

УДК 551.464:543.319

**ГИДРОХИМИЯ ЭСТУАРИЯ РЕКИ ТУМАННОЙ (ЯПОНСКОЕ МОРЕ)**

© 2018 г. П. Я. Тищенко, П. Ю. Семкин, Г. Ю. Павлова, П. П. Тищенко, В. Б. Лобанов, А. А. Марьяш, Т. А. Михайлик, С. Г. Сагалаев, А. Ф. Сергеев, Е. Ю. Тибенко, Н. Д. Ходоренко, Р. В. Чичкин, М. Г. Швецова, Е. М. Шкирникова

*Тихоокеанский океанологический институт им. В. И. Ильичева, ДВО РАН, Владивосток, Россия  
e-mail: ttravel@poi.dvo.ru*

Поступила в редакцию 08.06.2016 г.

В мае и октябре 2015 г. на 13 станциях исследованы гидролого-гидрохимические характеристики эстуария р. Туманной. В ходе работ выполнялось вертикальное зондирование профилографом с датчиками температуры, электропроводности, растворенного кислорода, флуоресценции хлорофилла, мутности и проводился отбор проб воды с поверхностного и придонного слоя воды. В пробах воды определяли макрокомпонентный состав, pH, щелочность, соленость, концентрации растворенного кислорода, главных биогенных веществ, растворенного органического углерода, гумусового вещества и изотопный состав воды –  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta\text{D}$ . Данный эстуарий является микроприливным с "временем жизни" речных вод около 10 час. Для мая обнаружено "цветение" фитопланктона в верхнем слое эстуария. Для поверхностных горизонтов гидрохимические параметры являются линейной функцией от солености. Для придонных горизонтов все параметры за исключением макро-ионов и изотопов воды,  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta\text{D}$  проявляют существенную неконсервативность. Главная причина неконсервативного поведения гидрохимических параметров придонных вод состоит в разложении биомассы фитопланктона на дне эстуария. В мае установлены гипоксийные условия придонных вод эстуария.

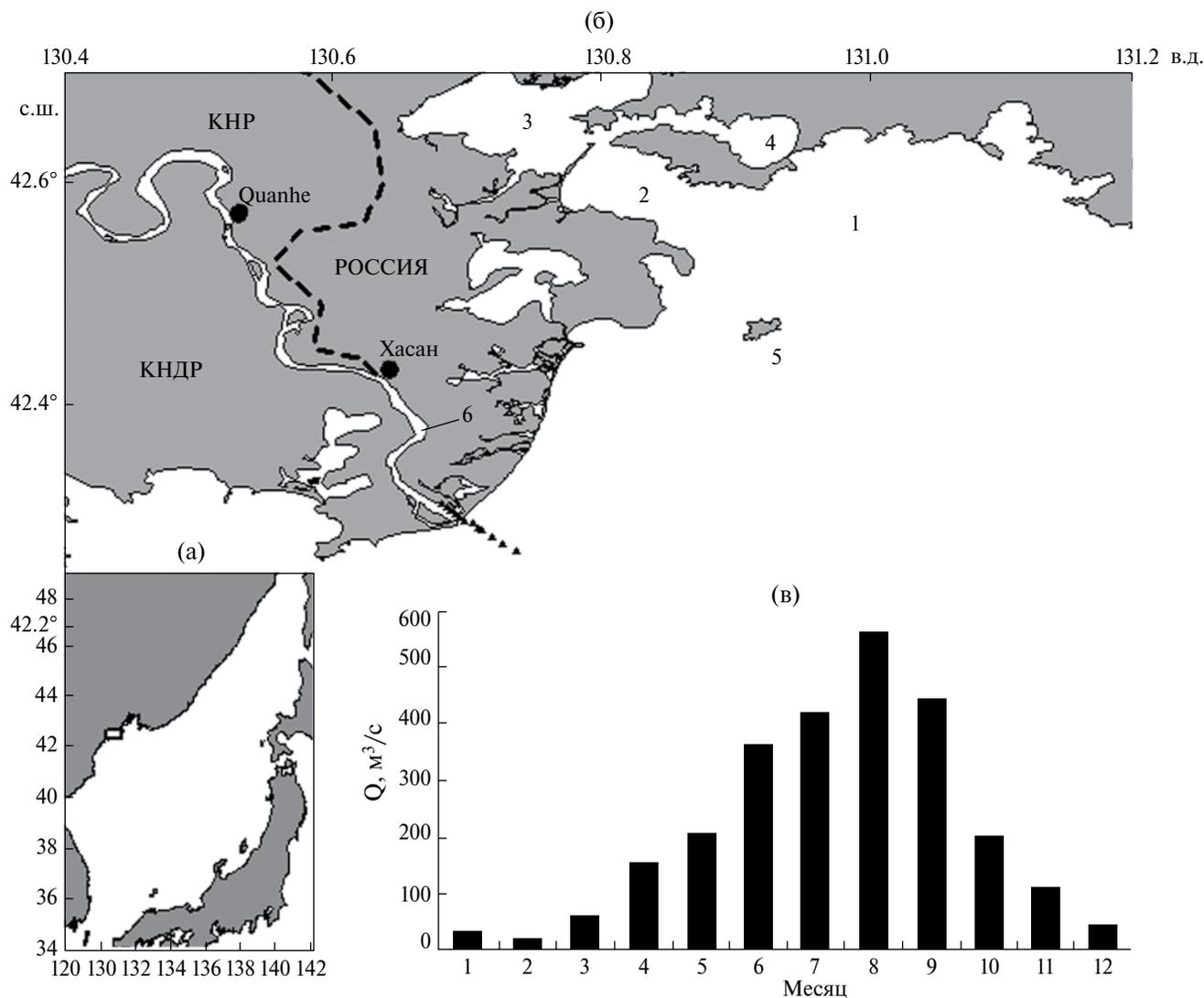
DOI: 10.7868/S003015741802003X

**ВВЕДЕНИЕ**

Широкий общественный и научный интерес к эстуариям реки Туманной возник на рубеже 20–21 веков в связи с международным проектом, разработанным под эгидой ООН, о создании свободной экономической зоны (Tumen River Economic Zone – TREZ) с территорией около 100 км<sup>2</sup> [1, 16]. Затем возник вариант Программы развития района р. Туманной (Tumen River Area Development Programme – TRADP). Позже этот проект был опять преобразован: сначала в создание региона экономического развития (Tumen River Economic Development Area – TREDА), а потом – в "Туманган" (корейское название реки Туманная), в рамках которого предполагалось строительство порта-мегаполиса с участием КНДР, КНР и России [1, 16]. Предварительным условием выполнения проекта было проведение экологических исследований. Такие исследования со стороны России были проведены в устье р. Туманной и в сопредельной к устью акватории России институтом биологии моря (ИБМ) и Тихоокеанским институтом географии (ТИГ) ДВО РАН с участием Дальневосточного научно-исследовательского гидрометеорологического института (ДВНИГМИ) [16–18]. Несмотря на то что эта работа носила комплексный характер, т.е. включала гидрологические,

гидрохимические и гидробиологические исследования, в ней отсутствовали параметры, которые могли бы характеризовать интенсивность продукционно-деструкционных процессов: растворенный кислород, биогенные вещества, растворенные формы органического и неорганического углерода.

Изучение именно этих параметров позволило установить в 2013 г. аноксию придонных вод в юго-западной части Дальневосточного морского биосферного заповедника в 23 км северо-восточнее устья р. Туманной [11, 33]. Дальнейшие исследования показали сезонный характер дефицита кислорода в придонном слое во впадине, расположенной между о. Фуругельма и материковым склоном [13]. Причины формирования гипоксии в морском заповеднике пока полностью не понятны. Сравнительно небольшое расстояние от устья р. Туманной до района гипоксии (23 км) заставило нас обратить внимание на роль реки в биогеохимических процессах юго-западной части залива Петра Великого. В связи с этим в мае и октябре 2015 г. нами были проведены подробные гидролого-гидрохимические исследования юго-западной части залива Петра Великого, которые включали изучение эстуария р. Туманной. В данной работе излагаются результаты исследования р. Туманной, проведенные в весенний и осенний сезоны 2015 г.



**Рис. 1.** (а) – Японское море, прямоугольником отмечен район исследования; (б) – треугольниками показано расположение гидрохимических станций, выполненных в эстуарии р. Туманной 18.05 и 22.10. 2015 г. 1 – открытая часть залива Посьета, 2 – б. Рейд Паллада, 3 – б. Экспедиции, 4 – б. Новгородская, 5 – о. Фуругельма, 6 – р. Туманная. Пунктиром показана сухопутная граница между Россией и Китаем; (в) – среднемесячный расход р. Туманной на основе результатов гидрологической станции в Quanhe [37].

## ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Река Туманная (китайское название – Тумынь-цзянь, корейское – Туманган, в старой русской географической литературе – Туманганг, до 1974 г. – Тюмень-Ула, в англоязычной литературе – Tumen или Dumen River) берет начало на плоскогорье Чанбайшань с восточного склона потухшего вулкана Пектусан ( $41^{\circ}58.167'$  с.ш.  $128^{\circ}10.933'$  в.д.). Общая площадь водосбора реки составляет  $33\,000\text{ км}^2$ . Большая часть бассейна реки Туманной расположена в гористой местности, что обусловило выраженный горный характер реки [16]. Это самая крупная река в Приморском крае, впадающая в Японское море на западной границе залива Петра Великого

(рис. 1). В верхнем течении подстилающими горными породами являются вулканический трахит и кислые базальты, в среднем течении – основные базальты, а в нижнем течении – преимущественно граниты [27]. Длина реки –  $505.4\text{ км}$ , основные притоки с левого берега – реки Гая, Буэрхатон, Хайлань и Хунчунь [16, 40]. На всем протяжении, за исключением последних  $17\text{ км}$  до устья, р. Туманная является пограничной рекой между КНДР и КНР. На последнем участке, перед впадением в Японское море ( $42^{\circ}17.65'$  с.ш.  $130^{\circ}41.783'$  в.д.), по р. Туманной проходит граница между Россией и КНДР. По данным гидрографической станции в г. Quanhe, которая расположена примерно в  $50\text{ км}$  выше устья реки, среднегодовой расход

реки составляет  $215 \text{ м}^3/\text{с}$  [37]. Благодаря муссонному климату расход реки существенно зависит от сезона. Как правило, максимальный расход наблюдается летом (рис. 1). В конце ноября происходит ледостав, а в конце марта – начале апреля река освобождается ото льда. Для залива Петра Великого характерны неправильные полусуточные приливные колебания уровня, максимально возможная величина которых составляет 40–50 см [12, 34]. Поэтому эстуарий реки Туманной можно рассматривать как микроприливной, в соответствии с классификацией, приведенной в работах [3, 8].

Гидролого-гидрохимические исследования эстуария р. Туманной проводились для двух сезонов: 18 мая и 22 октября. Для каждого сезона было выполнено по 13 станций, расположение которых показано на рис. 1. На станциях выполнялось вертикальное зондирование профилей температуры, электропроводности (солёности), растворенного кислорода, флуоресценции хлорофилла и мутности с помощью зонда Rinko-Profilier ASTD102 (JFE Advantech, Япония). При зондировании использовался оптический датчик кислорода японского производства.

Пробы воды отбирались с поверхностного горизонта (батометр располагался горизонтально в слое 10–40 см) и придонного (0.5–1 м от дна) горизонта с помощью 5-литрового батометра Нискина. Пробы доставлялись на борт НИС "Профессор Гагаринский". В день отбора выполнялись следующие определения: рН, общая щёлочность (ТА – Total Alkalinity), концентрация растворенного кислорода, концентрация главных биогенных веществ (растворенный кремний, фосфаты, нитраты, нитриты, аммоний), фильтрация хлорофилла *a*. Пробы на солёность, растворенный органический углерод (РОУ), гумусовое вещество (НС), концентрацию хлорофилла и макрокомпонентный ионный состав анализировали в береговой лаборатории. Параметры карбонатной системы ( $\text{pH}_{in situ}$ , DIC – растворенный неорганический углерод ( $\text{DIC} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ ),  $\text{pCO}_2$  – парциальное давление двуокиси углерода) были рассчитаны, используя измеренные величины рН, щёлочности и концентрации гумусового вещества [14]. Подробное описание методик измерений щёлочности и рН приведены в работах [9] и [14], соответственно. Определение биогенных элементов было выполнено спектрофотометрическим методом с помощью стандартной процедуры [6]. Содержание РОУ было измерено на анализаторе TOC–VCPN производства Shimadzu [10]. Концентрации макроионов были измерены методом ионно-обменной хроматографии на хроматографе LC-20A Shimadzu. Изотопный состав воды определяли с помощью лазерного анализатора Picarro L2130-I, в качестве стандарта использовался стандарт VSMOW-2. Воспроизводимость метода равна 0.1‰ для  $\delta^{18}\text{O}$  и 0.5‰ для  $\delta\text{D}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Река Туманная впадает в Японское море двумя водотоками на западной границе залива Петра Великого (рис. 1б). Вершина дельты находится в 3.5 км от устьевого створа. Нами исследовался левый, основной водоток, ширина которого  $\sim 600$  м. По середине левого водотока проходит государственная граница между РФ и КНДР. Ширина правого водотока, который находится в пределах КНДР, составляет  $\sim 200$  м. Результаты зондирования температуры и солёности позволили установить, что интрузия морских вод распространяется на три километра выше по течению от бара реки (рис. 2). Также были определены положения фронтальных зон и глубина халоклина.

Данные *T*, *S*-зондирования (рис. 2) позволили примерно оценить объём пресной воды во внутренней части эстуария – около  $6 \times 10^6 \text{ м}^3$  (глубина 2.5 м, ширина 800 м, длина 3 км). Зная среднегодовой расход реки ( $215 \text{ м}^3/\text{с}$  [37]), можно по известному соотношению [30] рассчитать время, необходимое для полной замены пресных вод во внутренней части эстуария (время "жизни" пресных вод):

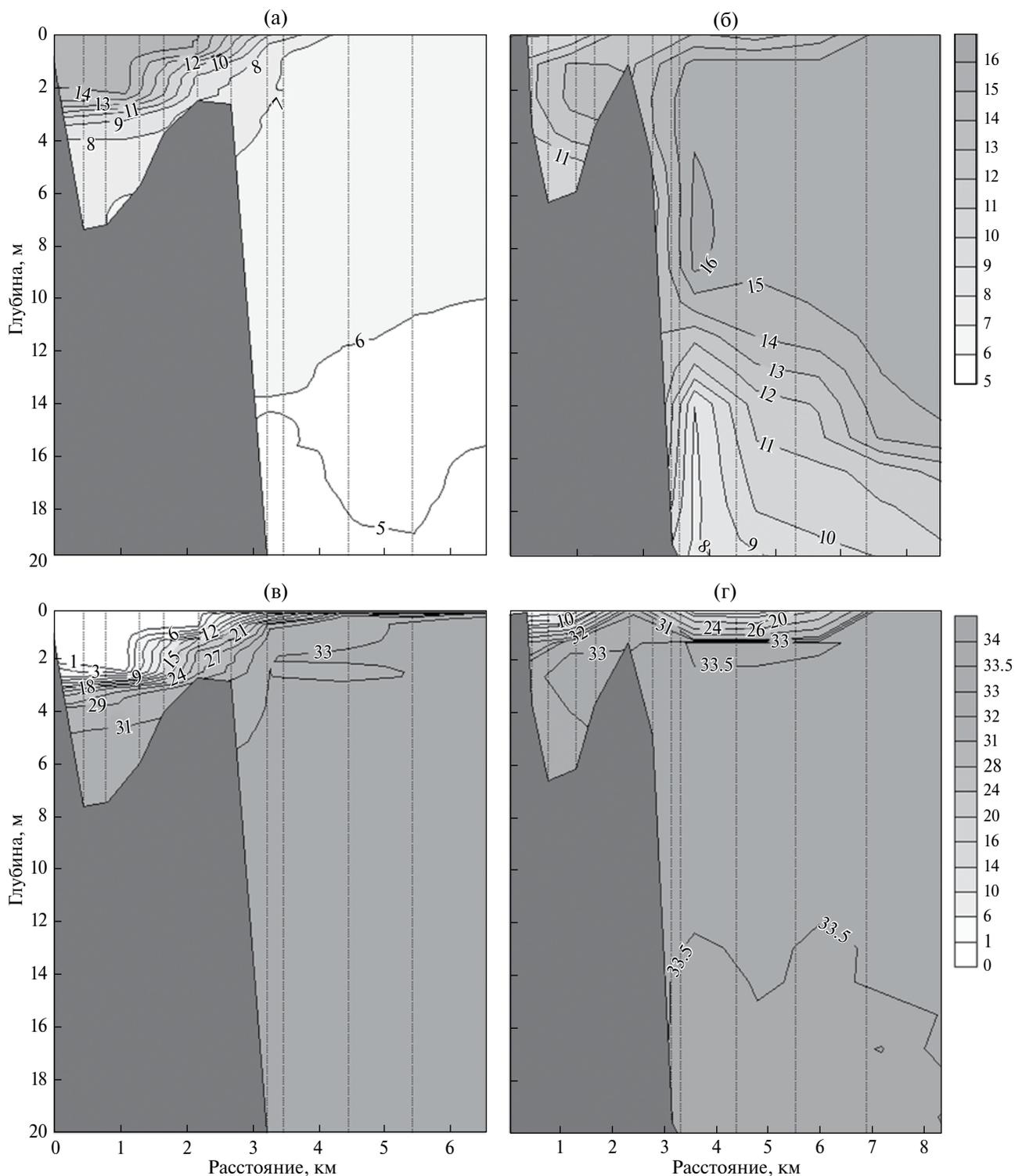
$$T_f = V / Q. \quad (1)$$

Здесь  $T_f$  – время "жизни" пресных вод в эстуарии (flushing time),  $V$  – объём пресных вод,  $Q$  – расход реки. Из соотношения (1) следует, что величина  $T_f = 7.8$  час для среднего расхода воды, равного  $215 \text{ м}^3/\text{с}$ .

Химический состав речных вод для мая и октября 2015 г. представлен в таблице. Общая минерализация речной воды определялась двумя способами: а) как солёность (*S*), б) как сумма вкладов макрокомпонентов речной воды ( $\Sigma_n$ ), в мг/кг:

$$\Sigma_n = \left( \sum_c C_c \cdot M_c + \sum_a C_a \cdot M_a \right) / 1000. \quad (2)$$

Здесь, *C*, *M* – концентрация в мкмоль/кг и молекулярный вес, соответственно; подстрочные индексы "с", "а" обозначают катионы и анионы, соответственно. В качестве концентрации гидрокарбонатного иона в уравнении (2) принималась величина щёлочности. Из таблицы видно, что общая минерализация речной воды была выше в осенний период. Из этого следует, что на момент осенней экспедиции расход воды в реке Туманной был меньше, в сравнении с весенней экспедицией. Для исследуемой акватории эстуария зависимость концентрации макрокомпонентов речной воды от солёности является линейной для обеих гидрохимических съёмок. Также была получена линейная зависимость изотопного состава эстуарных вод от



**Рис. 2.** Распределение гидролого-гидрохимических характеристик по данным зондирования на разрезе р. Туманная – залив Петра Великого. Расстояние отсчитывается от начала дельты реки. (а, б) – температура (°С), (в, г) – соленость (‰). (а, в) – май, 2015 г.; (б, г) – октябрь, 2015 г.

солёности. На рис. 3 сравнивается изотопный состав эстуарных вод рек Раздольной и Туманной. Из рисунка видно, что результаты изотопных измерений для эстуариев обеих рек укладываются на одну

линию, но отличаются от глобальной линии метеорных (атмосферных) вод – ГЛМВ [21]:

$$\delta D = 8 \delta^{18}O + 10. \quad (3)$$

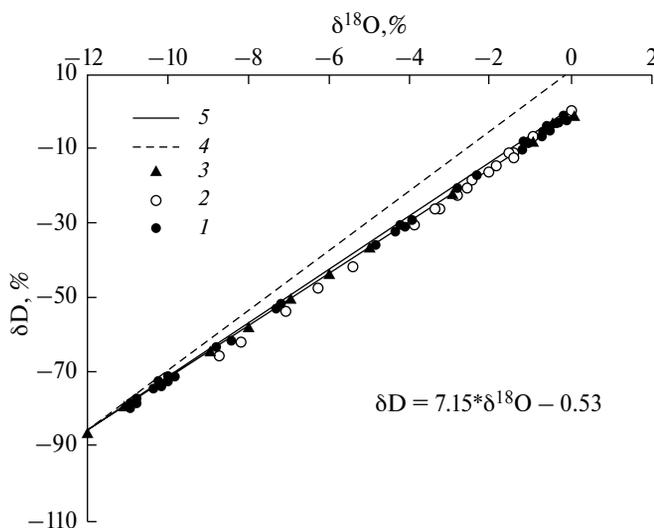


Рис. 3. Изотопный состав воды: 1 – эстуарий р. Туманной; 2 – эстуарий р. Раздольной; 3 – изотопный состав верхнего и среднего течений р. Туманной [27]; 4 – глобальная линия метеорных вод – ГЛМВ [21]; 5 – локальная линия метеорных вод. Линии рассчитаны с помощью уравнений (3), (4).

Уравнение (3) является универсальным инструментом для определения связи между  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta\text{D}$  в различных средах. Из полученных результатов следует, что изотопный состав воды относительно ГЛМВ систематически сдвинут в сторону увеличения доли изотопов  $^{18}\text{O}$  в исследуемых нами водах (рис. 3). На основе наших данных методом наименьших квадратов было получено соотношение,

которое можно рассматривать как “локальную линию метеорных вод” (ЛЛМВ):

$$\delta\text{D} = 7.15 \cdot \delta^{18}\text{O} - 0.53. \quad (4)$$

Отметим, что полученные нами данные хорошо согласуются с результатами выполненных ранее измерений изотопного состава верхнего и нижнего течения р. Туманной [27].

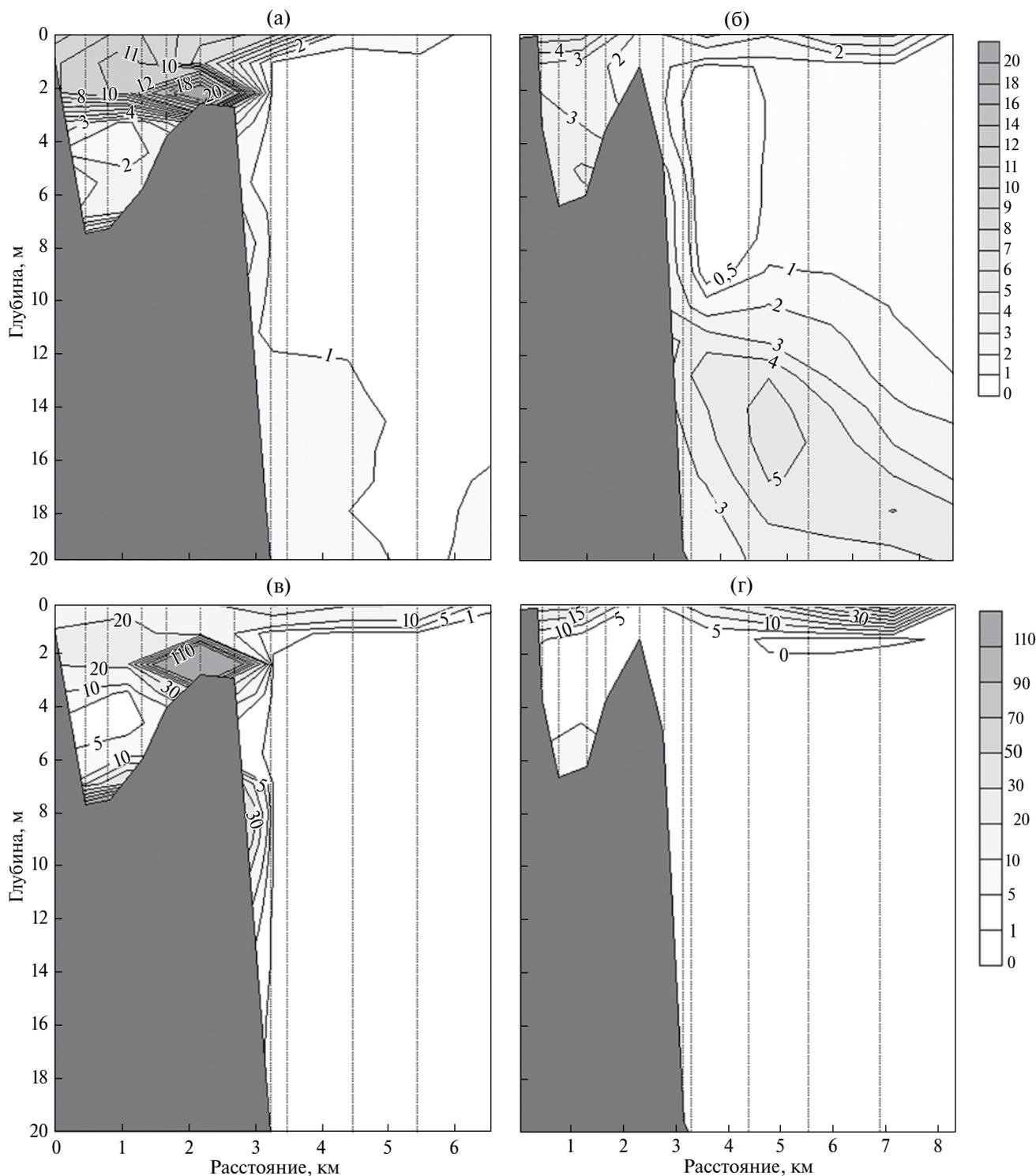
Результаты зондирования флюоресценции хл “а” (рис. 4) и спектрофотометрического измерения отобранных образцов (таблица 1) демонстрируют сравнительно высокие концентрации хлорофилла в р. Туманной для обеих съемок. Однако, что особенно важно, высокие концентрации хлорофилла были обнаружены не только в речной воде, но и в эстуарии, особенно во время майской съемки (рис. 4). Высокому содержанию хлорофилла соответствовала высокая мутность. По-видимому, мутность была обусловлена взвешенным органическим веществом. Такое предположение согласуется с тем, что пространственное расположение области высокой мутности соответствует расположению области высокой концентрации хлорофилла.

Необходимо отметить консервативное поведение многих гидрохимических параметров, а также РОУ и HS, в эстуарии р. Туманной для воды, взятой из поверхностных горизонтов (рис. 5, 6). Из таблицы следует, что концентрация HS составляет примерно половину от РОУ. Для придонных горизонтов для всех параметров карбонатной системы, биогенных веществ, РОУ и HS наблюдаются

Гидрохимические характеристики нижнего течения воды Туманной для 18 мая и 20 октября 2015 г.

Дата	S	$\Sigma_n$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^+$	$\text{Mg}^{2+}$
18.05.2015	79	105	298	154	435	45	368	146
20.10.2015	125	178	410	241	643	72	664	239
	P	Si	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_4^+$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{D}$	BB
18.05.2015	0.98	158.5	0.37	43.7	1.4	-10.26	-73.3	20
20.10.2015	1.47	240.1	0.87	104.7	4.7	-9.81	-69.37	24
	pH	TA	DIC	p $\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	POУ	HS	Chl
18.05.2015	8.242	822	792	232	331.2	3.6	2.1	9.6
20.10.2015	7.998	1506	1506	709.5	356.7	4.3	2.6	6.1

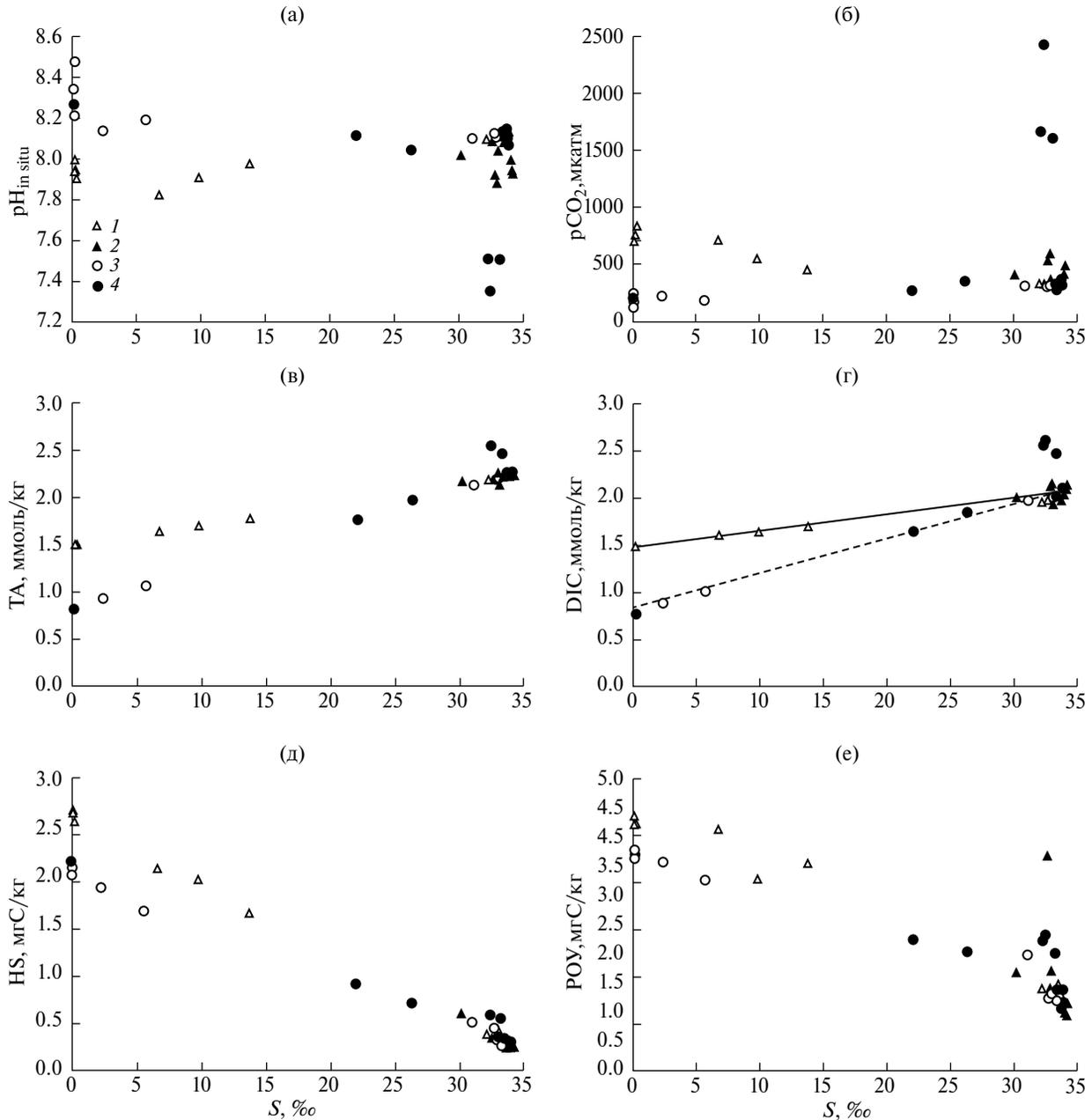
Примечание. S – соленость (мг/кг), измеренная методом электропроводности;  $\Sigma_n$  – общая минерализация (мг/кг), рассчитанная с помощью соотношения (2);  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  – концентрации (мкмоль/кг) макрокомпонентов; P, Si,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_4^+$  – концентрации (мкмоль/кг) биогенных веществ;  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{D}$  – изотопный состав кислорода и водорода в воде; BB – концентрация (мг/л) взвешенного вещества; pH – pH in situ; TA – общая щелочность (мкмоль/кг); DIC – концентрация (мкмоль/кг) растворенного неорганического углерода;  $\text{O}_2$  – концентрация (мкмоль/кг) растворенного кислорода; POУ – концентрация (мгС/л) растворенного органического углерода; HS – концентрация (мгС/л) гумусового вещества; Chl – концентрация (мкг/л) хлорофилла “а”.



**Рис. 4.** Распределение гидролого-гидрохимических характеристик по данным зондирования на разрезе р. Туманная – залив Петра Великого. Расстояние отсчитывается от начала дельты реки. (а, б) – хл “а” ( $\text{мг}/\text{м}^3$ ), (в, г) – мутность (FTU). (а, в) – май, 2015 г.; (б, г) – октябрь, 2015 г.

отклонения от консервативного поведения. Особенно ярко это выражено для весенней съемки. Область неконсервативного поведения гидрохимических параметров придонных горизонтов соответствует самому глубокому месту эстуария. Именно

для этой области были обнаружены гипоксические условия (рис. 6д) во время весенней экспедиции. Другим важным результатом являются высокие значения рН и низкие значения  $\text{pCO}_2$  для речных вод в мае (таблица, рис. 5).

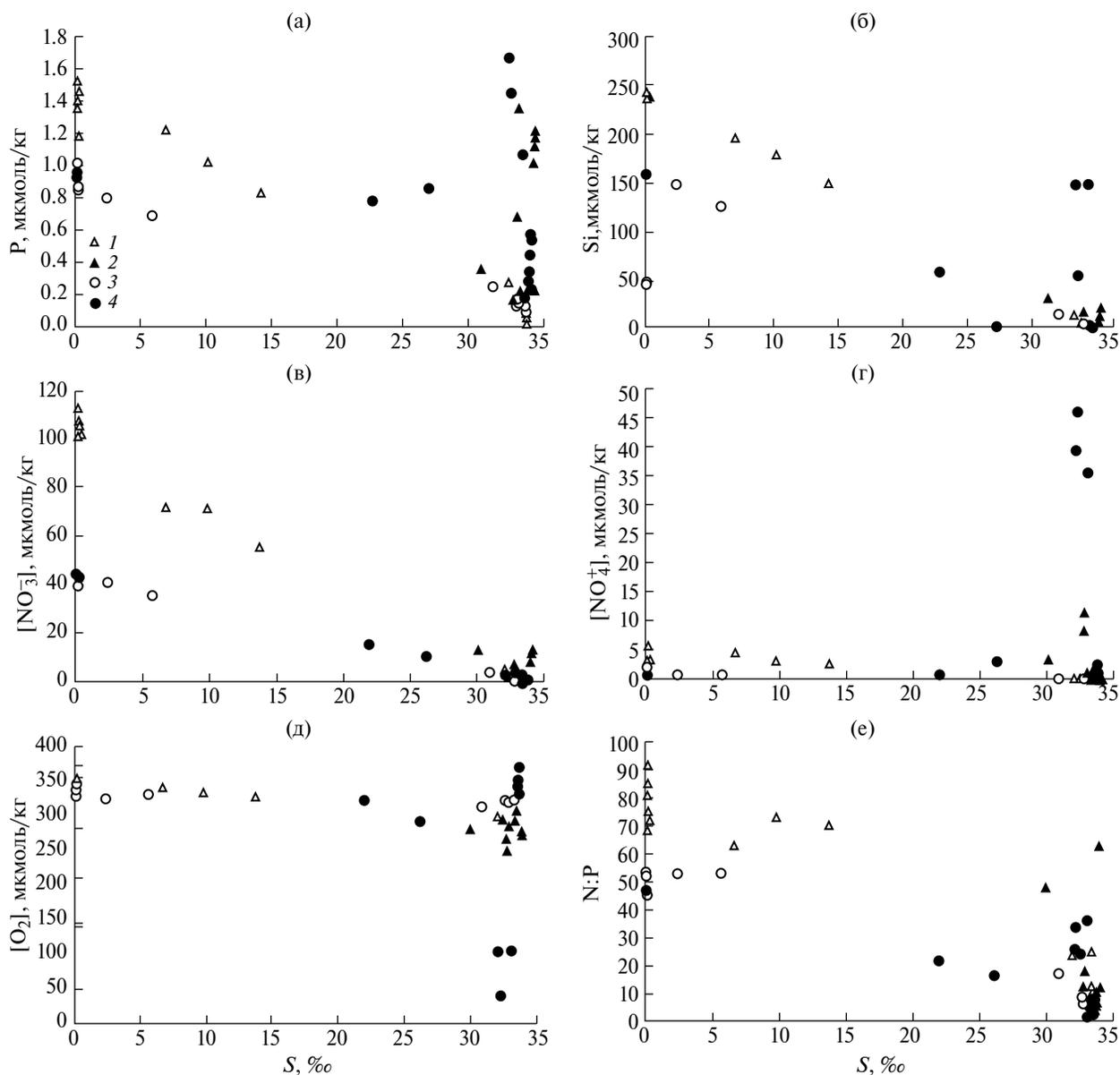


**Рис. 5.** Распределение параметров карбонатной системы и растворенного органического углерода в эстуарии р. Туманной, как функция солености: (а) –  $pH_{in situ}$ ; (б) – парциальное давление углекислого газа (мкатм); (в) – общая щелочность (ммоль/кг); (г) – растворенный неорганический углерод (DIC) (ммоль/кг); (д) – концентрация гумусового вещества (HS) (мгС/кг); (е) – концентрация растворенного органического углерода (мгС/кг). 1, 3 – поверхностные горизонты; 2, 4 – придонные горизонты. Кругом обозначены результаты измерений, полученные в мае; треугольником обозначены результаты измерений, полученные в октябре 2015 г.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Механизмы формирования химического состава природных вод широко обсуждаются в литературе. В работе Гиббса, например, выделены три ключевых механизма их формирования: а) атмосферные осадки, включающие в себя растворенную и твердую фазу; б) взаимодействие вода–порода; в) испарение – кристаллизация минералов [26]. Третий механизм относится к аридным экосистемам,

где испарение доминирует над атмосферными осадками, поэтому для р. Туманной, расположенной в гумидном климате, где атмосферные осадки доминируют над испарением, его можно исключить. Основной солевой состав верхнего и среднего течения р. Туманной подробно обсуждался в работе [27]. В качестве основного механизма формирования химического состава реки авторы предлагают химическое выветривание вулканических пород (трахит)



**Рис. 6.** Распределение концентраций биогенных веществ, растворенного кислорода и азот-фосфорного отношения (N:P) в эстуарии р. Туманной в зависимости от солености: (а) – концентрация фосфатов (мкмоль/кг); (б) – концентрация растворенного кремния (мкмоль/кг); (в) – концентрация нитрат-ионов (мкмоль/кг); (г) – концентрация ионов аммония (мкмоль/кг); (д) – концентрация растворенного кислорода (мкмоль/кг); (е) – мольные (N:P). 1, 3 – поверхностные горизонты; 2, 4 – придонные горизонты. Кругом обозначены результаты измерений, полученные в мае; треугольником – в октябре 2015 г.

в верхнем течении и базальтов, содержащих карбонатные минералы, – в среднем течении реки, т.е. механизм “б” по Гиббсу. Наши результаты основного солевого состава качественно согласуются с данными, полученными в работе [27] для двух станций (СВ210, СВ209), которые расположены вблизи г. Туман в 150 км выше устья реки. Прямое сравнение концентраций, полученных в нашей работе и в работе [27] невозможно, т.к. химический состав речных вод зависит от расхода реки и от сезона. На

основе полученных результатов (таблица) следует, что воды р. Туманной относятся к кальциево-гидрокарбонатному классу.

Результаты изотопного состава поверхностных вод бассейна р. Туманной в работе [27] обобщены в форме уравнения линейной связи:

$$\delta D = 7.56 \cdot \delta^{18}O + 1.81. \quad (5)$$

Соотношения (4) и (5) прекрасно согласуются между собой (рис. 3). Необходимо отметить, что

в мае 2015 г. изотопный состав воды р. Раздольной ( $\delta^{18}\text{O} = -9.37\text{‰}$  и  $\delta\text{D} = -70.93\text{‰}$ ) был несколько "тяжелее" майской воды р. Туманной (таблица) и существенно "тяжелее" воды р. Туманной в августе 2006 г. у г. Туман ( $\delta^{18}\text{O} = -10.39\text{‰}$ ) и ( $\delta\text{D} = -73.3\text{‰}$ ) [27]. Тот факт, что угол наклона для локальной зависимости метеорных вод р. Туманной (соотношение (5)) и для эстуариев рек Туманной и Раздольной хорошо согласуется между собой, говорит о том, что изотопный состав атмосферных осадков в летний сезон формируется из двух источников, один из которых – пары морской воды. Увеличение доли испарений морской воды (без соли) в атмосферной влаге приводит к изотопному утяжелению атмосферных осадков для данного региона. Тот же процесс происходит и в эстуарии, только в этом случае смешиваются напрямую два источника воды с разным изотопным составом – морская и речная вода. Изотопный состав морской воды стабилен и практически не изменяется, а изотопный состав речной воды может меняться от сезона к сезону. Наиболее "тяжелая" вода в устье р. Туманной наблюдается в октябре (таблица), что можно объяснить обилием в летний сезон атмосферных осадков, сформировавшихся из пришедшей с моря влаги. Мы согласны с мнением авторов работы [27] в том, что характерный для Дальнего Востока муссонный климат играет определяющую роль в изотопном составе поверхностных вод данного региона. Преобладающим направлением внутритропического муссона на Дальнем Востоке летом является южное и юго-восточное, зимой – северное и северо-западное [2]. Именно ветра южного направления в летний сезон приносят атмосферную влагу, которая сформировалась в субтропическом климате и для которой характерно повышенное содержание тяжелых изотопов относительно ГЛМВ.

В бассейне р. Туманной существуют промышленные стоки от железорудной (КНДР, г. Мусан), целлюлозно-бумажной (КНДР, г. Ёндок и КНР, г. Шисянь), текстильной промышленности (КНР, г. Кайшаньтунь), которые, безусловно, оказывают влияние не только на химический состав речной воды, но и на экосистему реки в целом [20, 37, 41, 16]. Помимо промышленных стоков, важным источником загрязнения являются коммунальные стоки и сельскохозяйственные поля [40]. На период 2002 года в бассейне реки проживало 1.5 млн жителей КНР [36], общая численность населения на 2010 год уже составила 2.2 млн человек [39]. Данные таблицы показывают высокий уровень эвтрофикации речных вод. Содержание нитрат-ионов превышает 100 мкмоль/л. Столь высокие концентрации нитратов ранее мы наблюдали для р. Раздольной, которая также входит в пределы РФ из Китая [7]. Для рек Туманной и Раздольной

концентрации минеральных форм азота зависят в сильной степени от сезона. Для периода ледостава преимущественной минеральной формой азота является ион аммония [7]. В теплый сезон доминируют нитрат-ионы. Следует отметить чрезвычайно высокие концентрации растворенного кремния в реке, достигающие 240 мкмоль/кг. Отчасти такое высокое содержание кремния может быть обусловлено растворением скелетов речных диатомовых водорослей. Другая причина – высокая интенсивность выветривания силикатных минералов. Высокая скорость выветривания силикатов может быть обусловлена деятельностью железорудной обогатительной фабрики в г. Мусан, поскольку частицы минералов со свежей поверхностью, полученной, например, в результате дробления, подвергаются более интенсивному выветриванию [38].

Известно, что эстуарий реки является "маргинальным фильтром" для многих растворенных и взвешенных веществ [5]. Однако эффективность его "работы" зависит от многих факторов, главными из которых, по-видимому, являются "время жизни" пресных вод, расход воды и интенсивность перемешивания морских и речных вод. В соответствии с профилем солености (рис. 2) и представлениями, изложенными в работе [3], эстуарий р. Туманной следует характеризовать как эстуарий с соленым клином. Для такого типа эстуария объемы поступления соленой воды в эстуарную область намного меньше объемов поступления пресной воды. Как уже отмечалось выше, для среднего расхода воды, равного  $215 \text{ м}^3/\text{с}$ , величина  $T_f = 7.8$  час. Расход воды сильно зависит от сезона (рис. 1в). При минимальном расходе в зимний сезон "время жизни" увеличивается в 10 раз, т.е. до 3-х суток. В паводок оно сокращается до 2.5 часов. Из данных среднемесячного расхода реки [37] было найдено, что на момент майской экспедиции расход р. Туманной был  $264 \text{ м}^3/\text{с}$ . Расход реки для октября, равный  $167 \text{ м}^3/\text{с}$ , был оценен из соотношения концентраций основного солевого состава для мая и октября. Из соотношения (1) было оценено "время жизни" речных вод в эстуарии, равное 6.3 и 10.0 часов для мая и октября, соответственно. Для такого типа эстуария и для такого короткого "времени жизни" речных вод в эстуарии следует ожидать консервативное поведение всех гидрохимических параметров, поскольку речная вода транзитом проходит эстуарий и впадает в море. Более того, в большей степени консервативное поведение следовало бы ожидать в весенний сезон, поскольку "время жизни" речных вод в этот сезон короче. Действительно, для поверхностных горизонтов обеих съемок зависимость концентрации растворенных веществ от солености близка к линейной. Однако в придонных горизонтах майской экспедиции поведение карбонатных параметров,

растворенного кислорода, органического углерода и биогенных веществ является существенно неконсервативным (рис. 5, 6). Помимо расхода реки, важной причиной, которая может объяснить особенности гидрологической структуры эстуария и различия в интенсивности биогеохимических процессов в реке и в эстуарии, является направление ветра. Благодаря муссонному климату доминирующие направления ветра меняются дважды в году: весной (конец февраля, начало марта) и осенью (конец августа, начало сентября) [2]. В весенне-летний период доминирует южное и юго-восточное направление ветра. Это направление является “нагонным” по отношению к эстуарию р. Туманной и к самой реке, поскольку последние 40 км перед впадением в Японское море река имеет юго-юго-восточное направление. Нагонный ветер вдоль долины реки снижает скорость ее течения и формирует гидрологическую структуру эстуария, отличную от осеннего сезона (рис. 2). В осенний сезон доминируют ветра северного, северо-западного направления, которые являются “сгонными” по отношению к речным водам. В этом случае скорость реки увеличивается. Несмотря на большой расход реки, в мае наблюдается меньшая мутность речных вод, более высокая концентрация хлорофилла, высокие значения рН и низкие значения  $pCO_2$  (таблица, рис. 5), что можно объяснить нагонными ветрами в этот сезон, поскольку скорость реки снижается, происходит седиментация крупной взвеси и осветление воды. Эти физические процессы интенсифицируют фотосинтез – рН возрастает, концентрации биогенных веществ в реке уменьшаются. В эстуарии нагонный ветер также снижает скорость течения и формирует гидрологию эстуария, отличную от осеннего сезона (рис. 2).

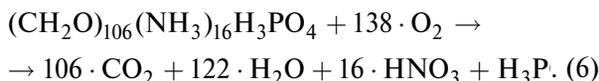
На наш взгляд, “цветение” фитопланктона в весенний сезон является главной причиной наблюдаемого неконсервативного поведения гидрохимических параметров в придонном слое эстуария. Высокие концентрации хлорофилла (до 20 мкг/л) в верхнем слое эстуария весной (рис. 4 а) указывают на такую возможность. Мы полагаем, что “цветение” фитопланктона в верхнем распресненном слое эстуария с последующей седиментацией образовавшейся биомассы в нижний слой и ее дальнейшее микробиологическое разложение обуславливают неконсервативность гидрохимических параметров в придонном слое. В сравнении с макроприливыми эстуариями, где концентрация взвешенного вещества достигает 1000–10 000 мг/л, в микроприливых эстуариях концентрация взвешенного вещества, которая обеспечивает необходимые световые условия для фотосинтеза [29], не столь велика – 100–200 мг/л, а для эстуария р. Туманной – 110 мг/л (рис. 4). Следует отметить, что

“цветение” фитопланктона в эстуарии – не единственный механизм поставки биомассы органического вещества в придонный слой. Другим механизмом может быть гибель речного вида фитопланктона в момент смешения пресных и соленых вод. Фронтальная зона находится непосредственно над глубокой частью эстуария. Речной вид фитопланктона в соленых водах гибнет и подвергается лизису, что приводит к повышенным концентрациям РОУ [22]. Этим мы объясняем повышенные концентрации РОУ в придонном слое эстуария (рис. 5).

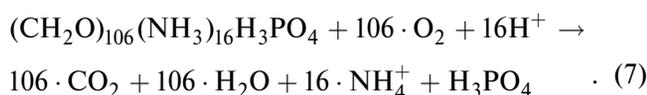
В самой глубокой части эстуария – придонном слое – в мае 2015 г. были обнаружены гипоксические условия (концентрация  $O_2 = 41$  мкмоль/кг; рис. бд). Причиной формирования придонной гипоксии в речной части эстуария р. Туманной в это время года является поглощение кислорода в результате деструкции органического вещества автотонного происхождения. Основанием для такого вывода служит наблюдаемый высокий уровень содержания хлорофилла: до 20 мкг/л в эстуарии и до 10 мкг/л в реке (рис. 4). Этот факт указывает на интенсивное “цветение” фитопланктона в речной части эстуария, которое обусловлено двуслойной гидрологической структурой вод, характерной для микроприливых эстуариев [29]. Такой тип гидрологической структуры предполагает, что обмен придонных (морских) вод между эстуарием и морем существенно меньше водообмена верхнего слоя вод [3]. Разложение биомассы фитопланктона в условиях низкого водообмена будет приводить к наблюдаемым проявлениям неконсервативного поведения параметров карбонатной системы, РОУ и биогенных веществ. Созданная в верхнем слое биомасса фитопланктона осажается на дно, где происходит ее микробиологическая деструкция и формируется гипоксия. Понижение концентрации кислорода у дна сопровождается аномальным увеличением содержания аммония, силикатов, фосфатов, ТА и  $pCO_2$ . Эти факты дополнительно свидетельствуют о том, что придонная гипоксия формируется вследствие микробиологического разложения органического вещества в условиях весьма низкой ФАР (фотосинтетически активной радиации). Результаты измерения глубины видимости диска Секки (0.5–0.7 м) в мае указывают на то, что глубина фотического слоя составляет 1.5–2 м.

Пути разложения органического вещества разнообразны и зависят, главным образом, от типа и величины концентрации присутствующих в среде окислителей и ансамбля микроорганизмов. В условиях высокой концентрации кислорода происходит аэробное окисление органического углерода, которое сопровождается потреблением кислорода и выделением углекислого газа. Используя

стехиометрию Редфилда [31] для органического вещества, этот процесс формально можно представить следующей схемой [24]:



Не исключая возможность микробиологического окисления органического вещества в соответствии с реакцией (6), отметим, что в процессе аэробного разложения органического вещества образуются двуокись углерода, азотная и фосфорная кислота. Иначе говоря, DIC увеличивается в результате поступления углекислого газа в среду, а TA уменьшается. Однако из полученных в работе результатов следует (рис. 5), что в эстуарии р. Туманной происходит одновременное увеличение TA и DIC, а также появляется ион аммония. Необходимо отметить, что содержание кислорода в придонном слое низкое. В условиях ограниченного содержания кислорода, например, на границе раздела вода/осадок, микробиологическое окисление органического вещества происходит в отсутствие нитрификации [19]:

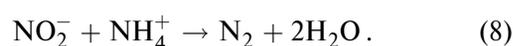


Тот факт, что уменьшение концентрации кислорода в придонных горизонтах сопровождается положительными аномалиями в концентрациях фосфат-ионов и ионов аммония, а также параметров карбонатной системы (DIC, TA,  $\text{pCO}_2$ ), указывает на возможность протекания микробиологического процесса согласно схеме (7). Действительно, положительные аномалии TA количественно близки положительным аномалиям концентраций  $\text{NH}_4^+$ -ионов (рис. 5, 6), что также можно объяснить реакцией (7). Для придонных горизонтов существуют положительные аномалии кремния (рис. 6), которые указывают на основной источник органического вещества – диатомеи и/или флагеллаты [28, 35]. Экологическими исследованиями юго-западной части залива Петра Великого установлено, что диатомеи являются доминирующим видом фитопланктона в этом районе [16].

Реакциями (6) и (7) не исчерпывается все многообразие путей разложения органического вещества, поскольку они не объясняют наблюдаемые изменения азот/фосфорных отношений (N : P) в зависимости от солености (рис. 6г). Установлено, что для Японского моря N : P = 12.65 [15]. Высокие значения N : P в реке, по-видимому, обусловлены низким содержанием растворенной формы фосфатов.

Высокие значения N : P в реке в определенной степени обусловлены обеднением речной воды фосфатами вследствие связывания их взвешенными частицами, содержащими оксиды и оксигидроксиды

железа, которые поставляются в реку металлургическим комбинатом, расположенным в Мусане [41]. Шлейф мутной воды распространяется от комбината на 30 км, его можно увидеть на спутниковых снимках. Известно, что фосфаты легко сорбируются минеральной взвесью, содержащей оксиды и оксигидроксиды железа [25]. Очевидно, что при смешении речных и морских вод следовало бы ожидать линейное уменьшение N : P от "речных" значений (50 – в мае и 85 – в октябре, рис. 6е) до величины 12.65, характерной для Японского моря. Особенно этого следовало ожидать для осенней съемки, поскольку наши исследования в октябре проводились после начала осеннего апвеллинга, т.к. в этот период времени шельф залива Петра Великого был частично заполнен промежуточными водами Японского моря. Однако в обеих экспедициях в эстуарии обнаружены образцы воды, N : P которых были существенно ниже значения 12.65. По-видимому, наряду с реакцией (7) происходит частичное анаэробное микробиологическое окисление  $\text{NH}_4^+$ -ионов – ANAMMOX (anoxic ammonium oxidation), которое приводит к денитрификации [32]:



Следует также отметить, что наименьшие величины N : P относятся к области "цветения", которая расположена в 2–3-х км от кутовой части эстуария (рис. 2, 4). Для этой области характерно резкое уменьшение концентрации  $\text{NO}_3^-$  ионов для обеих экспедиций. Основная причина – перемешивание речных вод с морской водой, содержащей следовые концентрации  $\text{NO}_3^-$ -ионов. В этой же области происходит извлечение нитратов и фосфатов в результате "цветения" фитопланктона (весенняя экспедиция). В то же время может происходить поступление фосфатов в водную среду в результате их десорбции с речной взвеси. Экспериментально установлено, что при попадании речной взвеси в морскую среду происходит десорбция фосфат-ионов [23, 25]. Десорбция фосфатов из взвеси будет приводить к уменьшению N : P, что можно ошибочно рассматривать как денитрификацию. Из полученных нами данных невозможно установить действительную причину уменьшения N : P. Мы полагаем, что возможны оба процесса – денитрификация (реакция (8)) и десорбция фосфатов с речной взвеси.

Как отмечалось выше, наш интерес к р. Туманной и ее эстуарию обусловлен потенциальной возможностью ее участия в эвтрофикации юго-западной акватории залива Петра Великого. Из полученных в работе характеристик эстуария р. Туманной следует, что "время жизни" речных вод в эстуарии короткое, поэтому основная речная водная масса, содержащая растворенные в ней вещества, проходит эстуарий транзитом в открытую часть Японского моря. Из концентрации биогенных веществ, PO<sub>4</sub>,

взвешенного вещества были оценены суточные потоки в приустьевую зону р. Туманной. Они составили: 0,68, 18, 99, 90 и 400 Т/сутки растворенных неорганического фосфора, неорганического азота и кремния, РОУ и взвешенного вещества, соответственно. В период экспедиционных исследований основной поток речной воды, вытекающий из устья реки, имел юго-западное направление, по-видимому, благодаря силе Кориолиса. Таким образом, происходила эвтрофикация прибрежной акватории КНДР. В этой акватории мы всегда наблюдали более 50 рыболовецких судов, тогда как с нашей стороны — только 1–2 корабля погранслужбы. Тем не менее не исключается возможность эвтрофикации и юго-западной акватории залива Петра Великого. В случае, отмеченном нами в 2014 г., площадь аноксии в морском заповеднике занимала 15–20 км<sup>2</sup>, а толщина слоя 3–5 м [11]. Для того, чтобы возникла аноксия, достаточен поток воды р. Туманной слоем 0,5 м в направлении гипоксии в течение недели. В этой оценке учитывается, что по пути движения половина биогенных веществ теряется на фотосинтез, не достигнув района обнаруженной гипоксии. Иначе говоря, устойчивый юго-западный ветер в течение недели способен вызвать “цветение” фитопланктона в акватории морского заповедника, разложение которого обеспечит гипоксию в придонных горизонтах. Изучение циркуляции воды в районе морского заповедника станет следующим этапом наших наблюдений.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (гранты № 15-05-03796-а, № 16-55-50071) и программы “Дальний Восток”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вышкварцев Д. И.* Трансграничный поток загрязнений с водами реки Туманной // Вестник ДВО РАН. 1997. № 2. С. 88–92.
2. *Гайко Л. А.* Особенности гидрометеорологического режима прибрежной зоны залива Петра Великого (Японское море) // Владивосток: Дальнаука, ТОИ ДВО РАН, 2005. 150 с.
3. *Долгополова Е. Н., Исупова М. В.* Классификация эстуариев по гидродинамическим процессам // Водные ресурсы. 2010. Т. 37. № 3. С. 274–291.
4. *Жабин И. А., Грамм-Осипова О. Л., Юрасов Г. И.* Ветровой апвеллинг у северо-западного побережья Японского моря // Метеорология и гидрология. 1993. № 10. С. 82–86.
5. *Лисицын А. П.* Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 735–747.
6. Методы гидрохимических исследований основных биогенных элементов. М.: ВНИРО, 1988, 120 с.
7. *Михайлик Т. А., Тищенко П. Я., Колтунов А. М. и др.* Влияние реки Раздольной на экологическое состояние вод Амурского залива (Японское море) // Водные ресурсы. 2011. Т. 38. № 4. С. 474–484.
8. *Михайлов В. Н., Горин С. Л.* Новые определения, районирование и типизация устьевых областей рек и их частей—эстуариев // Водные ресурсы. 2012. Т. 39. № 3. С. 243–257.
9. *Павлова Г. Ю., Тищенко П. Я., Волкова Т. И. и др.* Интеркалибрация метода Бруевича для определения общей щелочности в морской воде // Океанология. 2008. Т. 48. № 3. С. 477–483.
10. *Семкин П. Ю., Тищенко П. Я., Ходоренко Н. Д. и др.* Продукционно-деструкционные процессы в эстуариях рек Артемовка и Шкотовка (Уссурийский залив) в летний сезон // Водные ресурсы. 2015. Т. 42. № 3. С. 311–321.
11. *Стунжас П. А., Тищенко П. Я., Ивин В. В. и др.* Первый случай аноксии в водах дальневосточного морского заповедника // Докл. РАН. 2016. Т. 467. № 2. С. 218–221.
12. *Супранович Т. И., Якунин Л. П.* Гидрология залива Петра Великого. Л.: Гидрометеиздат, 1976. 198 с.
13. *Тищенко П. Я., Стунжас П. А., Ивин В. В. и др.* Сезонная гипоксия вод дальневосточного морского заповедника // Системы контроля окружающей среды. Севастополь: Изд-во ИПТС, 2016. № 3. (23). С. 124–129.
14. *Тищенко П. П., Тищенко П. Я., Звалинский В. И. и др.* Карбонатная система Амурского залива (Японское море) в условиях гипоксии // Океанология. 2011. Т. 51. № 2. С. 246–257.
15. *Тищенко П. Я., Талли Л. Д., Лобанов В. Б. и др.* Влияние геохимических процессов в придонном слое на гидрохимические характеристики вод Японского моря // Океанология. 2007. Т. 47. № 3. С. 380–389.
16. Экологическое состояние и биота юго-западной части залива Петра Великого и устья реки Туманной. Владивосток: Дальнаука, 2000. Т. 1. 205 с.
17. Экологическое состояние и биота юго-западной части залива Петра Великого и устья реки Туманной. Владивосток: Дальнаука, 2001. Т. 2. 177 с.
18. Экологическое состояние и биота юго-западной части залива Петра Великого и устья реки Туманной. Владивосток: Дальнаука, 2001. Т. 3. 203 с.
19. *An S., Gardner W. S.* Dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) as a nitrogen link, versus denitrification as a sink in a shallow estuary (Laguna Madre/Baffin Bay, Texas) // Mar. Ecol. Prog. Ser. 2002. V. 237. P. 41–50.
20. *Changming Ye., Hai Y., Mei D.* Eco-environmental problems and protection in Tumen River development // J. Environm. Sci. 1995. V. 7. № 3. P. 317–324.
21. *Craig H.* Isotopic variations in meteoric waters // Science. 1961. V. 133. № 3465. P. 1702–1703.

22. *Dagg M.J., Bianchi T., McKee B. et al.* Fates of dissolved and particulate materials from the Mississippi river immediately after discharge into the northern Gulf of Mexico, USA, during a period of low wind stress // *Cont. Shelf Res.* 2008. V. 28. № 12. P. 1443–1450.
23. *Deborde J., Anschutz P., Chaillou G. et al.* The dynamics of phosphorus in turbid estuarine systems: Example of the Gironde estuary (France) // *Limnol. Oceanogr.* 2007. V. 52. № 2. P. 862–872.
24. *Friedrich J., Dinkel C., Friedl G. et al.* Benthic nutrient cycling and diagenetic pathways in the north-western Black Sea // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 2002. V. 54. № 3. P. 369–383.
25. *Froelich P.N.* Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism // *Limnol. Oceanogr.* 1988. V. 33. № 4. Part 2. P. 649–668.
26. *Gibbs R.J.* Mechanisms controlling world water chemistry // *Science.* 1970. V. 170. № 3962. P. 1088–1090.
27. *Han Ye., Huh Yo.* A geochemical reconnaissance of the Duman (Tumen) River and the hot springs of Mt. Baekdu (Changbai): Weathering of volcanic rocks in mid-latitude setting // *Chem. Geology.* 2009. V. 264. № 1–4. P. 162–172.
28. *Lisitzin A.P.* The silica cycle during the last ice age // *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.* 1985. V. 50. P. 241–270.
29. *Monbet Y.* Control of phytoplankton biomass in estuaries: A comparative analysis of microtidal and macrotidal estuaries // *Estuaries.* 1992. V. 15. № 4. P. 563–571.
30. *Priya K.L., Jegathambal P., James E.J.* Seasonal Behavior of a Shallow Estuary of the Lower Cauvery // *Environmental Research, Engineering and Management.* 2012. № 3 (61). P. 6–13.
31. *Redfield A.C., Ketchum B.H., Richards F.A.* The influence of organisms on the composition of seawater // *The Sea* / Ed. Hill. M. N. New York: Interscience, 1963. V. 2. P. 26–77.
32. *Thamdrup, B., Dalsgaard T.* Production of N<sub>2</sub> through anaerobic ammonium oxidation coupled to nitrite reduction in marine sediments // *Appl. Environ. Microb.* 2002. № 3. V. 68. P. 1312–1318.
33. *Tishchenko P., Ivin V., Stunzhas P.* Anoxia in the Far Eastern Marine Biosphere Reserve (Peter the Great Bay) // *IMBER Newsletter.* 2014. № 26. P. 21–22.
34. *Tishchenko Petr, Tishchenko Pavel, Lobanov V. et al.* Summertime in situ monitoring of oxygen depletion in Amursky Bay (Japan/East Sea) // *Cont. Shelf Res.* 2016. V. 118. P. 77–87.
35. *Treppke U.F., Lange C.B., Wefer G.* Vertical fluxes of diatoms and silicaflagellates in the eastern equatorial Atlantic, and their contribution to the sedimentary record // *Mar. Micropaleont.* 1996. V. 28. P. 73–96.
36. *Wang S., Wang D., Yang X.* Urbanization and its impacts on water environment in Tumen River basin // *Chi. Geograph. Sci.* 2002. V. 12. № 3. P. 273–281.
37. *Wei T., Muqing Y., Wang G.* Pollution trend in the Tumen River and its influence on regional development // *Chi. Geographical Sci.* 1999. V. 9. № 2. P. 146–150.
38. *White A.F., Brantley S.L.* The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? // *Chemical Geology.* 2003. V. 202. P. 479–506.
39. *White E.* Tumen River: The Greater Tumen Initiative (GTI). Report, 2010.
40. *Yin X., Yin C.* The flux of land-based source pollutants from Tumen River system entering the Sea of Japan // *Chi. Geograph. Sci.* 1998. V. 8. № 3. P. 239–245.
41. *Zhu Ya., Li J., Lu Xu.* A study on quality of aquatic environment in Tumen River area // *Chi. Geograph. Sci.* 1998. V. 8. № 2. P. 126–135.

## Hydrochemistry of the Tumen River Estuary (Japan Sea)

**P.Ya. Tishchenko, P.Yu. Semkin, G.Yu. Pavlova, P.P. Tishchenko, V.B. Lobanov, A.A. Marjash, T.A. Mikhailik, S.G. Sagalaev, A. F. Sergeev, E.Yu. Tibenko, N.D. Khodorenko, R.V. Chichkin, M.G. Shvetsova, E.M. Shkirknikova**

For two seasons, in May and October, 2015, hydrological and hydrochemical parameters of Tumen River estuary were collected. At 13 stations the vertical profiles of temperature, conductivity, dissolved oxygen, fluorescence of a chlorophyll and turbidity were obtained in May and October, respectively. For surface and bottom horizons the sampling of waters was carried out. Samples were analyzed on major ions, salinity, pH, total alkalinity, dissolved oxygen concentration, nutrients (ammonium, nitrite, nitrate, silica, phosphorous), dissolved organic carbon, humic substances, isotopes of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  in waters. Flushing time of given estuary is about ten hours and it is characterized micro tidal. Phytoplankton bloom was occurred in surface layer of the estuary in May. Hydrochemical parameters revealed linear function versus salinity for surface horizon in both seasons. However all parameters excepting major ions and  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  isotopes revealed essential non-conservative behavior for bottom horizon in May and October, respectively. Non-conservative behavior of hydrochemical parameters in bottom waters consists was mostly caused by degradation of biomass of the phytoplankton on water/sediment interface. Hypoxic conditions in the bottom waters were established in internal part of the estuary in May.