайского берега. Возрастные концентрации биогенных элементов и органических веществ сопровождалось существенным снижением концентрации растворенного кислорода. Такие условия являются предпосылкой изменения характера окислительно-восстановительных процессов с привлечением неорганических акцепторов электронов.

Влияние стока р. Сунгари на сезонное распределение марганца по поперечному профилю р. Амур в 2013 г. на двух створах Амурзет–Миньшань и Нижнеленинское–Тундзяндунган представлено на рис. 2. Высокие концентрации растворенного марганца были отмечены в мае после снегодождевых паводков на обоих створах, когда расходы воды еще не достигли



**Рис. 3.** Сезонное распределение взвешенных веществ в поверхностных (п) и придонных (д) слоях воды в р. Амур в 2013 г. на створах Благовещенск–Хэйхэ (А), Амурзет–Миньшань (Б) и Нижнеленинское–Тунцзяндунган (В) по поперечному профилю (Л – у левого берега, С – середина, П – у правого берега).

своего максимума. Выше устья р. Сунгари максимальные концентрации были установлены у правого берега, однако в зоне ее влияния наблюдали снижение концентрации растворенного марганца в поверхностных и придонных слоях воды. В июне с увеличением расходов воды (12141 и 15460 м<sup>3</sup>/с, соответственно, выше и ниже устья р. Сунгари) содержание марганца в р. Амур снизилось. В октябре после прохождения исторического паводка по р. Амур было зарегистрировано еще большее снижение концентрации растворенного марганца. Причем, вдоль правого берега в зоне влияния р. Сунгари при высоких расходах воды (17000 м<sup>3</sup>/с) и максимальном содержании взвесей его концентрации были минимальными.

Следует подчеркнуть, что содержание ВВ в р. Амур на участке от г. Благовещенск до с. Нижнеленинское существенно изменялось в течение всего года (рис. 3), определялось влиянием поверхностного стока и трех главных притоков (левобережных – Зея, Бурей и правобережного – Сунгари). Максимальные показатели ВВ были установлены в мае после снегодождевых паводков на каждом створе, однако они различались своими абсолютными величинами. Так, на створе Благовещенск–Хэйхэ в период майских паводков содержание ВВ в придонных слоях воды у правого берега доходило до 177 мг/дм<sup>3</sup> и было обусловлено поверхностным стоком с китайской территории вследствие интенсивной трансформации почв. Минимальное их содержание было установлено в июне (6,6–18,4 мг/дм<sup>3</sup>), несмотря на подъем уровня воды в р. Амур. Объемы сбросов воды с водохранилищ в это время были низкими. В

сентябре, во время исторического паводка, в амурских водах содержание ВВ на этом створе находилось в пределах 15,6–34,4 мг/дм<sup>3</sup> и незначительно отличалось от их содержания в феврале (22,8–45,2 мг/дм<sup>3</sup>) при низких расходах.

На створе Амурзет–Миньшань максимальное содержание ВВ также было установлено в мае, которое было вызвано весенним снеготаянием и поступлением взвешенных веществ с территории водосбора. В июне ситуация была довольно спокойной, со слабым трендом увеличения концентрации ВВ в придонных слоях воды у правого берега. В феврале и октябре содержание ВВ выше устья р. Сунгари было сопоставимым и не превышало 20 мг/дм<sup>3</sup>.

Наиболее интенсивное поступление ВВ в р. Амур в весенне-летний период происходило со стоком р. Сунгари (рис. 3), минимальное – в феврале в период ледостава. Это еще раз свидетельствует о важной роли поверхностного стока при антропогенной трансформации почв в бассейне р. Сунгари и затоплении территорий во время паводков.

По сравнению с вышерасположенными створами высокие концентрации ВВ определяли в течение всего периода наблюдений у правого берега, с максимумом в мае в придонных слоях воды (377 мг/дм<sup>3</sup>). Несмотря на максимальные концентрации ВВ при высоких расходах, содержание марганца, как отмечалось выше, в этот период было низким. Следовательно, содержание растворенных форм марганца на этом участке р. Амур не было связано со стоком р. Сунгари. Так, в 2012 г. ниже устья р. Сунгари при увеличении расходов воды у правого берега в придонных слоях происходило

снижение концентрации марганца, и это можно было объяснить разбавляющим эффектом паводковых вод. Однако в паводковый 2013 г. на створе Нижнеленинское–Тундзяндунган установлена прямая зависимость между содержанием марганца в придонных слоях с расходами воды, но у левого берега. Принимая во внимание интенсивные сбросы с Зейского и Бурейского водохранилищ, можно предположить, что марганец распространялся вдоль левого берега с гумифицированными водными массами.

В 2013 г. максимальные показатели содержания органических веществ, определяемых по ХПК, были установлены в мае на створе Амурзет–Миньшань на середине и у правого берега, которые были обусловлены снего-дождевыми паводками на Среднем Амуре. В дальнейшем по мере увеличения расходов воды этот показатель уменьшался (табл. 2). В октябре вне зоны влияния р. Сунгари величина ХПК мало изменялась по направлению от левого берега к правому. На створе Нижнеленинское–Тундзяндунган в мае 2013 г. высокое содержание ОВ сохранялось у левого берега, а у правого берега ниже устья р. Сунгари этот показатель был ниже в 2 раза. В дальнейшем увеличение расходов воды и мощный паводок на р. Сунгари в октябре существенно не повлияли на содержание ОВ в р. Амур. В отличие от распределения ВВ по профилю реки, изменения показателя ХПК были менее выраженными, хотя можно предположить, что во время высокой водности все-таки происходило разбавление растворимых ОВ.

Сравнительный анализ воды в реках Сунгари и Амур показал, что высокое содержание взвешенных веществ в сунгарийской воде сопровождается превышающими ПДК показателями содержания органических веществ (по ХПК). Однако следует учитывать, что количество природных гумусовых веществ в воде составляло лишь 20 % от общего содержания растворенного углерода [18]. Низкое содержание органиче-

ских веществ гумино-фульватного комплекса (ГФК) обусловлено интенсивным сельскохозяйственным освоением земель и снижением природного плодородия почв на северо-востоке Китая. Поэтому высокие концентрации ОВ в р. Амур вдоль правого берега ниже устья р. Сунгари обусловлены в значительной степени антропогенной составляющей. Различия в содержании ГФК, установленные в р. Амур по поперечному профилю, свидетельствуют о том, что максимальное содержание веществ гуминовой природы в воде у левого берега связано с влиянием стока рек Зей и Бурей [19, 20].

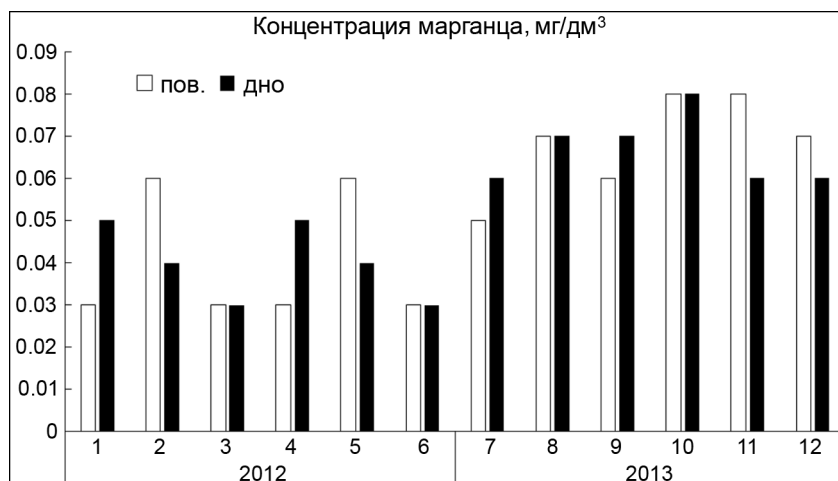
На рис. 4 представлены данные по содержанию растворенного марганца в поверхностных и придонных слоях воды р. Амур при высоких расходах в августе 2012 г. (7640 и 10100 м<sup>3</sup>/с, соответственно, выше и ниже устья р. Сунгари) и в июне 2013 г. (12141 и 15460 м<sup>3</sup>/с, соответственно, на двух этих створах). На створе Нижнеленинское–Тундзяндунган превышение ПДК по марганцу (10–13 ПДК) было у левого берега, где перемещались в основном гумифицированные воды. Увеличение расходов воды в 2013 г. приводит к снижению концентрации марганца до 8 ПДК, однако тенденция его распределения по поперечному профилю реки сохраняется.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в 2013 г. во время паводка содержание Mn на обоих створах было ниже, чем в 2012 г. Хотя у левого берега в поверхностных и придонных слоях воды содержание растворенного марганца было выше, чем у правого берега в зоне влияния р. Сунгари. На середине реки в поверхностных слоях воды концентрация Mn сохранялась на том же уровне и снижалась в придонных слоях. Это свидетельствует о взаимосвязи содержания растворенной формы марганца с характером распространения водных масс, поступающих со стоком главных притоков при разном гидрологическом режиме. По данным китайских ученых, концентрация марган-

Таблица 2. Сезонные изменения показателя ХПК (мг/дм<sup>3</sup>) в воде р. Амур выше и ниже устья р. Сунгари (2013 г.)

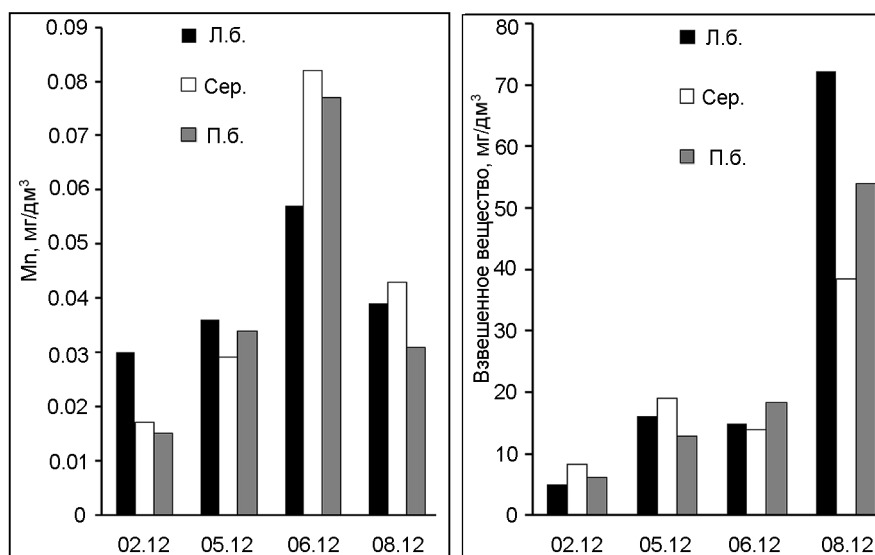
Месяц	Расходы, м <sup>3</sup> /с	Лп	Лд	Сп	Сд	Пп	Пд
Выше устья р. Сунгари							
Февраль	1280	16	19	19	19	19	18
Май	9870	<b>45.8</b>	<b>43.7</b>	<b>53</b>	<b>51</b>	<b>55.1</b>	<b>53</b>
Июнь	12141	25	26	27	25	28	29.5
Октябрь	11081	23	22	21	23	21	22
Ниже устья р. Сунгари							
Февраль	2030	22	21	19	16	16	14
Май	10900	<b>49</b>	<b>47</b>	35	32	26	22
Июнь	15460	27	23	21	27	26	26
Октябрь	17000	21	20	24,1	24	21	22

Примечание. Лп и Лд – у левого берега, п – поверхностные и д – придонные слои воды; Сп и Сд – на середине реки; Пп и Пд – у правого берега.



**Рис. 4.** Влияние стока р. Сунгари на содержание Mn в поверхностных и придонных слоях воды при высоких расходах в августе 2012 и июне 2013 гг.

1–3, 7–9 – выше р. Сунгари, 4–6, 10–12 – ниже р. Сунгари. 1, 4, 7, 10 – левый берег, 2, 5, 8, 11 – середина, 3, 6, 9, 12 – правый берег.



**Рис. 5.** Содержание марганца и взвешенных веществ в придонных слоях воды в р. Амур на створе Благовещенск–Хэйхэ в 2012 г.

ца в р. Сунгари чаще всего бывает выше в поверхностных слоях воды, чем в придонных, и может изменяться на разных створах от 0.094 до 0.22 мг/л [41].

Сезонное изменение содержания марганца и взвешенных веществ в 2012 г. на створе Благовещенск–Хэйхэ показано на рис. 5. В июне при расходах воды на этом створе 4820 м³/с содержание Mn достигает максимума на середине реки, что может быть связано с его поступлением с вышерасположенных участков. В августе 2012 г. при максимальных расходах воды, обусловленных гидрологической обстановкой на Верхнем Амуре, заметно существенное увеличение содержания взвешенных веществ в придонных

слоях по поперечному профилю реки, с максимумом у левого берега. Распределение ВВ в придонных слоях воды свидетельствует об их постепенной седиментации. Однако концентрация марганца в пробах воды, отобранных на этом створе, снижалась. Эти данные свидетельствуют о том, что содержание ВВ в воде не может быть показателем увеличения концентрации марганца в воде.

Сравнительный анализ корреляционных связей между содержанием марганца, количеством взвешенных веществ и органических соединений, определяемых по интегральному показателю ХПК, показал, что в 2012–2013 гг. они существенно изменялись как на

**Таблица 3. Корреляционные связи между сезонным содержанием марганца, количеством взвешенных веществ и показателем ХПК в воде р. Амур в 2012–2013 гг. (по данным российско-китайского мониторинга, объем выборок n = 6).**

Створ	Благовещенск–Хэйхэ				Амурзет–Миньшань				Нижнеленинское–Тунзяндунган			
	2012 год											
Месяц	Февраль	Май	Июнь	Август	Февраль	Май	Июнь	Август	Февраль	Май	Июнь	Август
Расходы, м <sup>3</sup> /с	742	3060	6060	7570	1100	6080	6060	7640	1930	7130	7200	10100
Mn-ХПК	0.23	<b>-0.86</b>	<b>0.85</b>	-0.20	<b>-0.69</b>	-0.29	0.55	0.17	0.52	0.15	<b>-0.84</b>	<b>-0.75</b>
Mn-BB	-0.57	-0.53	0.26	-0.04	<b>0.91</b>	0.12	<b>0.61</b>	-0.50	<b>0.61</b>	0.22	-0.22	-0.6
ХПК-BB	0.00	<b>0.64</b>	<b>0.62</b>	0.48	-0.51	<b>-0.87</b>	<b>0.89</b>	<b>-0.71</b>	<b>0.64</b>	<b>-0.80</b>	0.55	0.243
2013 год												
Месяц	Февраль	Май	Июнь	Сентябрь	Февраль	Май	Июнь	Октябрь	Февраль	Май	Июнь	Октябрь
Расходы, м <sup>3</sup> /с	1000	10500	5270	9800	1280	9870	12141	11081	2030	10900	15460	17000
Mn-ХПК	0.33	-0.10	0.40	0.50	-0.11	0.52	0.41	0.00	<b>0.87</b>	0.39	-0.58	-0.48
Mn-BB	-0.42	0.24	0.26	0.58	0.00	<b>0.68</b>	<b>0.71</b>	0.04	<b>0.64</b>	0.45	<b>-0.60</b>	<b>-0.96</b>
ХПК-BB	-0.02	0.03	<b>0.75</b>	<b>0.77</b>	<b>0.82</b>	<b>0.8</b>	<b>0.78</b>	-0.22	0.51	<b>-0.97</b>	0.22	0.34

*Примечание.* Жирным прямым шрифтом выделены сильные положительные (прямые) связи; жирным курсивом – сильные отрицательные (обратные) связи.

различных створах, так и в течение разных сезонов (табл. 3). На створе Благовещенск–Хэйхэ в 2012 г. коэффициент корреляции между содержанием марганца и показателем ХПК в течение двух месяцев изменялся от  $R = -0.86$  до  $R = 0.85$ . Это может означать, что в июне при увеличении расходов воды в 2 раза возрастала доля растворенных слабо минерализованных органических веществ и находящихся с ними в комплексе ионов марганца, которые поступали со стоком р. Зеи.

На створе Амурзет–Миньшань в это же время (май–июнь) наблюдали аналогичную картину изменения коэффициента корреляции между ХПК и ВВ от  $R = -0.86$  до  $R = 0.89$ . Это дает основание полагать, что марганец в июне мог содержаться в составе труднорастворимых органических веществ, входящих в состав ВВ ( $R = 0.61$ ), а в мае этот элемент находился в растворенном состоянии, т.к. коэффициент корреляции между Mn-BB снизился до  $R = 0.12$ . В августе отмечена слабая обратная зависимость между содержанием марганца и ВВ, но довольно высокая отрицательная связь между показателями ХПК и ВВ.

В зоне влияния р. Сунгари связи между содержанием марганца, ВВ и показателем ХПК также существенно изменялись по сезонам. Можно только подчеркнуть, что в июне и августе 2012 г. между показателями Mn-ХПК были обратные зависимости. Это может означать, что, несмотря на увеличение содержания в воде органических веществ различного строения, концентрация марганца снижалась.

В 2013 г. расходы воды на трех створах за весь период наблюдений были выше, чем в 2012 г. В результате паводков высокие уровни воды в мае сопро-

вождались превышением расходов воды на створе Благовещенск–Хэйхэ в 3 раза, а на нижерасположенных створах в 1.5 раза. На створе Нижнеленинское–Тунзяндунган увеличение расходов воды в 2 раза наблюдали уже в июне. К сожалению, в августе–сентябре во время максимальных исторических уровней воды (от 770 до 808 см) мониторинг за состоянием р. Амур не проводился. Однако в октябре, на спаде паводка, расходы воды были определены на двух створах, позволяющие оценить роль р. Сунгари. Так, на створе Нижнеленинское–Тунзяндунган расходы воды составляли 17000 м<sup>3</sup>/с, а на вышерасположенном створе – 11081 м<sup>3</sup>/с.

Экстремальная ситуация, обусловленная историческим паводком в бассейне р. Амур, нашла свое отражение в корреляционных связях между интересующими нас показателями. Например, ниже г. Благовещенска во время майского паводка связи между содержанием марганца, ВВ и показателем ХПК отсутствовали. Однако в июне и сентябре на этом створе была выявлена положительная тесная связь между ХПК-BB ( $R = 0.75$ ;  $R = 0.77$ , соответственно). Можно предположить, что в составе взвешенных веществ переносилось существенное количество ОВ, определяемых по показателю ХПК. При этом в двух парах показателей Mn-ХПК и Mn-BB также была установлена прямая зависимость, хотя и не столь значимая. Это обусловлено существенными различиями по содержанию марганца в пробах воды, отобранных по поперечному профилю реки, с явной тенденцией к его снижению к правому берегу, тогда как содержание ВВ в поверхностных слоях воды у левого и правого берегов было сопоставимым. Основная масса ВВ в это время



распространялась с поверхностными водами по середине реки ( $18.4 \text{ мг/дм}^3$ ), а максимальное содержание марганца было зарегистрировано в придонных слоях воды у левого берега ( $0.058 \text{ мг/дм}^3$ ). Поэтому сезонная неоднородность качества воды вдоль берегов на этом створе определяет разные зависимости между содержанием марганца и такими показателями, как ВВ и органические вещества (по ХПК).

На створе Амурзет–Миньшань (выше устья р. Сунгари) в воде р. Амур с февраля по июнь 2013 г. были выявлены тесные связи между показателями ХПК и ВВ (коэффициенты корреляции составляли  $0.817 - 0.795 - 0.775$ , соответственно). Прямая положительная связь обнаружена между Mn-ВВ в мае ( $R = 0.68$ ) и июне ( $R = 0.71$ ). Так, в мае с ростом содержания ВВ по направлению к правому берегу увеличивалась их седиментация, максимум в придонных слоях составлял  $153 \text{ мг/дм}^3$ . Однако концентрация марганца была максимальной в поверхностных слоях воды –  $1.14 \text{ мг/дм}^3$  (выше 100 ПДК). В октябре на спаде паводка, несмотря на высокие расходы воды ( $11081 \text{ м}^3/\text{с}$ ), связей между анализируемыми показателями не обнаружено.

На створе Нижнеленинское–Тунзяндунган (ниже устья р. Сунгари) корреляционные связи между всеми показателями (Mn, ВВ и ХПК) существенно изменялись во времени. В мае 2013 г., когда был сформирован паводок в бассейне р. Сунгари, самое высокое содержание ВВ было установлено у правого берега ( $265 \text{ мг/дм}^3$  в поверхностных и  $377 \text{ мг/дм}^3$  в придонных слоях воды), однако максимальный показатель ХПК был зарегистрирован у левого берега –  $49 \text{ мг/дм}^3$  – в поверхностных и  $47 \text{ мг/дм}^3$  в придонных слоях воды (табл. 2). Повышенные концентрации марганца распространялись с водными массами на середине реки ( $0.14 \text{ мг/дм}^3$  в поверхностных и придонных слоях воды), а у берегов они были сопоставимыми. Все эти особенности химического состава воды на этом створе нашли отражение в рассчитанных коэффициентах корреляции.

Так, довольно высокий отрицательный коэффициент корреляции был рассчитан для пары ХПК-ВВ, он составил  $R = -0.97$ . Это свидетельствует о том, что в период паводка 2013 г. с водами р. Сунгари поступали ВВ в основном минерального состава. При спаде воды были зафиксированы массивные песчаные наносы по берегам р. Амур на протяжении от устья р. Сунгари до г. Хабаровска. Позднее, в июне, с ростом расходов воды на этом створе наблюдали снижение концентрации ВВ, ХПК и марганца, хотя максимальное поступление ВВ по-прежнему фиксировали у правого берега ( $90 \text{ мг/дм}^3$  в поверхностных

и  $122 \text{ мг/дм}^3$  в придонных слоях воды). Однако корреляционные связи в парах Mn-ХПК и Mn-ВВ были отрицательными. Исследования распределения растворенных и взвешенных форм ОВ и Mn в бассейне р. Амазонки [32] показали, что повышение концентрации марганца зависит от процессов восстановления оксидов этого элемента в присутствии растворимых органических веществ. Это еще раз подчеркивает, что ВВ, поступающие со стоком р. Сунгари, не могли определять концентрации растворенного марганца.

В зоне влияния стока р. Сунгари при максимальном расходе воды в октябре 2013 г. количество взвешенных веществ у правого берега было максимальным. Однако содержание марганца снижалось и было в концентрационных пределах распространяющихся вдоль левого берега водных масс. Подтверждением служит рассчитанный коэффициент корреляции, отражающий отрицательную связь ( $R = -0.96$ ) между парой показателей Mn-ВВ. Это еще раз подтверждает, что вклад р. Сунгари в поступление растворенной формы марганца незначительный. Есть предположение, что марганец, поступающий со стоком р. Сунгари, может быть представлен его карбонатной формой [20]. При низкой водности распространение  $\text{Mn}^{2+}$  происходило главным образом вдоль левого, российского берега. Как уже отмечалось, здесь определяющую роль играли стоки рек Зeya и Бурея, а, соответственно, сбросы с водохранилищ.

Недавние исследования [34] показали, что высокие концентрации марганца в водохранилищах в период летней стратификации связаны с поступлением Mn из донных осадков. Поэтому значимый вклад в поступление марганца в р. Амур в летнее время могут оказывать гумифицированные воды, поступающие с крупными левобережными притоками, а также сбросы с водохранилищ. Они обеспечивают увеличение концентрации марганца за счет его миграции в составе растворимых гумусовых комплексов. Во время сбросов с водохранилищ происходит обогащение природных вод стойкими органическими веществами, которые входят в состав растительного детрита и накапливаются на приплотинном участке в результате седиментации.

Таким образом, содержание марганца в воде р. Амур зависит от комплекса природных факторов: сезона года, гидрологического режима, включая паводки на крупных притоках и распределения водных масс от разных источников по поперечному профилю реки. Существующие геологические и биогеохимические предпосылки, созданные гидротехнические соо-

ружения затрудняют возможность регулирования его содержания в природных водах, поэтому необходим его регулярный сезонный контроль.

### ВЫВОДЫ

1. Согласно проведенному анализу сезонного содержания марганца в р. Амур установлено, что его высокие концентрации определяются присутствием органических веществ, поступающих с территории водосбора в период снегодождевых паводков и сбросов с водохранилищ. Так, в мае 2013 г. после весенних паводков содержание марганца в р. Амур на разных участках составляло 10–15 ПДК. В октябре, когда качество воды зависело от интенсивного паводка на р. Сунгари (максимальный расход воды этого года – 17000 м<sup>3</sup>/с), содержание марганца составляло 3–5 ПДК.

2. Корреляционный анализ данных по содержанию Mn<sup>2+</sup>, взвешенных веществ и органических соединений, определяемых по ХПК, в поверхностных и придонных слоях воды р. Амур в 2012 и 2013 гг., позволил выявить сложные связи между этими показателями на разных створах в зависимости от гидрологического режима. Кроме того, эти связи существенно различались по поперечному профилю реки, что свидетельствует о разных источниках и формах миграции марганца вдоль правого и левого берегов. Сезонное поступление Mn в составе гумусовых веществ со стоком левобережных притоков (Зeya и Бурей) подтверждено положительными корреляционными связями. Высокое содержание ВВ, поступающих со стоком р. Сунгари, не коррелировало с количеством органических веществ и содержанием марганца.

3. Во время исторического паводка 2013 г. на всех створах наблюдения с увеличением расходов воды концентрация марганца снижалась. Прямые корреляционные связи между содержанием марганца и взвешенных веществ были обнаружены в феврале 2012 г. на двух створах: Амурзет–Миньшань ( $R = 0.91$ ) и Нижнеленинское–Тунзяндунган ( $R = 0.61$ ), когда был исключен поверхностный сток, но свой вклад вносили сбросы с водохранилищ. Во время паводка в августе 2013 г. в зоне влияния р. Сунгари между парой показателей Mn-ВВ была установлена тесная обратная зависимость ( $R = -0.96$ ). Это еще раз подтверждает, что вклад р. Сунгари в поступление растворенного марганца менее значим, чем его поступление с водами с вышерасположенных створов вдоль левого российского берега. В период паводка 2013 г. с водами р. Сунгари поступали ВВ в основном минерального состава.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропогенное изменение лотических экосистем Мурманской области. Ч. 1: Ковдорский р-он / Н.А. Кашулин, В.А. Даувальтер, Т.Т. Кашулина, С.С. Сандимиров, Н.Е. Раткин, Л.П. Кудрявцева, И.М. Королева, О.И. Вандыш, О.И. Мокротоварова. Апатиты: Изд-во Кольского науч. центра РАН, 2005. 234 с.
2. Архипов Г.И., Кулаков В.В. Факторы и процессы формирования железистых вод в северо-восточной части Средне-Амурского артезианского бассейна // Гидрогеологические исследования в Приамурье. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1979. С. 94–102.
3. Архипов Г.И. Эволюция формирования и закономерности размещения железных руд северо-востока Азии. Владивосток: Дальнаука, 2003. 162 с.
4. Архипов Г.И. Дальневосточная черная металлургия: железорудносырьевая база и возможности развития. Хабаровск: ИГД ДВО РАН, 2005. 234 с.
5. Букреева В.Ю., Грабович М.Ю., Епринцев А.Т., Дубинина Г.А. Сорбция коллоидных соединений оксидов железа и марганца с помощью железобактерий на песчаных загрузках очистных сооружений водоподъемных станций // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 4. С. 506–514.
6. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Хабаровского края в 2012 году / Под ред. В.М. Шихалева. Хабаровск: ИП Пермяков С.А., 2013. 252 с.
7. Ивашов П.В., Сиротский С.Е. Тяжелые металлы в биообъектах водных экосистем бассейна р. Амур // Геолого-геохимические и биогеохимические исследования на Дальнем Востоке. Владивосток: Дальнаука, 1998. С. 49–59.
8. Итоговый отчет о проведении совместного российско-китайского мониторинга качества вод трансграничных водных объектов в 2012 году. Хабаровск: Изд-во: МПР Хабаровского края, 2013. 240 с.
9. Итоговый отчет о проведении совместного российско-китайского мониторинга качества вод трансграничных водных объектов в 2013 году. Хабаровск: Изд-во: МПР Хабаровского края, 2014. 158 с.
10. Ким В.И. Влияние Зейского водохранилища на водный режим р. Амур // Амур на рубеже веков. Ресурсы, проблемы, перспективы: Материалы Междунар. науч. конф. Ч II. Хабаровск, 1999. С. 90–91.
11. Кондратьева Л.М. Экологический риск загрязнения водных экосистем. Владивосток: Дальнаука, 2005. 299 с.
12. Кондратьева Л.М., Канцыбер В.С., Зазулина В.Е., Боковенко Л.С. Влияние крупных притоков на содержание тяжелых металлов в воде и донных отложениях реки Амур // Тихоокеан. геология. 2006. Т. 25, № 6. С. 103–114.
13. Кот Ф.С. Тяжелые металлы в донных отложениях Среднего и Нижнего Амура // Биогеохимические и экологические оценки техногенных экосистем бассейна реки Амур. Владивосток: Дальнаука, 1994. С. 123–135.
14. Кулаков В.В. Месторождение пресных подземных вод Приамурья. Владивосток: ДВО АН СССР, 1990. 152 с.
15. Кулаков В.В. Железо, марганец, кремний и фтор в пресных подземных водах Приамурья // Регионы нового освоения: экологические проблемы, пути решения: Материалы Межрегион. науч.-практ. конф. ИВЭП, г. Хабаровск. Хабаровск, 2008. Кн. 2 С. 578–582.

16. Кулаков В.В., Кондратьева Л.М. Биогеохимические аспекты очистки подземных вод Приамурья // Тихоокеан. геология. 2008. Т. 27, № 1. С. 109–118.
17. Кулаков В.В., Кондратьева Л.М., Голубева Е.М. Геологические и биогеохимические условия формирования повышенного содержания железа и марганца в воде р. Амур // Тихоокеан. геология. 2010. Т. 29, № 6. С. 66–76.
18. Левшина С.И. Гумусовые кислоты в речных водах Приамурья // География и природ. ресурсы. 2006. № 2. С. 101–105.
19. Левшина С.И. Содержание и динамика органического вещества в водах Амура и Сунгари // География и природ. ресурсы. 2007. № 2. С. 44–51.
20. Левшина С.И. Распределение марганца в поверхностных водах Среднего и Нижнего Приамурья // Тихоокеан. геология. 2012. Т. 31, № 4. С. 113–119.
21. Линник П.Н., Зубко А.В. Гумусовые вещества как важный фактор в миграции металлов в системе донные отложения–вода // Экологическая химия. 2007. Т. 16, № 2. С. 69–84.
22. Лопатко А.С., Карандашов А.И., Юдина И.М., Пискунов Ю.Г. Состав воды Зейского водохранилища спустя 30 лет с начала его заполнения // Научные основы экологического мониторинга водохранилищ: Материалы Всерос. науч.-практ. конф. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2005. С. 69–71.
23. Матюшкина Л.А., Левшина С.И. О влиянии геохимической подвижности органического вещества почв на состав речных вод в бассейне Среднего и Нижнего Амура // Биогеохимические и геоэкологические процессы в экосистемах. Вып. 15. Владивосток: Дальнаука, 2005. С. 209–218.
24. Моисеенко Т.И. Водная экотоксикология: Теоретические и прикладные аспекты. М.: Наука, 2009. 400 с.
25. Новороцкий П.В. Климатические изменения в бассейне Амура за последние 115 лет // Метеорология и гидрология. 2007. № 2. С. 43–53.
26. Потехина Ж.С. Метаболизм Fe(III) восстанавливающих бактерий. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2006. 225 с.
27. Труфанов А.Н. Формирование железистых подземных вод. М.: Наука, 1982. 126 с.
28. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Многолетняя изменчивость стока нитратного и нитритного азота в р. Амур у Хабаровска // Вод. ресурсы. 2004. Т. 41, № 4. С. 412–418.
29. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М., Форина Ю.А., Ри Т.Д. Трансграничное загрязнение Амура в зимнюю межень 2005–2006 гг. // География и природные ресурсы. 2007. № 2. С. 40–44.
30. Экогеохимия Западной Сибири. Тяжелые металлы и радионуклиды. Новосибирск: НИЦ ОИГГМ СО РАН. 1996. 248 с.
31. Чудаева В.А., Шестеркин В.П., Чудаев О.В. Микроэлементы в поверхностных водах бассейна реки Амур // Вод. ресурсы. 2011. Т. 38, № 5. С. 606–617.
32. Aucour A.-M., Tao F.-X., Moreira-Turcq P., Seyler P., Sheppard S., Benedetti M.F. The Amazon River: behaviour of metals (Fe, Al, Mn) and dissolved organic matter in the initial mixing at the Rio Negro/Solimões confluence // Chem. Geol. 2003. V. 197, Iss. 1–4. P. 271–285.
33. Cerrato J.M., Falkinham III Joseph O., Dietrich A.M., Knocke W.R., McKinney C. W., Pruden A. Manganese-oxidizing and -reducing microorganisms isolated from biofilms in chlorinated drinking water systems // Water Res. 2010. V. 44, Iss. 13. P. 3935–3945.
34. Gantzer P.A., Bryant L.D., Little J.C. Controlling soluble iron and manganese in a water-supply reservoir using hypolimnetic oxygenation // Water Res. 2009. V. 43, Iss. 5. P. 1285–1294.
35. Giblin A.E. Iron and Manganese // Reference module in earth systems and environmental sciences encyclopedia of Inland Waters. 2009. P. 35–44.
36. Neidhardt H., Berner Z.A., Freikowski D., Biswas A., Majumder S., Winter J., Gallert C., Chatterjee D., Norra S. Organic carbon induced mobilization of iron and manganese in a West Bengal aquifer and the muted response of groundwater arsenic concentrations // Chem. Geol. 2014. V. 367. P. 51–62.
37. Renato I.S.A., Sampaio C.F., Nadal M., Schuhmacher M., Domingo J.L., Segura-Muñoz S.I. Metal concentrations in surface water and sediments from Pardo River, Brazil: Human health risks // Environmental Res. 2014. V. 133. P. 149–155.
38. Salem M.G., M'd Hamdy El-Awady, Enhanced E.A. Removal of dissolved iron and manganese from nonconventional water resources in Delta District, Egypt // Energy Proc. 2012. V. 18. P. 983–993.
39. Tebo B.M., Bargar J.R., Clement B.G., Dick G.J., Murray K.J., Parker D., Verity R., Webb S.M. Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation // Annual Rev. Earth Planet. 2004. V. 32. P. 287–328.
40. Yukinori Tani, Naoyuki Miyata, Keisuke Iwahori, Mitsuyuki Soma, Shin-ichi Tokuda, Haruhiko Seyama, Benny K.G Theng. Biogeochemistry of manganese oxide coatings on pebble surfaces in the Kikukawa River System, Shizuoka, Japan // Applied Geochem. 2003. V. 18, Iss.10. P. 1541–1554.
41. Zhu Hui, Yan Baixing, Pan Xiaofeng, Yang Yuhong, Wang Lixia. Geochemical characteristics of heavy metals in riparian sediment pore water of Songhua River, Northeast China // Chin. Geograph. Sci. 2011. V. 21, Iss. 2. P. 195–203.

*Рекомендована к печати О.В. Чудаевым*

**L.M. Kondratyeva, E.M. Golubeva**

### **Seasonal changes of the manganese content in the Amur River**

Seasonal dynamics of manganese concentrations in the transverse profile of the Amur River in the area from the city of Blagoveshchensk to the zone of influence of the Songhua River runoff, China (PRC) during 2012–2013, differing in the level of water content are considered. The role of suspended matter and difficult-to-mineralize organic compounds in manganese migration in the period of extreme floods in the summer of 2013 is shown, and correlation between flow quantity, the amount of suspended matter, and manganese and organic matter contents is analyzed.

**Key words:** manganese, flood, the Amur River basin.