Микроэлементы в речных водах побережья Татарского пролива (восточный макросклон северного Сихотэ-Алиня)

Н. М. Шестеркина, В. П. Шестеркин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Хабаровский Федеральный исследовательский центр ДВО РАН, Российская Федерация, 680000, Хабаровск, ул. Дикопольцева 56

Для цитирования: Шестеркина, Н. М., Шестеркин, В. П. (2024). Микроэлементы в речных водах побережья Татарского пролива (восточный макросклон северного Сихотэ-Алиня). *Вестник Санкт-Петербургского университета*. *Науки о Земле*, 69 (3), 509–527. https://doi.org/10.21638/spbu07.2024.307

Речные бассейны северного Сихотэ-Алиня уникальны, поскольку большинство рек являются нерестовыми для тихоокеанских лососей, а восточный склон Сихотэ-Алиня — перспективный район для строительства рыборазводных заводов. При этом в последние годы антропогенное воздействие на территорию возрастает, в основном в устьевых областях многих малых рек, впадающих в Татарский пролив. В 2010-2017 гг. были проведены гидрохимические исследования поверхностных вод побережья Татарского пролива. На основе полученных результатов дана характеристика микроэлементного состава речных и озерных вод в зоне их смешения с морской водой. Анализ данных, полученных методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICP-MS Agilent 7500сх, позволил оценить содержание микроэлементов в воде рек побережья. Выявлены региональные факторы формирования микроэлементного состава речных вод, обусловленные геологическими особенностями структуры водосборов. Повышенный геохимический фон определяет высокие концентрации Cu, Zn, в отдельных случаях Cd, Co, Ni, As, Mn в воде рек. Показано влияние геохимических особенностей и ландшафтной структуры водосборов рек на пространственную вариацию и временную изменчивость концентраций. Отмечено влияние термальных источников и выходов пластовых и трещинных грунтовых вод на повышение концентраций отдельных элементов V, Mo, Ва в реках междуречья Ботчи и Коппи. Термальные воды Тумнинского геотермального месторождения с повышенным содержанием As, Fe, Mn, Mo, Cr обусловили локальное повышение содержания Аѕ в водных объектах в нижнем течении р. Тумнин. Отмечены межгодовые сезонные различия стока микроэлементов в зависимости от степени увлажнения водосборной площади. Учитывая, что химический состав рек побережья Татарского пролива формируется преимущественно на труднодоступной и малоосвоенной территории и определяется природными процессами, полученные значения концентраций можно считать фоновыми.

Ключевые слова: северный Сихотэ-Алинь, восточный макросклон, таежные реки, микроэлементы, пространственная и временная изменчивость.

[©] Санкт-Петербургский государственный университет, 2024

1. Введение

Горная система Сихотэ-Алинь занимает обширную территорию Хабаровского и Приморского краев между долинами рек Амура и Уссури и берегом Японского моря и Татарского пролива. Северный Сихотэ-Алинь — часть горной системы Сихотэ-Алинь в пределах Хабаровского края общей площадью 135 тыс. км². Северный Сихотэ-Алинь существенно отличается по ландшафту и представляет собой сильно пересеченный рельеф с таежной растительностью, нагромождением скал и глубокими распадками, по дну которых текут реки и ручьи. В пределах восточного склона территория относится к зоне избыточного увлажнения, поэтому реки сравнительно многоводны.

Отличительной особенностью водных объектов бассейна Татарского пролива является низкое содержание взвешенных веществ. Мутность воды незначительная и составляет $0-4~\text{г/m}^3$, возрастая в период прохождения дождевых паводков (Ким и Шестеркин, 2004).

Химический состав вод рек северного Сихотэ-Алиня в горной части их бассейнов формируется на труднодоступной и малоосвоенной территории и определяется преимущественно природными процессами. До недавнего времени основным видом хозяйственной деятельности являлись лесопользование и разработка россыпных месторождений золота (с 1896 г. в бассейне р. Тумнин). В последние годы антропогенное воздействие на территорию возрастает, в основном в устьевых областях многих малых рек, впадающих в Татарский пролив, усиливается влияние со стороны моря за счет строительства и эксплуатации портовых сооружений (угольных и нефтеналивных терминалов). При этом речные бассейны северного Сихотэ-Алиня уникальны, поскольку большинство рек являются нерестовыми для тихоокеанских лососей. Восточный склон Сихотэ-Алиня — один из перспективных районов для строительства рыборазводных заводов, и изучение гидрохимического режима рек является чрезвычайно актуальным для оценки настоящего состояния и оценки степени антропогенного воздействия на поверхностные воды территории.

Опубликованные к настоящему времени материалы о химическом составе речных вод побережья Татарского пролива весьма ограниченны и дают представление в отношении макросостава, биогенных и органических веществ (Форина и Шестеркин, 2010; Шестеркин, 2018; Шестеркин, 2019). В работе (Фишер и Гаретова, 2021) дана биогеохимическая характеристика донных отложений самой крупной реки побережья р. Тумнин. Достаточно полно освещена геохимия термальных вод Сихотэ-Алиня, в том числе северо-восточного (Чудаев и др., 2008; Архипов, 2009; Потурай и др., 2018).

Цель данной работы — оценить содержание растворенных и коллоидных (< 0.45 мкм) форм микроэлементов в водных объектах побережья Татарского пролива, по результатам гидрохимических исследований выделить региональные факторы формирования элементного состава, отметить зональные особенности их пространственной и временной изменчивости.

2. Объект и методика исследований

Объектом исследования были разнопорядковые реки восточного макросклона хребта Сихотэ-Алинь в пределах Советско-Гаванского и Ванинского районов Хабаровского края. Карта-схема района исследований показана на рис. 1, краткая характеристика изученных рек дана в прил. 7.1^1 .

Гидрохимические исследования проводили в 2010-2015 и 2017 гг. в бассейнах основных рек, впадающих в Татарский пролив. В связи с сезонной изменчивостью химического состава воды и особенностями водного режима изучаемых рек сроки отбора проб были приурочены к однородным фазам гидрологического режима (летне-осеннему периоду) на всех реках в августе — октябре; на средних реках дополнительно в зимнюю межень в декабре — марте. Пробы воды отбирали в 2010-2012 гг. на территории Ботчинского заповедника в реках и ручьях в бассейне р. Ботчи (n=15), в эти же сроки в водотоках в бассейне р. Коппи (n=7). В 2012-2014 гг. в реках, впадающих в Татарский пролив (n=14). Наибольшее количество проб было отобрано в 2012–2015 и 2017 гг. в реках и ручьях бассейна р. Тумнин (n=11) и в самой реке (n=7). В зимнюю межень работы проводили на средних реках. В марте 2010 г. были отобраны пробы воды на реках Коппи и Мульпе (приток р. Ботчи), в декабре 2013 г. на реках Большом и Малом Сизимане, Моховой, на р. Тумнин и ее притоке в верхнем течении (р. Чичимар). Кроме того, были отобраны пробы снежного покрова на берегу и на льду р. Тумнин, в летний период — пробы воды из оз. Быки, сообщающегося протокой с Татарским проливом.

Пробы воды отбирали с поверхности в предварительно тщательно очищенные полиэтиленовые бутыли, материал которых не имеет сорбирующих свойств. Затем пробы подкисляли азотной кислотой, помещали в темные контейнеры и в охлажденном виде транспортировали в сжатые сроки в лабораторию. Пробы снега отбирали в новые полиэтиленовые пакеты. В лабораторных условиях пробы фильтровали через мембранные фильтры с размером пор 0.45 мкм, что позволяло определять концентрацию суммы растворенных и коллоидных форм (<0.45 мкм) микроэлементов. Анализ проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICP-MS Agilent 7500сх в Центре экологического мониторинга при Институте водных и экологических проблем Дальневосточного отделения РАН. Химический состав вод, рН, цветность, содержание органического вещества по перманганатной окисляемости и химическому потреблению кислорода, минерализация (по сумме растворенных веществ) определены в соответствии с Федеральным перечнем методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды, РД 52. 18. 595-96 (в ред. изм. № 1, утв. Росгидрометом 11.10. 2002; изм. № 2, утв. Росгидрометом 28.10.2009).

3. Результаты и обсуждения

Восточный макросклон северного Сихотэ-Алиня сложен преимущественно вулканогенными породами (базальтами, андезито-базальтами и их туфами). С активной интрузивной деятельностью базальтов связывают наличие здесь запасов

 $^{^1}$ Здесь и далее приложения 7.1–7.4 можно найти по следующему электронному адресу: https://escjournal.spbu.ru/article/view/17471/11984.

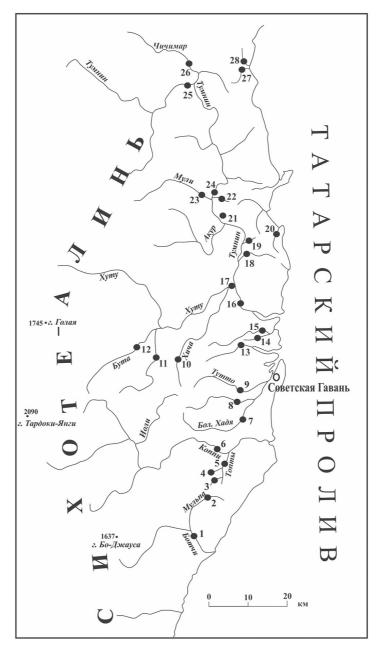


Рис. 1. Карта-схема района исследований. Водотоки:

1-р. Ботчи; 2-р. Мульпа; 3-р. Нянду; 4-р. Уюнку; 5-р. Топты; 6-р. Коппи; 7-р. Бол. Хадя; 8-р. Чипали; 9-р. Тутто; 10-р. Хича; 11-р. Аджалами; 12-р. Бута; 13-р. Уй; 14-р. Мал. Дюанка; 15-р. Бол. Дюанка; 16-р. Тумнин; 17-р. Хуту; 18-р. Гудюму; 19-р. Людю; 20-оз. Быки; 21-р. Бекая; 22-р. Абуа; 23-р. Мули; 24,25-р. Тумнин; 26-р. Чичимар; 27-р. Бол. Сизиман; 28-р. Мал. Сизиман

оловянных руд, золота и полиметаллов. Растительность по берегам рек — это светлохвойная лиственничная тайга и смешанный лес на буро-таежных иллювиальногумусовых почвах.

Реки на всем протяжении типично горные, с быстрым течением, за исключением устьевых участков побережья. Питание рек смешанное, с преобладанием дождевого, дальневосточного типа (Ресурсы..., 1970). В горных районах поверхностный склоновый сток образуется преимущественно во время весеннего снеготаяния, доля подземных вод в формировании речного стока в среднем составляет 40–60% (Соколов, 1996). Такие особенности водного режима горных таежных рек оказывают большое влияние на годовую динамику содержания растворенных веществ.

Минерализация воды большинства исследованных рек в летний период не превышает 50 мг/дм 3 . Невысокое содержание растворенных веществ обусловлено особенностями формирования химического состава их вод (наличие трудновыщелачиваемых изверженных горных пород с низкой интенсивностью химического выветривания, большим количеством осадков).

Минерализация вод более 50.0 мг/дм³ характерна для рек в районе рудопроявлений цветных металлов и бассейнов рек, где в зонах тектонических нарушений формируются значительные ресурсы трещинно-жильных подземных вод.

Для минерализации средних рек характерны незначительные сезонные колебания: в пределах 5 мг/дм 3 для р. Тумнин и более существенные — до 11–18 мг/дм 3 — для рек Коппи и Мульпы (см. прил. 7.2–7.3).

Ландшафтные особенности водосборов и горный характер рек определяют невысокое содержание растворенных органических веществ (ОВ) и низкую цветность вод. Цветность вод рек восточного макросклона в среднем не превышает 30 град., изменяется в пределах от значений < 5 до 153 град. В водотоках нижних участков бассейнов, где по мере уменьшения интенсивности водного обмена появляются заболоченные массивы, цветность вод повышается.

Значения рН речных вод варьировали в широких пределах от слабокислых до нейтральных и слабощелочных. Слабощелочная среда характерна для водотоков в междуречье Коппи и Ботчи и в бассейне р. Большой Хади (см. прил. 7.2), где в зонах тектонических нарушений формируются значительные ресурсы трещинно-жильных подземных вод (Болдовский, 1994). Значения рН воды рек в бассейне р. Тумнин ближе к нейтральным. Слабокислая среда отмечается в водотоках, дренирующих багульниково-сфагновые мари нижних участков бассейнов.

Полученные материалы по микроэлементному составу речных вод побережья Татарского пролива позволяют оценить их значения и соотношения на отдельных участках. Так как химический состав вод исследованных рек формируется на труднодоступной и малоосвоенной территории и определяется преимущественно природными процессами, полученные значения концентраций являются фоновыми для периода исследования.

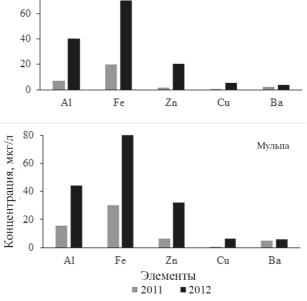
В междуречье рек Ботчи и Коппи пробы воды были отобраны в зимнюю межень в марте 2010 г. в реках Коппи и Мульпе. В период открытого русла в октябре 2011–2012 гг. в этих же реках и в малых реках и ручьях на водосборе р. Ботчи: ручьях Спокойном, Солончаковом, Подземном, Теряющемся, Безымянном, Моховом и на водосборе р. Коппи — реках Топты, Нянду, Уянку.

В зимнюю межень повышается минерализация воды, рН водной среды слабокислая (6.3 р. Мульпа) и нейтральная (6.95 р. Коппи), цветность воды и содержание органического вещества низкие (5 град. цветности и 5 мг О/дм³ по величине химического потребления кислорода (ХПК)). В период открытого русла рН речных вод (7.2–7.7) в р. Коппи и (7.4–7.6) в р. Мульпе сдвигается в слабощелочную область, при этом цветность воды и содержание органического вещества повышаются незначительно. Слабощелочная реакция водной среды характерна для всех исследованных водотоков, максимальные значения были в воде ручья Подземный (рН 8.0), в р. Нянду и ручье Моховом (рН 7.9). Необходимо отметить межгодовые различия. В 2011 г. значения рН были (на 0.2–0.7 единиц рН) ниже по сравнению с 2012 г., а эти годы значительно различались по количеству атмосферных осадков в октябре (81 и 165 мм соответственно) и, следовательно, степени увлажненности водосборов в период отбора проб. Содержание главных ионов и минерализация в большинстве случаев были выше в условиях низкой водности в 2011 г.

Для микроэлементов сезонные изменения выражались в низком содержании Al, Co, Ni, Pb, As, Cr, Mo, Se в зимнюю межень: концентрации были ниже предела обнаружения данным методом. Концентрации Fe, Mn в воде рек Коппи и Мульпы в зимнюю межень незначительно повышались. Сезонные колебания содержания Fe и Mn в природных водах определяются изменением соотношения между поверхностным и подземным стоком, интенсивным потреблением Mn при фотосинтезе, разложением фитопланктона и микроорганизмов в летний период.

Повышенные концентрации в зимнюю межень отмечались для Zn (34), V (2.6), Cd (0.10 мкг/дм^3) в подледной воде р. Мульпы, Ва (30.1 мкг/дм^3) — в подледной воде р. Коппи. Среднее содержание Ва для рек мира — 23 мкг/дм^3 (Gaillardet et al., 2014). В реках горнолесных бассейнов западного макросклона северного Сихотэ-Алиня (Шестеркина и Шестеркин, 2022) и чистых реках Приморья (Кожевникова и др., 2022) концентрации Ва варьируют в пределах до 10 мкг/дм³ и сопоставимы со средними значениями в реках в бассейне Амура: 8–18.2 мкг/дм³ (Shesterkina et al., 2020). Для речных вод восточного макросклона концентрация Ва 30.1 мкг/дм³ в подледной воде р. Коппи максимальное значение. Необходимо отметить, что средние значения содержания Ва в водотоках междуречья Ботчи и Коппи выше по сравнению с остальными исследованными водотоками побережья Татарского пролива (см. прил. 7.2). Такие особенности сезонного распределения этих металлов в речных водах междуречья Ботчи и Коппи, вероятно, отражают природные особенности вмещающих пород бассейнов этих рек, где в зонах тектонических нарушений формируются значительные ресурсы трещинно-жильных подземных вод (Болдовский, 1994).

В период открытого русла содержание микроэлементов повышалось. При этом средние концентрации в водотоках в бассейнах рек Ботчи и Коппи имели близкие значения за исключением V. Содержание этого элемента в речных водах бассейна р. Ботчи было значительно выше не только по сравнению с реками бассейна р. Коппи, но и со всеми исследованными водотоками (см. прил. 7.2). Ванадий относится к рассеянным элементам и в природе в свободном виде не встречается. Наиболее высокие средние содержания ванадия в магматических породах отмечаются в габбро и базальтах (230–290 г/т). В поверхностных водах в окислительных условиях он находится в форме V^{5+} и образует устойчивые анионные комплексы. Существен-



Коппи

80

Рис. 2. Концентрации микроэлементов в воде рек Коппи и Мульпа в условиях разной водности

ная роль в миграции V принадлежит растворенным комплексным соединениям с органическими веществами, особенно с гумусовыми кислотами, но малые реки бассейна р. Ботчи характеризуются низкими значениями цветности воды и содержания ОВ. Максимальным концентрациям V 2.86 и 2.61 мкг/дм³ в ручьях Солончаковом и Подземном в октябре 2012 г. соответствовали повышенные значения рН (7.8 и 8.0) и содержание ОВ < 5 мг О/дм³ (по величине ХПК) и цветность воды 5 град. цветности. Слабощелочная среда воды этих ручьев могла способствовать повышению подвижности анионогенного элемента V. По литературным данным, повышенные концентрации V находят в некоторых источниках минеральных вод. Наличие термальных источников в бассейне р. Ботчи также, возможно, служит источником повышенного содержания V в воде малых рек бассейна.

Результаты исследования показали существенные межгодовые различия содержания большинства микроэлементов в воде водотоков междуречья рек Ботчи и Коппи в летний период. Как уже отмечалось, годы отбора проб значительно различались по количеству атмосферных осадков (81 и 165 мм в октябре 2011 и 2012 гг. соответственно) и, следовательно, степени увлажненности водосборов в период отбора проб. Известно, что в паводок происходит мобилизация растворенных и взвешенных металлов из почв и вынос их в водные объекты. В 2012 г. повышение содержания растворенных форм металлов отмечалось в разной степени для всех, за небольшим исключением, элементов (рис. 2). Незначительное повышение содержания в 2012 г. отмечалось для Мп, Ва, Рb, Со, Сг, Аs, Se. Концентрации Мп были низкие и близкие по значениям для отдельных водотоков, варьировали в интервале 0.35–3.86 мкг/дм³. Повышение содержания отмечалось во всех водотоках в 2012 г., но не более чем в два раза. Максимальная (3.86 мкг/дм³) и повышенная

 (3.10 мкг/дм^3) концентрации характерны для вод с цветностью воды 90–100 град. Ранее было установлено, что существует корреляция (r=0.90) между цветностью воды и содержанием в ней Мп (Никаноров, 2008). Для исследованных водотоков r=0.79; n=20.

Для Ва, как и для Мп, характерны невысокие концентрации, близкие значения для отдельных водотоков, межгодовые различия заключались в незначительном повышении в 2012 г.

Концентрации Co, Cd, Cr и Pb в 2011 г. чаще были ниже предела обнаружения данным методом и повышались в 2012 г. Co, Cd, Cr до сотых, Pb — до десятых долей микрограмма в литре в интервале 0.31–0.82 мкг/дм³. Для Pb, как и для Al, Fe и Mn, в большей степени характерно преобладание взвешенной формы миграции. В условиях повышенной водности в 2012 г. рост содержания Pb, очевидно, происходит за счет увеличения доли тонкодисперсного вещества в растворенной фракции и миграции в условно растворенной форме

Значительное повышение стока Al, Fe, Cu, Zn, Ni, V в 2012 г. отмечалось во всех водотоках бассейнов рек Ботчи и Коппи за исключением ручья Подземного. Концентрации Al в 13 раз, Fe в 2.3 раза в воде этого ручья были выше в 2011 г. Слабощелочная pH воды ручья (8.0) в 2012 г. возможно, способствовала снижению миграционной способности слабых мигрантов Al и Fe. В остальных реках и ручьях содержание Al в 2012 г. повышалось в интервале 1.8-5.6; Fe — 4-5 раз. Повышение содержания Al в условиях повышенной водности в 2012 г., очевидно, происходило за счет увеличения доли тонкодисперсного вещества в растворенной фракции и миграции в условиях могли повышаться как за счет увеличения доли тонкодисперсного вещества в растворенной фракции и миграции в условно растворенной форме, так и за счет миграции в составе комплексов с органическими соединениями. Коэффициент корреляции между содержанием растворенных форм Fe и цветностью воды составил 0.93 (n=20).

Содержание Zn, Cu во всех водотоках междуречья Ботчи и Коппи в октябре 2012 г. было выше на порядок (см. прил. 7.2). Подавляющая часть Zn переносится речными водами во взвешенном состоянии, хотя в некоторых реках доминирующие положение занимают растворенные формы. Для цинка характерны сорбционные процессы на глинистых частицах, гидроксидах Fe, Mn, Al и силикатных минералах. Росту содержания Zn в условиях повышенной водности, очевидно, способствовало усиление роли тонкодисперсного вещества в растворенной фракции за счет миграции в условно растворенной форме.

На основе результатов, полученных расчетными методами, установлено, что комплексообразование Си в водной среде, содержащей органические и неорганические лиганды, протекает по следующей схеме: в подавляющем большинстве образуются комплексы с органическими веществами, и лишь при рН > 9.0 в ощутимых количествах (до 40 %) образуются неорганические комплексы Си (Линник и Набиванец, 1986). Связь концентрации Си с содержанием органических веществ (ОВ) оценивалась коэффициентом корреляции (r=0.50; n=21). Более высокие значения рН и слабощелочная среда речных вод в 2012 г. также, возможно, способствовала образованию неорганических комплексов Си. Коэффициент корреляции концентрации Си с величиной рН составил 0.51 (n=21).

В меньшей степени в год с обильным выпадением атмосферных осадков (2012) повышалось содержание Ni и V. По данным авторов (Chudaeva et al., 2011), до трети растворенного V переносится в виде тонкодисперсного вещества, вероятнее всего связанного с коллоидными окислами Fe, как было найдено для карельских рек с высоким содержанием Fe (Pokrovski and Shott, 2002). Около 10% растворенного Ni может находиться в тонкодисперсной (коллоидной) фазе (Chudaeva et al., 2011).

Концентрации Мо в речных водах междуречья Ботчи и Коппи в основном составляли десятые доли микрограмма в литре и, как и V, были выше по сравнению с остальными исследованными водотоками побережья Татарского пролива (см. прил. 7.2). В отличие от остальных металлов, содержание Мо было выше в год с пониженным увлажнением водосборов (2011), очевидно за счет усиления роли подземной составляющей в условиях низкой водности. Повышенные концентрации Мо характерны для геотермальных вод Тумнинского месторождения (Потурай и др., 2018). В поверхностных водах Мо находится в основном в форме кислородных соединений (MoO_4)²⁻ и как анионогенный элемент легко мигрирует в слабощелочной среде. В тонкодисперсной (0.45 мкм) фазе, по данным авторов (Chudaeva et al., 2011), содержание Мо незначительно.

На малых реках, впадающих в Татарский пролив ниже устья р. Тумнин, — р. Большая Хадя и ее притоках Чипали, Тутто, ГПУ (Советско-Гаванский район) — исследования проводили 31 октября 2012 г.; на реках Большой и Малой Дюанке, Уй, руч. Кирпичный, р. Токи (Ванинский район) — 16 октября 2013 г.; на реках Токи, Мучке — в июле 2014 г. На реках, впадающих в Татарский пролив выше устья р. Тумнин, — реки Большой и Малый Сизиман, Моховая — в декабре 2013 г.

Соподчиненное влияние зональных факторов формирования этих рек определяет близость их химического состава и геохимической обстановки, в которой они формируются.

Реки характеризуются низким содержанием основных ионов и, соответственно, величиной минерализации, небольшими их сезонными колебаниями и различиями между отдельными водотоками. В зимнюю межень отмечается незначительное снижение величины рН (среднее — 7.16, минимальное — 6.95) и цветности воды (среднее — 20, минимальное — 10) (см. прил. 7.2).

Повышенные содержания в зимнюю межень, как и в малых реках междуречья Ботчи и Коппи, отмечались для Мп, Fe, V. Максимальные концентрации Fe (330 мкг/дм³) и Мп (111.5 мкг/дм³) были в воде р. Моховой с цветностью воды 41 град. В реках Большом и Малом Сизимане с цветностью воды 10 град. концентрации Fe составили 50 и 60 мкг/дм³ соответственно, Мп — 1.0 и 6.5 мкг/дм³ также соответственно. В меженный период при сокращении поверхностного стока равнинный характер р. Моховой обусловливает преобладание в воде элементов группы железа — Fe, Мп, Со — по сравнению с остальными водотоками. В воде этой реки также отмечались повышенные концентрации Со (0.35 мкг/дм³) и As (1.72 мкг/дм³), содержание Cr было ниже предела обнаружения (0.01 мкг/дм³).

Незначительные пространственные и сезонные колебания в воде малых рек побережья характерны для содержания Ва, Zn, Ni, Cd. Средние значения концентраций и интервалы их колебаний в зимнюю межень и в период открытого русла имели близкие значения (см. прил. 7.2).

В летний период пробы воды отбирали в октябре 2012–2013 и в июле 2014 г., значительно различающихся по количеству атмосферных осадков. По данным метеостанции Советская Гавань — $165 \, \mathrm{mm}$ в октябре 2012 г. По данным метеостанции Тумнин (Ванинский район) — $52 \, \mathrm{mm}$ в октябре 2013 г.; $84 \, \mathrm{mm}$ — в июле $2014 \, \mathrm{r}$.

В воде р. Большая Хадя и ее притоках значения рН в октябре 2012 г. были выше, чем в реках побережья в октябре 2013 г., значительно повышенным в 2012 г. был сток Al, Pb, Cu. В меньшей степени в условиях повышенной водности возрастало содержание Zn, Cd, Co, Mo, Se, V. В отличие от рек междуречья Ботчи и Коппи, в реках Ванинского района концентрации Fe и Mn были выше в условиях низкой водности в октябре 2013 г., а содержание ОВ в среднем в 1.5 раза выше, чем в 2012 г., и значительно выше, чем в реках междуречья Ботчи и Коппи (см. прил. 7.2). Очевидно, в таких условиях преобладает миграция Fe и Mn в комплексе с гумусовыми веществами, а для Mn определенную роль играют биогенная миграция и поступление при разложении животных и растительных организмов, высших водных растений. Низкие концентрации и близкие значения в 2012 и 2013 гг. характерны для содержания Ba, Ni, As, Cr, Sb.

Тумнин — самая большая река восточного макросклона Сихотэ-Алиня, от истока до устья она протекает по горной местности. Берега представляют собой галечники, местами скалы и обрывы, в нижнем течении моховые мари. Устье реки — эстуарий, характеризующийся приливно-отливными течениями.

В бассейне Тумнина работы проводились в 2012, 2013, 2015 и 2017 гг. В р. Тумнин пробы воды отбирали в декабре 2013 г. в 207 км от устья у левого и правого берега и в Тумнинской протоке. В марте 2017 г. — в 116 км от устья у населенного пункта Кото; в период открытого русла в 2015 г. — в августе и октябре выше устья р. Мули (116 км) и в октябре ниже устья р. Хуту (44 км).

На крупных притоках р. Тумнин пробы воды отбирали в зимний период: в декабре 2013 г. на одном из самых верхних притоков — р. Чичимар (228 км от устья); в марте 2017 г. — на р. Мули; в период открытого русла в октябре 2013 г. — на р. Хуту и ее притоках, реках Хича, Бута и притоках последней — реках Большая Икчу и Аджалами; в октябре 2012 г. — на р. Бута и ее притоках, реках Большая Икчу и Аджалами. На малых реках, впадающих в р. Тумнин на участке между устьями рек Мули и Хуту, в октябре 2015 гг. были отобраны пробы: на реках Абуа (123 км), Канга (в августе и октябре); Гудуа, Бекая (99 км), Аукамха (89 км), Агья, Людю (78 км), Гудюму (66 км), Туани (51 км), Ханолика, ручьях Безымянный 1, Безымянный 2, Ольховый.

Химический состав вод в бассейне р. Тумнин характеризуется более низкими значениями рН по сравнению с реками междуречья Ботчи и Коппи и реками побережья Татарского пролива ниже устья р. Тумнин. Слабощелочная среда характерна только для вод рек нижней части бассейна р. Тумнин — р. Хуту и ее притоков. Минерализация воды основной реки во времени и пространстве варьирует в небольших пределах, незначительно повышаясь в зимний период до 42.7 мг/дм³ — максимальное значение, минимальное в период открытого русла — 37.5 мг/дм³. В зимний период в р. Тумнин не отмечаются различия в распределении по ширине (207 км от устья, 40.7 мг/дм³ у левого берега и 41.2 мг/дм³ у правого) и по продольному профилю (116 км от устья, 42.7 мг/дм³). Минерализация воды притоков варьирует в более широких пределах. Повышение отмечается в воде рек нижней части бассей-

на р. Тумнин: реках Хича, Бута, Большая Икчу, Аджалами в пределах 41.8-63.27 мг/ дм 3 (см. прил. 7.3).

Реки в бассейне р. Тумнин типично горные с низким содержанием ОВ и цветностью воды в пределах 10–20 град. Повышенные значения характерны для р. Тумнин в нижнем течении (41 град. цветности) и отдельных водотоков нижних участков бассейна (ручьи Безымянный 1, Безымянный 2, Ольховый — 99, 76, 153 град. цветности соответственно).

В отличие от компонентов основного химического состава вод содержание растворенных форм большинства микроэлементов в бассейне р. Тумнин изменялось в широких пределах во времени и в пространстве.

В условиях пониженного водного стока зимой в воде р. Тумнин (207 км от устья) наблюдаются повышенные концентрации Al, Zn, Cu, Fe, Pb, Ni. В этой же точке отмечается неравномерное распределение микроэлементов по ширине реки. У левого берега большое влияние оказывает крупный левый приток Тумнина р. Чичимар. Повышенные концентрации элементов в воде р. Чичимар и у левого берега р. Тумнин могут быть обусловлены геологическими особенностями подстилающих коренных пород на водосборе. Вниз по течению р. Тумнин (116 км от устья) содержание всех элементов значительно снижается (см. прил. 7.4).

В период открытого русла пробы воды р. Тумнин были отобраны в августе 2015 г. в 116 км от устья и в октябре в двух точках (116 и 44 км от устья). В условиях поверхностного стока микроэлементный состав характеризуется невысокими концентрациями и незначительными их колебаниями. В августе содержание большинства элементов (Ва, Zn, Cu, Ni, Pb, Mo, V) было незначительно выше, чем в октябре. Концентрации Al (16.1 мкг/дм³), напротив, в октябре были выше, чем в августе (9.26 мкг/дм³), что обусловлено разными механизмами поступления и формами миграции указанных элементов. Алюминий является продуктом эрозии земной поверхности. В природных водах мигрирует во взвешенной, коллоидной и ионной формах. Влияние антропогенного фактора незначительное (Гордеев, 1983). Миграционная способность Al очень низкая, образование комплексов с растворенным ОВ, главным образом с гуминовыми и фульвокислотами, увеличивает его миграционную подвижность и нахождение в растворенном состоянии. В октябре в воде р. Тумнин в два раза повысились содержание ОВ и цветность воды.

По продольному профилю р. Тумнин в октябре отмечается незначительное снижение концентраций всех выше перечисленных элементов в точке ниже впадения р. Хуту (44 км).

Снижение концентраций микроэлементов в воде р. Тумнин при сравнении верхнего участка (207 км от устья) в зимний период и нижнего (44 км от устья) в условиях поверхностного стока является достаточно выраженным и составляет в среднем в четыре-пять раз для Zn, Cu, Mo, Ni и в два раза для Fe, Mn, Ba, V.

Низкие концентрации (сотые доли микрограмм на дециметр кубический) и небольшой интервал колебания отмечаются для Cd, Co, Se, Sb, значения ниже предела обнаружения были в период открытого русла, незначительное повышение наблюдается в подледной воде в верхней части бассейна. Для вод р. Тумнин характерны невысокие концентрации As (0.37 мкг/дм³ — максимальное значение) с узким интервалом колебания. Атмосферные осадки являются первым звеном в круговороте и накоплении As в поверхностных и подземных водах. По данным (Chudaeva et al., 2008), концентрации As в дождевых водах юга Дальнего Востока составляли $0.13-1.7 \text{ мкг/дм}^3$, в снеговых водах содержания As были лишь незначительно ниже $(0.03-1.8 \text{ мкг/дм}^3)$.

Притоки р. Тумнин в среднем течении (на участке 123-89 км от устья Абуа, Канга, Гудуа, Бекая, Аукамха, Агья) имеют близкий микроэлементный состав. Низкие содержания Cd, Co, Cr, Mo, Sb, Se чаше ниже предела обнаружения или составляют сотые доли микрограмм на дециметр кубический. Концентрации Pb, Ni, V варьировали в пределах сотых-десятых долей микрограмм на дециметр кубический, только в единичном случае, в воде р. Аукамха, зафиксирована нехарактерная для бассейна р. Тумнин концентрация Ni 8.52 мкг/дм³. В небольшом интервале колебания вокруг средних значений изменялось содержание Ва, Zn, Fe, Mn. Повышенная концентрация Mn (10.83 мкг/дм³) отмечалась только в воде р. Агья, в остальных водотоках варьировала в пределах 0.45-1.80 мкг/дм³ (см. прил. 7.3). Содержание АІ было на уровне его содержания в воде р. Тумнин. Минимальные значения отмечались при низком (88 мм) увлажнении в августе, максимальные — в октябре (количество атмосферных осадков достигало 120 мм). Высокие концентрации Си в воде этих рек (7.8 мкг/дм³ — среднее значение, 27.2 мкг/дм³ — максимальное в воде р. Бекая) значительно превышали среднее значение для рек мира — 1.48 мкг/ дм³ (Шварцев, 1998; Gaillardet et al., 2003) и предельно допустимую концентрацию (ПДК) 1.00 мкг/дм³. Повышенный геохимический фон содержания Си характерен для большинства рек бассейна р. Тумнин (см. прил. 7.3), при отсутствии прямых источников загрязнения это может быть обусловлено геологическими особенностями структуры водосборов, наличием участков с месторождениями полиметаллических руд. С активной интрузивной деятельностью базальтовых и гранитных останцев Сихотэ-Алиня ученые связывают запасы оловянных руд, золота и полиметаллов. Содержание Аѕ было на уровне его содержания в воде р. Тумнин. Повышенные концентрации по сравнению с остальными водотоками отмечались в воде р. Абуа, максимальное значение 1.49 мкг/дм³ наблюдалось при низкой водности в августе и снижалось до 0.60 мкг/дм³ в октябре. Такая же динамика отмечалась в воде р. Канга — 0.66 и 0.26 мкг/дм³ соответственно в августе и октябре, что может быть обусловлено широким распространением в этой части бассейна выходов пластовых и трещинных грунтовых вод. В остальных реках (Гудуа, Бекая, Аукамха, Агья) концентрации As в октябре варьировали в пределах 0.06-0.26 мкг/дм³.

Притоки в нижней части бассейна р. Тумнин (на участке 78–51 км от устья: реки Людю, Гудюму, ручей Ольховый, реки Туани, Ханолика, ручьи Безымянный 1, Безымянный 2) характеризуются повышением цветности воды и содержания ОВ, концентраций Fe, Al, в отдельных случаях Мп. Максимальные значения отмечаются в ручьях, дренирующих моховые мари. Содержание остальных элементов было на уровне их содержания в воде рек средней части бассейна р. Тумнин, за исключением концентрации меди, среднее и максимальное значение которой были ниже предела колебания.

Самый крупный приток р. Тумнин — р. Хуту — находится в нижней части бассейна, в 44 км от устья, и реки ее водосбора Бута, Большая Икчу, Аджалами и Хича. Значительная протяженность бассейна р. Тумнин обусловливает разнообразие геологической и ландшафтной структуры водосборов и условий формирования химического состава речных вод. Реки бассейна р. Хуту характеризуются повышенными

по сравнению с р. Тумнин значениями рН, минерализация воды также в среднем на 20 % выше и сопоставима со значениями малых рек побережья Татарского пролива и рек междуречья Ботчи и Коппи. Средние концентрации микроэлементов были на уровне значений для р. Тумнин и рек побережья. Максимальные значения в пределах колебания концентраций микроэлементов отмечались в условиях повышенной водности в 2012 г. Известно, что в паводок происходит мобилизация растворенных и взвешенных металлов из почв и вынос их в водные объекты. За счет поступления с поверхностным стоком содержание микроэлементов увеличивалось, в большей степени это было характерно для Сu, Zn, Pb, Co. Величина повышения для отдельных рек разная и отражает наличие рудопроявлений полиметаллов на их водосборах. Содержание литофильных элементов Al, Ba, V в 2012 г. незначительно повышалось (в 1.3–1.5 раза) и имело близкие значения для отдельных рек.

Во время исследований был проведен одноразовый отбор снежного покрова (СП) в декабре 2013 г. на ледяном покрове и в лесном массиве на берегу р. Тумнин (207 км от устья). Снежный покров — промежуточное звено миграции химических элементов в системе «атмосферные осадки — талые снеговые воды — речные воды — водоемы». Поскольку территория находится вне зоны непосредственного влияния крупных промышленных центров, полученные значения концентраций микроэлементов в СП можно принять в качестве оценочных региональных фоновых характеристик. Химический состав СП в верховье р. Тумнин характеризуется низким содержанием растворенных веществ: 4.0–4.3 мг/дм³ (см. прил. 7.3). Величины рН 5.17 на льду и 5.47 на берегу в лесу соответствуют значениям в СП всех типов горных ландшафтов, которые находятся в пределах 5.17–5.57, что отвечает фоновым атмосферным осадкам.

Концентрации большинства микроэлементов в СП низкие, в пределах сотых и десятых долей микрограммов в литре (см. прил. 7.3), их значения сопоставимы с содержанием в СП лесного массива Катунского природного биосферного заповедника в высокогорной области республики Алтай (Папина и др., 2018).

Высокие, не характерные для СП концентрации, как и в подледной воде р. Тумнин в этой точке, отмечаются только для Си (2.34 на льду и 7.41 мкг/дм³ на берегу) и Zn (23.1 и 41.1 мкг/дм³ соответственно). При этом наблюдаются существенные различия содержания отдельных микроэлементов в СП на открытой поверхности на льду и на берегу в лесном массиве, отличающиеся также и высотой СП — 17 и 30 см соответственно. В СП на льду были выше концентрации Al- в 1.2 раза; Ва — в 1.6; Ni — в 1.7; Pb — в 2.8; Mo — в 4.2 и Cd — в 5 раз. В СП в лесном массиве были выше концентрации Zn — в 1.8 раз; Mn — в 2.5 и Cu — в 3.2 раза. Вариации содержания микроэлементов, очевидно, вызваны разными условиями формирования СП на открытой поверхности и в лесу, о чем свидетельствует разная его высота. На начальных стадиях формирования снежного покрова в лесу в период снегопада геохимическая среда подстилающей поверхности оказывает определенное влияние на загрязнение нижних слоев снега частицами почвы и растительными остатками (травой, листьями и др.); впоследствии, при таянии снега, происходит выщелачивание этих элементов. В работе (Белозерцева и др., 2022) на основе экспериментальных данных приводятся коэффициенты корреляции между концентрациями химических элементов в снеге и почве для Cu (r=0.79), Mn (r=0.56), что согласуется с нашими данными. Повышение содержания элементов в снежном покрове на открытой поверхности на льду может происходить в результате осаждения аэрозолей, а также за счет эолового переноса и выщелачивания твердых частиц.

Также во время исследований в августе 2015 г. была отобрана проба воды из оз. Быки, расположенного в нижней левобережной части водосбора р. Тумнин и сообщающегося через протоку с Татарским проливом. По химическому составу озерная вода слабощелочная (рН 7.99) хлоридно-натриевая с минерализацией 1423.3 мг/дм³. Содержание ОВ (17.9 мг О/дм³) и цветность воды 45 град. — в пределах значений малых рек побережья. Концентрации большинства микроэлементов (Fe, Ba, Pb, Ni, V, As, Cd, Co, Mo, Sb) в озерной воде были на уровне содержания в воде рек побережья (см. прил. 7.2). Низкое, ниже минимальных значений для речных вод, в воде озера было содержание растворенных форм Аl; низкие концентрации характерны для Мn, Zn, что, вероятно, обусловлено слабощелочной средой, снижающей их миграционную способность, содержание Мn может значительно снижаться за счет потребления фитопланктоном.

Повышенные, выше максимальных значений речных вод побережья, составляющих 0.56 и 0.51 мкг/дм 3 (см. прил. 7.2), и ПДК морских вод — 1.0 и 0.4 мкг/дм 3 (Логинова и Лопух, 2011); в воде озера были концентрации Cr 2.04 и Se 12.95 мкг/дм 3 . По данным В. В. Добровольского, Cr достаточно активный водный мигрант, Se как анионогенный элемент также легко мигрирует в слабощелочной среде (Добровольский, 1983). Глобальное повышение уровня содержания Se в окружающей среде, отмеченное в ряде работ (Lemlu, 2004; Wu, 2004), проявлялось и в повышении коэффициента его водной миграции на территории ETP (Моисеенко и Гашкина, 2007).

Высоким (13.7 мкг/дм3) по сравнению со средними значениями для рек мира (1.48 и 7.0 мкг/дм3) (Шварцев, 1998; Hichon et el., 1999) и для морских вод (0.5–3.5 мкг/дм3) (Логинова, Лопух, 2011) в воде озера было содержание Си. Химический состав прибрежных морских вод формируется речным стоком. Повышенный геохимический фон содержания Си характерен для рек побережья Татарского пролива и отражает наличие полиметаллических оруднений на их водосборах. Как известно, при смешении речных и морских вод в устьевых областях рек происходит значительная их химическая трансформация. При этом одни химические элементы, находящиеся в составе твердых веществ речного стока, при смене пресноводных условий на морские десорбируются и переходят в растворенное состояние, тогда как другие, присутствующие в морской воде, адсорбируются (Савенко и др., 2021).

4. Заключение

Химический состав рек побережья Татарского пролива формируется преимущественно на труднодоступной и малоосвоенной территории и определяется природными процессами.

Природные и климатические условия определяют невысокое содержание растворенных минеральных и органических веществ, незначительную мутность и низкую цветность речных вод. Миграция микроэлементов в воде рек побережья Татарского пролива происходит в условиях от слабокислой до слабощелочной кислотности среды.

Региональные особенности формирования микроэлементного состава речных вод обусловлены геологическими особенностями структуры водосборов, наличи-

ем участков с запасами оловянных руд, золота, с месторождениями полиметаллических руд. Повышенный геохимический фон определяет высокие концентрации Cu, Zn, в отдельных случаях Cd, Co, Ni, As, Mn, в воде рек в бассейне р. Тумнин в верхнем и среднем течении и в большей степени в зимний период.

Наличие термальных источников в среднем течении р. Ботчи и выходы пластовых и трещинных грунтовых вод служат источником повышения концентраций отдельных элементов V, Мо, Ва в реках междуречья Ботчи и Коппи. Термальные воды Тумнинского геотермального месторождения с повышенным содержанием As, Fe, Mn, Mo, Cr обусловили локальное повышение содержания As в водных объектах в нижнем течении р. Тумнин.

Межгодовые вариации концентраций микроэлементов в теплый период связаны с особенностями сезонного увлажнения водосборной площади. В зависимости от водности в большей степени изменялся диапазон концентраций Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb. Высокая пространственная вариабельность концентраций Fe, Mn, и Al в воде рек побережья обусловлена значительной протяженностью бассейнов, изменением ландшафтной структуры водосборов. Усиление роли заболоченных таежных ландшафтов в равнинной части бассейнов способствует повышению содержания ОВ и геохимической подвижности Fe, Mn, Al за счет миграции в составе комплексных соединений.

Литература

- Архипов, Б. С. (2009). Химический состав и металлоносность термальных вод северо-восточного Сихотэ-Алиня (Дальний Восток). *Тихоокеанская геология*, 28 (4), 116–122.
- Белозерцева, И. А., Воробьева, И. Б., Власова Н. В. (2022). Загрязнение компонентов ландшафтов побережья озера Байкал в устьях рек Голоустная, Сарма, Кика и Баргузин. *География и природные ресурсы*, 42 (5), 92-103. https://doi.org/10.15372/GIPR20220510
- Болдовский, Н.В. (1994). Подземные воды Восточно-Сихотэ-Алиньского вулканогенного пояса. Владивосток: Дальнаука.
- Гордеев, В. В. (1983). Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука.
- Добровольский, В. В. (1983). География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М.: Мысль.
- Ким, В.И. и Шестеркин, В.П. (2004). Гидролого-гидрогеохимические исследования на перспективных для разведения рыб реках восточного Сихотэ-Алиня. В: Регионы нового освоения: стратегия развития, материалы международной научной конференции. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 88–91.
- Кожевникова, Н.К., Болдескул, А.Г., Луценко, Т.Н., Шамов, В.В., Еловский, Е.В., Касуров, Д.А. (2022). Микроэлементы в речных водах горнолесных бассейнов (юг Дальнего Востока России). Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 333 (6), 190–205. https://doi.org/10.18799/24131830/2022/6/3548
- Линник, П. Н. и Набиванец, Б. И. (1986). Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоиздат.
- Логинова, Е. В. и Лопух, П. С. (2011). Содержание микроэлементов в морской воде. В: Гидроэкология. Минск: Изд-во БГУ.
- Моисеенко, Т.И. и Гашкина, Н. А. (2007). Распределение микроэлементов в поверхностных водах суши и особенности их водной миграции. *Водные ресурсы*, 34 (4), 454–468.
- Муранов, А. П., ред. (1970). *Ресурсы поверхностных вод СССР.* Т. 18. Дальний Восток. Вып. 2. Нижний Амур. Л.: Гидрометеоиздат.
- Никаноров, А. М. (2008). Гидрохимия. Ростов-на-Дону: НОК.
- Папина, Т. С., Эйрих, А. Н., Малыгина, Н. С., Эйрих, С. С., Останин, О. В., Яшина, Т. В. (2018). Микроэлементный и изотопный состав снежного покрова Катунского природного биосферного заповедника (Республика Алтай). *Лед и снег*, 58 (1), 41–55.

- Потурай, В. А., Строчинская, С. С., Компаниченко, В. Н. (2018). Комплексная биогеохимическая характеристика термальных вод Тумнинского месторождения. *Региональные проблемы*, 21 (1), 22–30.
- Савенко, А. В., Савенко, В. С. Покровский, О. С. (2021). Сорбционно-десорбционная трансформация стока растворенных микроэлементов на геохимическом барьере река море по данным лабораторного экспериментального моделирования. Водные ресурсы, 48 (2), 207–212. https://doi.org/10.31857/S0321059621020152
- Соколов, Б. Л. (1996). Новые результаты экспериментальных исследований литогенной составляющей речного стока. Водные ресурсы, 23 (3), 278–287.
- Фишер, Н. К. и Гаретова, Л. А. (2021). Биогеохимическая характеристика донных отложений р. Тумнин (бассейн Японского моря). *География и природные ресурсы*, 42 (4), 115–121. https://doi.org/10.15372/GIPR20210412
- Форина, Ю. А. и Шестеркин, В. П. (2010). Особенности химического состава речных вод восточного макросклона северного Сихотэ-Алиня. *География и природные ресурсы*, 3, 81–87.
- Чудаев, О. В., Чудаева, В. А., Брагин, И. В. (2008). Геохимия термальных вод Сихотэ-Алиня. *Тихоокеанская геология*, 27 (6), 73–81.
- Шварцев, С. Л. (1998). Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра.
- Шестеркин, В.П. (2018). Гидрохимия рек природного заказника «Тумнинский». Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление, 3, 4–14.
- Шестеркин, В.П. (2019). Особенности химического состава природных вод бассейна реки Ботчи (Хабаровский край) в зимний период. *Региональные проблемы*, 22 (1), 38–43. https://doi.org/10.31433/2618-9593-2019-22-1-38-43
- Шестеркина, Н. М. и Шестеркин, В. П. (2022). Микроэлементы в воде малых рек бассейна р. Анюй (западный макросклон северного Сихотэ-Алиня). Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 333 (7), 104–114. https://doi.org/10.18799/24131830/2022/7/3294
- Chudaeva, V. A., Shesterkin, V. P., Chudaev, O. V. (2011). Trace Elements in Surface Water in Amur River Basin. *Water Resources*, 38 (5), 650–661.
- Chudaeva, V. A., Yurchenko, S. G., Chudaev, O. V. (2008). Chemical composition of precipitation in the southern part of the Russian Far East. *Water Resources*, 35 (1), 58–70.
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupre, B. (2003). Trace Elements in River Waters. In: J. I. Drever, ed., *Treatise on Geochemistry, Surface and Groundwater, Weathering and Soils*. Amsterdam: Elsevier, 5, 225–272.
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupre, B. (2014). Trace elements in river waters. *Treatise on Geochemistry* (Second Edition). Elsevier, 7, 195–235.
- Hichon, B., Perkins, E. N., Gunter, W. D., (1999). *Introduction to the Ground Water Geochemistry*. Sherwood Park (Alberta, Canada): Geosci. Publ.
- Lemly, A.D. (2004). Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59, 44–56.
- Pokrovsky, O. S. and Shott, J. (2002). Iron colloids /organic matter associated transport of major and their estuaries (NW Russia). *Chemical Geology*, 190 (1-4), 141-179.
- Shesterkina, N. M., Shesterkin, V. P., Talovskaya, V. S., Ri, T. D. (2020). Space and time variations of the concentrations dissolved forms of microelements in Amur river water. *Water Resources*, 47 (3), 629–640. https://doi.org/10.31857/S0321059620020170
- Wu, L. (2004). Review of 15 years research on ecotoxicology and remediation of land contaminated by agricultural drainage sediment rich in selenium. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 57, 257–269.

Статья поступила в редакцию 5 декабря 2023 г. Статья рекомендована к печати 20 июня 2024 г.

Информация об авторах:

Шестеркина Нина Михайловна — https://orcid.org/0000-0001-7053-6087, shesterkina@ivep.as.khb.ru *Шестеркин Владимир Павлович* — https://orcid.org/0000-0001-7271-82287, shesterkin@ivep.as.khb.ru

Trace elements in the river waters of the coast of the Tatar Strait (eastern macroslope of the northern Sikhote-Alin)

N. M. Shesterkina, V. P. Shesterkin

Federal State-Funded Institution of Science Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 56, ul. Dikopoltseva, Khabarovsk, 680000, Russian Federation

For citation: Shesterkina, N. M., Shesterkin, V. P. (2024). Trace elements in the river waters of the coast of the Tatar Strait (eastern macroslope of the northern Sikhote-Alin). *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 69 (3), 509–527. https://doi.org/10.21638/spbu07.2024.307 (In Russian)

The river basins of the northern Sikhote-Alin are unique, since most of the rivers are spawning for Pacific salmon, and the eastern slope of the Sikhote-Alin is a promising area for the construction of fish hatcheries. At the same time, in recent years, the anthropogenic impact on the territory has been increasing, mainly in the mouth areas of many small rivers flowing into the Tatar Strait. In 2010-2017 hydrochemical studies of the surface waters of the coast of the Tatar Strait were carried out. On the basis of the obtained results, a characteristic of the microelement composition of river and lake waters in the zone of mixing with sea water is given. Analysis of the data obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry on an ICP-MS Agilent 7500cx instrument made it possible to estimate the content of trace elements in the water of coastal rivers. The regional factors of the formation of the microelement composition of river waters, determined by the geological features of the catchment structure, are revealed. The elevated geochemical background determines the high concentrations of Cu, Zn, in some cases Cd, Co, Ni, As, Mn in river water. The influence of geochemical features and landscape structure of river catchments on the spatial variation and temporal variability of concentrations is shown. The influence of thermal springs and outflows of formation and fissure groundwater on the increase in the concentrations of individual elements V, Mo, Ba in the rivers of the Botchi and Koppi interfluve was noted. The thermal waters of the Tumninskoe geothermal field with a high content of As, Fe, Mn, Mo, and Cr caused a local increase in the As content in water bodies in the lower reaches of the Tumnin River. Interannual seasonal differences in the runoff of microelements depending on the degree of moisture in the catchment area were noted. Taking into account that the chemical composition of the rivers along the coast of the Tatar Strait is formed mainly in a remote and underdeveloped territory and is determined by natural processes, the obtained concentration values can be considered background.

Keywords: northern Sikhote-Alin, eastern macroslope, taiga rivers, trace elements, spatial and temporal variability.

References

- Arkhipov, B. S. (2009). Chemical composition and metal content of thermal waters of the northeastern Sikhote-Alin (Far East). *Pacific geology*, 28 (4), 116–122. (In Russian)
- Belozertseva, I. A., Vorobieva, I. B., Vlasova, N. V. (2022). Pollution of landscape components of the coast of Lake Baikal at the mouths of the Goloustnaya, Sarma, Kika and Barguzin rivers. *Geography and Natural Resources*, 42 (5), 92–103. https://doi.org/10.15372/GIPR20220510/ (In Russian)
- Boldovsky, N. V. (1994). *Underground waters of the East Sikhote-Alin volcanogenic belt*. Vladivostok: Dalnauka Publ. (In Russian)
- Chudaev, O. V., Chudaeva, V. A., Bragin, I. V. (2008) Geochemistry of Sikhote-Alin thermal waters. *Pacific geology*, 27 (6), 73–81. (In Russian)
- Chudaeva, V.A., Yurchenko, S.G., Chudaev, O.V. (2008). Chemical composition of precipitation in the southern part of the Russian Far East. *Water resources*, 35 (1), 58–70.

- Chudaeva, V. A., Shesterkin, V. P., Chudaev, O. V. (2011). Trace Elements in Surface Water in Amur River Basin. *Water resources*, 38 (5), 650–661.
- Dobrovolsky, V. V. (1983). Geography of trace elements. Global scattering. M.: Mysl Publ. (In Russian)
- Fisher, N.K. and Garetova, L.A. (2021). Biogeochemical characteristics of bottom sediments of the river. Tumnin (basin of the Sea of Japan). *Geography and natural resources*, 42 (4), 115–121. https://doi.org/10.15372/GIPR20210412 (In Russian)
- Forina, Yu. A. and Shesterkin, V. P. (2010). Features of the chemical composition of river waters of the eastern macroslope of the northern Sikhote-Alin. *Geography and natural resources*, 3, 81–87. (In Russian)
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupre, B. (2003). Trace Elements in River Waters. In: J. I. Drever, ed., *Treatise on Geochemistry, Surface and Groundwater, Weathering and Soils*. Amsterdam: Elsevier, 5, 225–272.
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupre, B. (2014). Trace elements in river waters. *Treatise on Geochemistry* (Second Edition). Elsevier, 7, 195–235.
- Gordeev, V.V. (1983). River flow into the ocean and features of its geochemistry. M.: Nauka Publ. (In Russian)
- Hichon, B., Perkins, E. N., Gunter, W. D. (1999). *Introduction to the Ground Water Geochemistry*. Sherwood Park (Alberta, Canada): Geosci. Publ.
- Kim, V.I., Shesterkin, V.P. (2004). Hydrological and hydrogeochemical studies on the rivers of the eastern Sikhote-Alin that are promising for fish breeding. In: *Regions of new development: development strategy: materials of the international scientific conference*. Khabarovsk: IVEP FEB RAN Publ., 88–91. (In Russian)
- Kozhevnikova, N. K., Boldeskul, A. G., Lutsenko, T. N., Shamov, V. V., Elovsky, E. V., Kasurov, D. (2022). Trace elements in river waters of mountain forest basins (south of the Russian Far East). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Engineering of georesources*, 333 (6), 190–205. https://doi.org/10.18799/2 4131830/2022/6/3548 (In Russian)
- Linnik, P.N. and Nabivanets, B.I. (1986). Forms of metal migration in fresh surface waters. Leningrad: Gidrometeoizdat Publ. (In Russian)
- Lemly, A.D. (2004). Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59, 44–56.
- Loginova, E. V., Lopukh, P. S. (2011). The content of trace elements in sea water. *Hydroecology*. Minsk: BGU Publ.
- Moiseenko, T.I. and Gashkina, N.A. (2007). Distribution of microelements in surface waters of land and features of their water migration. *Water resources*, 34 (4), 454–468. (In Russian)
- Nikanorov, A. M. (2008). Hydrochemistry. Rostov-on-Don: NOK Publ. (In Russian)
- Papina, T.S., Eirikh, A.N., Malygina, N.S., Eirikh, S.S., Ostanin, O.V., Yashina T.V. (2018). Trace element and isotope composition of the snow cover of the Katunsky Natural Biosphere Reserve (Republic Altai). *Ice and snow*, 58 (1), 41–55. (In Russian)
- Pokrovsky, O. S. and Shott, J. (2002). Iron colloids /organic matter associated transport of major and their estuaries (NW Russia). *Chemical Geology*, 190 (1–4), 141–179.
- Poturai, V. A., Strochinskaya, S. S., Kompanichenko, V. N. (2018). Comprehensive biogeochemical characteristics of the thermal waters of the Tumninskoye field. *Regional problems*, 21 (1), 22–30. (In Russian)
- Muranov, A. P., ed. (1970). *Resources of surface waters of the USSR*. T. 18. Far East. Vol. 2. Lower Amur. Leningrad: Gidrometeoizdat Publ. (In Russian)
- Savenko, A.V., Savenko, V.S. Pokrovsky, O.S. (2021). Sorption-desorption transformation of the runoff of dissolved trace elements at the river-sea geochemical barrier according to laboratory experimental modeling data. Water resources, 48 (2), 207–212. https://doi.org/10.31857/S0321059621020152 (In Russian)
- Shesterkin, V. P. (2018). Hydrochemistry of the rivers of the Tumninsky nature reserve. *Water management in Russia: Problems, technologies, management*, 3, 4–14. (In Russian)
- Shesterkin, V.P. (2019). Features of the chemical composition of natural waters of the Botcha River basin (Khabarovsk Territory) in winter. *Regional problems*, 22 (1), 38–43. https://doi.org/10.31433/2618-9593-2019-22-1-38-43 (In Russian)
- Shesterkina, N. M. and Shesterkin, V. P. (2022). Trace elements in the water of small rivers in the basin of the river. Anyui (western macroslope of northern Sikhote-Alin). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Engineering of georesources*, 333 (7), 104–114. https://doi.org/10.18799/24131830/2022/7/3294 (In Russian)

Shesterkina, N. M., Shesterkin, V. P., Talovskaya, V. S., Ri, T. D. (2020). Space and time variations of the concentrations dissolved forms of microelements in Amur river water. *Water resources*, 47 (3), 629–640. https://doi.org/10.31857/S0321059620020170

Shvartsev, S. L. (1998). Hydrogeochemistry of the hypergenesis zone. M.: Nedra Publ. (In Russian)

Sokolov, B. L. (1996). New results of experimental studies of the lithogenic component of river runoff. *Water resources*, 23 (3), 278–287. (In Russian)

Wu, L. (2004). Review of 15 years research on ecotoxicology and remediation of land contaminated by agricultural drainage sediment rich in selenium. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 57, 257–269.

Received: December 5, 2023 Accepted: June 20, 2024

Authors' information:

 $\label{lem:nina_model} \emph{Nina} \ M. \textit{Shesterkina} - \ \text{https://orcid.org/0000-0001-7053-6087}, shesterkina@ivep.as.khb.ru \\ \textit{Vladimir P. Shesterkin} - \ \text{https://orcid.org/0000-0001-7271-8228}, shesterkin@ivep.as.khb.ru \\ \textit{Vladimir P. Shes$