

9. **Нормы** радиационной безопасности НРБ-76/87 и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений ОСП-72/87. — М.: Энергоатомиздат, 1988.
10. **Критерии** оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия. — М., 1992.
11. **Алексеев С. В.** Криогенез подземных вод и горных пород (на примере Далдыно-Алакитского района Западной Якутии). — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.

*Институт мерзлотоведения СО РАН,  
Институт физико-технических проблем Севера  
СО РАН, Якутск*

*Поступила в редакцию  
5 марта 2004 г.*

УДК 547.992

**С. И. ЛЕВШИНА**

## **ГУМУСОВЫЕ КИСЛОТЫ В РЕЧНЫХ ВОДАХ ПРИАМУРЬЯ**

*Представлены данные по содержанию гумусовых веществ в речных водах бассейна среднего и нижнего Амура (результаты исследования 2003–2004 гг.). Максимальное содержание гуминовых и фульвокислот приходится на периоды летне-осенних паводков, минимум — на зимнюю межень. Концентрации фульвокислот на порядок выше, чем гуминовых. Вклад гумусовых веществ в общую органическую составляющую речных вод оценивается в пределах 25–55 % от общего содержания органического углерода.*

*Presented are the data on concentration of humus substances in the river waters of the Middle and lower Amur basin (based on research findings for the 2003–2004 period). Maximum and minimum concentrations of humic and fulvic acids correspond to periods of summer-autumn floods, and to a low water period in winter, respectively. Concentrations of fulvic acids are an order of magnitude higher compared to humic acids. The contribution of humic acids to total organic content of the river waters varies from 25 to 55 % of total content of organic carbon.*

Гумусовые вещества (ГВ) — самый распространенный класс природных органических соединений в гидросфере [1] — представляют собой сложные смеси биологически устойчивых высокомолекулярных полифункциональных соединений (сложные макромолекулярные фенольные карбоксикислоты). Гумусовые кислоты — гуминовые и фульвокислоты (ГФК) — активно участвуют в процессах миграции и концентрации элементов в природных водах. Они содержатся не только в водах, но и в почвах, донных осадках — всюду, где происходят процессы биотрансформации органических остатков. Почвы — важнейший источник ГВ для природных вод, куда они поступают в зависимости от интенсивности их водной миграции [2].

Дополнительным источником водного гумуса могут служить продукты сточных вод, очень сходные с почвенными ГВ по элементному составу, наличию кислородсодержащих групп и другим параметрам [3]. Для рек, проходящих через крупные промышленные центры, их вклад в общую сумму речных органических веществ (ОВ) может быть значительным. Соотношение гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) в речных водах, их количественные и качественные характеристики отличаются от таковых в почвах [1, 4].

Сведения о генезисе и закономерностях распределения ГК и ФК в водах важны при решении многих гидрохимических и ландшафтно-геохимических задач, а также при разработке методов водоподготовки на очистных станциях городских водоканалов. Особенно остро эта проблема стоит в Хабаровске и других крупных городах, расположенных вдоль Амура, воды которого с высоким показателем цветности (в паводки — до 200 град. по Со-Рт шкале) богаты органическими веществами [5, 6], в частности ГК и ФК. При относительно хорошей изученности химического состава и динамики вод главных рек Приамурья их органическая составляющая исследована значительно слабее, и сведения о содержании в них этих кислот практически отсутствуют. Известны лишь результаты определения отдельных фракций гумусовых соединений кислого характера [7], а также содержания ГК и ФК в воде Петропавловского озера [8].

© 2006 Левшина С. И.

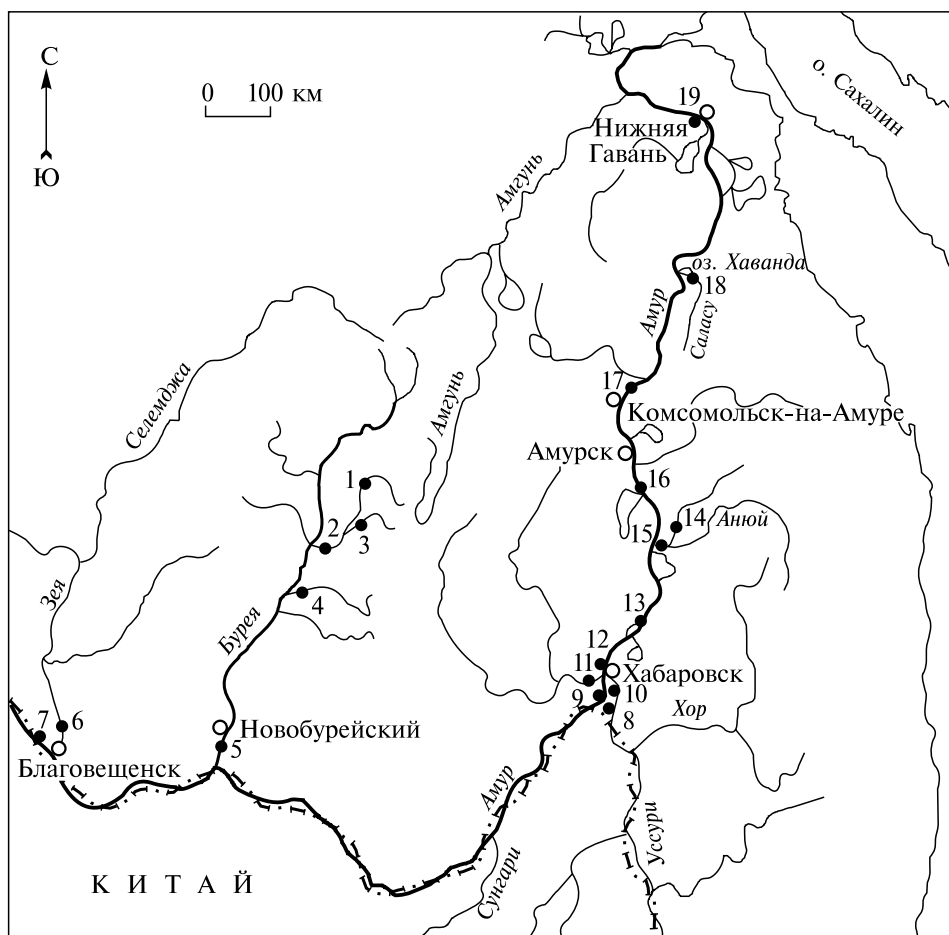


Схема расположения станций отбора проб воды (1–19, см. таблицу).

Цель настоящей работы — выявление закономерностей распределения и сезонного изменения гуминовых и фульвокислот в ряде рек Приамурья. Объектами исследований (2003–2004 гг.) послужили пробы воды Амура, его главных притоков и некоторых малых рек Приамурья. Станции отбора проб выбраны с учетом того, чтобы охарактеризовать основные водные массы водотоков (см. рисунок).

Пробы воды отбирались с глубины 0,5 м в основные фазы гидрогеологического режима (летне-осеннюю и зимнюю межени, периоды паводков). В Амуре, Зее, Уссуре и Тунгуске пробы взяты по всей ширине реки, на остальных водотоках — в середине русла. В районе Благовещенска пробы воды Амура брались на полуостровах от российского берега до фарватера. В 2003 г. летний паводок прошел после продолжительной засухи. Из-за трудностей отбора проб в реках Ургал, Чегдомын и других анализ воды проводился по единичным пробам. В зимнюю межень содержание ГК и ФК в водах наблюдалось только на гидрологическом створе Амура в районе Хабаровска (железнодорожный мост).

В основном ГК и ФК определялись из одной пробы воды фотометрическим методом — концентрированием путем вымораживания и дальнейшего высушивания при температуре 45 °С, выделением ФК на сефадексах марки G-15 [9]. Для сравнения часть данных выявлялась методом, основанным на концентрировании и выделении гумусовых веществ на целлюлозных анионообменниках с последующим фотометрическим определением. Для расчета в пробах доли углерода ГК и ФК от общего одновременно определялись органический углерод ( $C_{орг}$ ) методом сухого сжигания в кварцевой трубке [9] и химическое потребление кислорода (ХПК) стандартным методом.

В работе использовались коэффициенты пересчета величин ХПК на  $C_{орг}$  с учетом гидрологических фаз. Основанием для этого послужили определенные нами, а также средние расчетные коэффициенты для речных вод России [10, 11]. При расчете гидрохимических параметров применялись методы математической обработки.

Установлено, что исследованные речные воды содержат значительное количество ГВ (см. таблицу), особенно воды верхних притоков Буреи — Ургала, Чегдомына, Дубликана, дренирующих водосборы с типичным для центральной части бассейна Амура таежным почвообразованием. В период

**Данные исследований речных вод Приамурья по содержанию в них гуминовых и фульвокислот**

Станция (см. ри- сунок)	Время отбора проб	Кол-во проб	C <sub>орг</sub> , мг С/дм <sup>3</sup>	Гуминовые кислоты		Фульвокислоты		C <sub>фк</sub> C <sub>гк</sub>
				мг С/дм <sup>3</sup>	% от C <sub>орг</sub>	мг С/дм <sup>3</sup>	% от C <sub>орг</sub>	
				<i>Ургал (верховье)</i>				
1	Лето	1	8,2	0,32	3,9	3,30	40,2	10,3
				<i>Ургал (устье)</i>				
2	»	1	11,2	0,54	4,8	3,80	33,9	7,0
				<i>Чегдомын</i>				
3	»	1	10,2	0,79	7,7	4,51	44,2	5,7
				<i>Дубликан</i>				
4	»	1	10,0	0,35	4,5	4,33	43,3	12,4
				<i>Буря (пос. Новобурейский)*</i>				
5	Лето	3	10,0–12,9 (12,0)	0,50–0,56 (0,54)	4,5	5,00–5,11 (5,02)	41,8	9,3
	Осень	3	7,2–7,7 (7,5)	0,38–0,41 (0,40)	5,3	3,52–3,77 (3,71)	49,0	9,3
				<i>Зея (устье)</i>				
6	Лето	5	11,5–13,0 (12,0)	0,31–0,34 (0,32)	2,7	4,10–4,23 (4,12)	34,3	12,9
	Осень	5	8,0–8,5 (8,5)	0,24–0,26 (0,25)	2,9	3,34–3,38 (3,36)	39,5	13,4
				<i>Амур, выше Благовещенска</i>				
7	Лето	6	8,7–9,5 (9,0)	0,18–0,19 (0,19)	2,1	2,29–2,30 (2,30)	25,6	12,1
	Осень	6	6,0–6,7 (6,0)	0,17–0,19 (0,17)	2,8	1,71–1,74 (1,71)	28,5	10,1
				<i>Усури (устье)</i>				
8	Лето	6	4,5–7,5 (7,0)	0,13–0,16 (0,15)	2,1	1,60–1,66 (1,60)	22,9	10,6
				<i>Амур, выше Хабаровска (о. Ромашикин)</i>				
9	Лето	10	11,3–17,2 (11,8)	0,49–0,61 (0,59)	5,0	3,12–3,56 (3,40)	28,8	5,8
	Осень	10	5,3–10,4 (7,2)	0,21–0,26 (0,23)	3,2	2,15–2,51 (2,40)	33,3	10,4
				<i>Амур, протока Амурская</i>				
10	Лето	6	6,7–12,1 (8,9)	0,38–0,48 (0,45)	5,1	2,60–2,71 (2,70)	30,3	6,0
	Осень	6	3,8–5,8 (5,5)	0,21–0,25 (0,23)	4,2	1,87–1,93 (1,91)	34,7	8,3
				<i>Тунгуска (6 км от устья)*</i>				
11	Лето	5	6,0–6,8 (6,0)	0,10–0,12 (0,11)	1,8	1,55–1,71 (1,58)	26,3	14
				<i>Амур, Хабаровск (ж/д мост)</i>				
12	Зима	12	5,3–9,8 (6,4)	0,15–0,18 (0,16)	2,5	0,9–1,8 (1,5)	23,4	9,4
				<i>Амур, с. Сикачи-Алян</i>				
13	Лето	10	7,5–15,5 (9,3)	0,28–0,35 (0,33)	3,5	2,25–2,28 (2,27)	24,4	6,9
	Осень	10	5,3–7,5 (6,8)	0,23–0,29 (0,27)	4,0	1,98–2,07 (2,02)	29,7	7,5
				<i>Маном (устье)*</i>				
14	Лето	2	3,8	0,11	2,9	1,3	34,2	12,0
				<i>Аной</i>				
15	Лето	4	2,9–3,4 (3,0)	0,07–0,09 (0,09)	3,0	0,90–1,12 (0,91)	30,3	10,0
				<i>Амур, выше Амурска (с. Малмыж)</i>				
16	Лето	12	7,5–9,0 (7,8)	0,24–0,29 (0,26)	3,3	2,03–2,16 (2,10)	26,9	8,1
	Осень	10	6,0–9,0 (7,6)	0,20–0,25 (0,23)	3,0	1,90–1,97 (1,92)	25,3	8,3
				<i>Амур, ниже Комсомольска-на-Амуре</i>				
17	Лето	8	9,8–12,5 (10,7)	0,22–0,28 (0,27)	2,5	2,28–2,36 (2,33)	21,8	8,6
	Осень	8	6,8–12,3 (8,0)	0,21–0,25 (0,24)	3,0	1,95–2,21 (2,18)	27,3	9,1
				<i>Саласу*</i>				
18	Лето	1	2,2	0,12	5,5	0,62	28,2	5,2
				<i>Амур, с. Нижняя Гавань*</i>				
19	Лето	2	6,8	0,29	4,2	2,33	34,3	8,2

Примечание. Приведены пределы изменений показателей и их средние значения (в скобках). Звездочкой отмечены результаты 2004 г.

наблюдений (лето 2003 г.) в них отмечено наибольшее количество **ФК** — 3,3–4,5 мг С/дм<sup>3</sup>, или 35–45 %  $C_{\text{общ}}$ . По содержанию **ГК** в этой группе рек выделялся Чегдомын (см. таблицу, ст. 3), а в водах остальных рек их было в полтора-два раза меньше. В целом высокое содержание **ГК** и **ФК** объясняется широким развитием в почвах этой части бассейна процессов Al-Fe-гумусовой миграции подвижных, в том числе водорастворимых, продуктов гумусообразования. В районе водосбора р. Чегдомын, по-видимому, имеет место дополнительное поступление **ГК** с отходами каменноугольного производства.

Однако самое высокое содержание **ФК** (в пределах 5,0 мг С/дм<sup>3</sup>) наблюдается в воде Буреи (ст. 5) ниже впадения в нее указанных притоков. Содержание **ГК** также достаточно высоко, но на порядок ниже. Доля **ГФК** в общем  $C_{\text{орг}}$  здесь максимальна и составляет 50 % и более. На содержание и состав **ГВ** речного стока большое влияние оказывает горнотаежное почвообразование, характерная черта которого в бассейне среднего и нижнего Амура — формирование кислого гумуса, богатого мигрирующими фракциями **ГК** и **ФК** [5, 12]. Важно также то, что их большая часть, особенно **ФК**, в буротаежных почвах не закреплена минеральной основой, свободно мигрирует в почвенном профиле и выходит за его пределы, чему способствуют небольшая мощность почв и их сильная щебнистость.

Высокое содержание **ГВ** установлено также в водах устьевой части Зеи, хотя по сравнению с Буреей **ГК** здесь меньше на 35 %, а **ФК** — на 15 %. Общая доля **ГФК** здесь составила 40 %  $C_{\text{орг}}$ . Уменьшение поступления подвижных фракций **ОВ** из почв водосборов бассейна Зеи в определенной степени ограничено криогенными процессами, которые здесь выражены сильнее, чем в буротаежных почвах бассейна Буреи. В почвенном покрове горнотаежной части Зеи возрастает доля глеевых почв (глееземов), распространенных преимущественно в мерзлотных условиях светлохвойной тайги, где **ГВ** в основном мигрируют в виде фульватной части гумуса, а также подвижных железо-органических комплексов [13, 14].

Следует отметить, что в водах Амура выше устья Зеи (выше Благовещенска, ст. 7) установлено более низкое содержание гумусовых веществ, чем в воде Зеи и Буреи. Так, максимальное содержание **ГК** летом и осенью не превышало 0,19 мг С/дм<sup>3</sup>, а **ФК** в летние паводки — 2,3 мг С/дм<sup>3</sup>, осенью — 1,7 мг С/дм<sup>3</sup>. В целом **ГФК** снизились до 30 %  $C_{\text{орг}}$ . Эти характеристики условно приняты нами новыми по отношению к пробам воды нижележащих станций отбора.

В водах исследованного участка Амура по содержанию **ГК** и **ФК** установлены определенные тенденции. Так, максимальное содержание **ГК** и **ФК** обнаружено летом у о. Ромашкина (ст. 9) выше г. Хабаровска, осенью же содержание **ГК** и **ФК** существенно снизилось. Высокое летнее содержание **ГВ** обусловлено прошедшим паводком и поверхностным смывом с окрестных территорий. В протоке Амурской (ст. 10) показатели содержания гумусовых веществ на 20–25 % ниже, чем в основном русле реки.

Вниз по течению Амура, в районе с. Сикачи-Алян (ст. 13) летом для воды характерны высокие содержания гумусовых веществ, но они ниже, чем на станции 9, особенно в летний паводок. На отрезке от с. Малмыж до Амурска (ст. 16) в водах Амура установлены наименьшие из всех содержания **ГК** и **ФК**. Доля **ГФК** не превышала 30 %  $C_{\text{орг}}$ , что свидетельствует о существенном снижении поступления органических веществ из окружающих почв и ландшафтов.

Количество в речной воде гумусовых веществ, особенно **ФК**, вновь возрастает в районе Комсомольска-на-Амуре (ст. 17) и далее вниз по течению реки к с. Нижняя Гавань (ст. 19), где доля **ГФК** в воде основного русла достигает 39 %, что, видимо, связано с влиянием выноса высокоокрашенных, богатых гумусовыми веществами вод оз. Удыль. Для протоки Ухты, соединяющей это озеро с Амуром, летом характерны постоянно высокие содержания **ОВ** (цветность воды очень высока — 164 град., перманганатная окисляемость и ХПК слабоповышенны, соответственно 13 и 21 мг О/дм<sup>3</sup>). При этом на долю **ГФК** в озерно-проточной воде приходилось до 90 %  $C_{\text{орг}}$ , что обусловлено выносом органических веществ гумусового происхождения из широко развитых в районе озера эвтрофных болот, занимающих около 1200 км<sup>2</sup> [15].

Таким образом, доля **ГК** и **ФК** от  $C_{\text{орг}}$  в среднем для Амура за рассматриваемые летне-осенние периоды составила 25–40 %. Это вполне согласуется с общей оценкой содержания гумусовых кислот в реках зоны южной тайги и смешанных лесов [16, 17].

Реки, дренирующие Среднеамурскую низменность, содержали меньше гумусовых веществ, чем воды Амура на этом же участке. В водах Усури (ст. 8) летом **ГК** было меньше на 20 %, а **ФК** — на 30 %. Общая доля гумусовых веществ не превышала 25 %  $C_{\text{орг}}$ , что объясняется формированием химического состава вод этой реки под влиянием стока преимущественно с горной территории. Для воды Тунгуски (ст. 11) содержание **ГК** и **ФК** было более чем в два раза ниже, чем в Амуре. Для правобережных притоков Амура — Маномы (ст. 14) и Анюя (ст. 15) характерны еще более низкие содержания гумусовых веществ в воде — **ГК** около 0,1 мг С/дм<sup>3</sup> и **ФК** чуть более 1 мг С/дм<sup>3</sup>, что объясняется высокой дренируемостью почв водосборов Сихотэ-Алиня и меньшим вкладом заболоченных почв межгорных впадин. Минимальное количество гумусовых веществ установлено в водах р. Саласу (ст. 18).

Зимой миграционные потоки ОВ в отличие от летне-осеннего периода сокращаются, питание реки в основном идет за счет грунтовых вод, а соответственно уменьшается и содержание в них гумусовых веществ. В зимнюю межень они в воде Амура определялись только в пределах одного створа (ст. 12). Содержание ГК и ФК в это время было минимальным, общая доля ГФК не превышала 25 %  $C_{орг}$ .

При сравнении рассмотренных данных, полученных по методике выделения ГК и ФК на сефадексах, с данными при выделении ГВ на целлюлозных анионообменниках нами установлено, что в большинстве рек бассейна нижнего Амура преобладающая часть органических веществ находится в растворенном состоянии и для их определения могут быть использованы обе методики. Напротив, в водах Амура часто высока доля взвешенного органического вещества (ВОВ), поэтому при работе на целлюлозных анионообменниках содержание ГК и ФК понижается в среднем на 20 и 5 % соответственно. Следовательно, в периоды паводков, сопровождающихся повышенной мутностью воды, целесообразно количество гумусовых веществ определять с учетом ВОВ.

Таким образом, воды Амура и его основных притоков Зеи и Буреи характеризуются высоким содержанием гумусовых веществ — в среднем 25–55 % от общего содержания органического углерода. Максимум их содержания в реках приходится на период паводков (при их поступлении с поверхностных водосборов), минимум — на зимнюю межень. Наиболее богаты гуминовыми и фульвокислотами воды Буреи и Зеи. Обычно содержание фульвокислот на порядок выше, чем гуминовых, что связано с их большей подвижностью в экосистемах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скопинцева Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус) // Труды Гос. океаногр. ин-та. — 1950. — Вып. 17 (29).
2. Добровольский В. В. Основы биогеохимии. — М.: Академия, 2003.
3. Manka J., Rebhum V., Mandelbaum A., Bortinder A. Environmental characterization of organisms in secondary effluents // Science. — 1974. — Vol. 8.
4. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990.
5. Иванов Г. И. Почвообразование на юге Дальнего Востока. — М.: Наука, 1976.
6. Погадаев Г. И. Сезонное распределение органических веществ в водах рек Амурского бассейна // Вопросы географии Дальнего Востока. — Хабаровск, 1973. — № 13.
7. Семенов А. Д., Пашанова А. П., Кишкина Т. С., Немцева Л. И. Содержание отдельных групп органических веществ в водах некоторых рек Советского Союза // Гидрохимические материалы. — Л., 1966. — Т. 17.
8. Неудачин А. П., Неудачина И. И. Биогеохимическая характеристика озера Петропавловское // Биогеохимическая экспертиза состояния окружающей среды. — Владивосток: Дальнаука, 1993.
9. Семенов А. Д. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. — Л.: Гидрометеиздат, 1977.
10. Алевкин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. — Л.: Гидрометеиздат, 1973.
11. Мальцев А. В., Тарасов М. Н., Смирнов М. П. Отношения между величинами перманганатной окисляемости и содержанием органического углерода в речных водах СССР // Гидрохимические материалы. — Л., 1975. — Т. 66.
12. Смирнов М. П. Содержание и режим органических веществ и минерализации речных вод зоны южной тайги и смешанных лесов СССР // Гидрохимические материалы. — Л., 1977. — Т. 68.
13. Ершов Ю. И. Закономерности почвообразования и выветривания в зоне перехода от Евразийского континента к Тихому океану. — М.: Наука, 1984.
14. Ананко Т. В., Фридланд В. М. Формирование горных бурых лесных почв, буротаежных почв и подбуров хребта Тукурингра // Почвоведение. — 1983. — № 10.
15. Мордовин А. М. Некоторые данные о химическом составе воды озера Удыль // Природные воды Дальнего Востока. — Хабаровск, 1973.
16. Смирнов М. П., Тарасов М. Н., Демидов В. Д. Содержание гумусовых кислот в речных водах СССР // Гидрохимические материалы. — Л., 1978. — Т. 74.
17. Артемьев В. Е. Геохимия органического вещества в системе река—море. — М.: Наука, 1993.