

УДК 550.424

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В РЕЧНЫХ ВОДАХ ГОРНО-ЛЕСНЫХ БАССЕЙНОВ (ЮГ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ)

Кожевникова Надежда Константиновна¹,
nkozhevnikova@biosoil.ru

Шамов Владимир Владимирович²,
vlshamov@yandex.ru

Болдескул Анна Геннадьевна²,
boldeskul@tigdvo.ru

Еловский Евгений Васильевич³,
matri@list.ru

Луценко Татьяна Николаевна²,
luts@tigdvo.ru

Касуров Дмитрий Алексеевич⁴,
dkasurov@mail.ru

¹ Федеральный научный центр Биоразнообразия ДВО РАН,
Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159.

² Тихоокеанский институт географии ДВО РАН,
Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 7.

³ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159.

⁴ Институт водных и экологических проблем СО РАН,
Россия, 656038, г. Барнаул, ул. Молодёжная, 1.

Актуальность: Изучение миграции растворенных химических элементов в составе речных вод в зоне их формирования в горно-лесных ландшафтах.

Цель: выявление диапазонов концентраций микроэлементов в водах фоновых рек начальной гидрологической сети, определение вероятных путей их геохимической миграции.

Объекты: река Правая Соколовка (система верховьев Уссури) и четыре ее притока.

Методы. Концентрации микроэлементов и редкоземельных элементов определялись методом ICP-MS на приборе Agilent 7700 x (Agilent Techn., США). Содержание главных анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) определялось на жидкостном хроматографе Shimadzu LC 10Avr, главных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) – на атомно-абсорбционном спектрометре Shimadzu AA 6800; растворенного органического углерода (POУ) – с помощью TOC-анализатора (Shimadzu TOC-VCPN). При обработке количественных данных использовали статистические методы анализа.

Результаты. Комплексные гидрохимические исследования на пяти модельных водосборах, расположенных в среднегорном поясе Южного Сихотэ-Алиня, проведены в теплый период 2012, 2019 и 2020 гг. В пробах речной воды были определены основные компоненты химического состава, содержание «растворенных», а по существу суммы растворенных и коллоидных форм (фракция <0,45 мкм) микроэлементов. Анализ более 80 проб позволил оценить пространственно-временную вариабельность измеренных концентраций микроэлементов и установить вероятные факторы, способствующие их переносу в пределах малых водосборов с различной ландшафтной структурой. Сравнение полученных средних концентраций микроэлементов с соответствующими величинами условно чистых рек Сихотэ-Алинской горной области и мировым стоком показало сходный уровень их содержания. В целях установления совместно мигрирующих элементов и возможных компонентов, контролирующих поступление микроэлементов в речные воды, был проведен сопряженный корреляционный анализ массива данных их макрокомпонентного и микроэлементного состава. Установлено, что концентрации слабоподвижных (Al, Sc, Ga, Y, Zr, Hf, редкоземельных элементов), некоторых катионогенных (Fe, Mn, Co) и анионогенных (Se, V, Ge) микроэлементов в речных водах прямо связаны с содержанием растворенного органического углерода. Это предполагает как одновременную миграцию органического углерода и связанных с ним элементов с водосборной площади во время выпадения интенсивных дождей, так и нахождение некоторой доли элементов в составе комплексов с органическими компонентами. Предварительный анализ особенностей режима увлажнения и ландшафтной структуры водосборов выявил тенденции межгодовой изменчивости растворенных форм Fe и Al в водах рек, дренирующих водосборы с различной структурной организацией лесных экосистем. Показано, что распространение в бассейнах горно-таежных почв, сформированных под темнохвойными лесами, обуславливает наименьшую сезонную и межгодовую изменчивость «растворенных» форм типоморфных элементов, а также их более стабильную связь с органическим углеродом. В случае доминирования в бассейнах хвойно-лиственных экосистем сезонная и межгодовая изменчивость содержания «растворимых» форм Fe и Al, проходящих через фильтр 0,45 мкм, выражена наиболее контрастно. Концентрация Fe и Al во фракции <0,45 мкм обратно пропорциональна кислотности речных вод, вариабельность которой связана с процессами аккумуляции и вымывания органических веществ из почвы.

Ключевые слова:

Микроэлементы, редкоземельные элементы, макросостав, органические комплексы, ручей, Сихотэ-Алинь.

Введение

К настоящему времени появляется все больше свидетельств того, что качество воды, биоразнообразие и экологическое состояние больших рек зависят

от функций, обеспечиваемых водосборами небольших ручьев-притоков [1–3]. Натурные исследования, проводимые в пределах малых водосборов, используются для выяснения последствий того, как измене-

ния климата, землепользование, атмосферное загрязнение влияют на закономерности гидрологических и биогеохимических процессов в кратко- и долгосрочной перспективе [4, 5]. Реки первых порядков являются самыми многочисленными в речной сети. В бассейне верхнего течения р. Уссури доля рек длиной до 10 км составляет более 90 % от их общего количества [6]. Такая высокая плотность малых рек и ручьев предполагает, что ими поставляется большая часть воды и растворенных веществ в расположенные ниже по течению более крупные реки. Учитывая высокую густоту низкопорядковых рек, необходимо иметь некий объем информации о диапазонах макро- и микроэлементной нагрузки в их водах. Это позволит расширить базу данных по содержанию растворенных веществ в речных водах Приморского края, выяснить механизмы взаимодействия рек и дренируемых ими водосборов. Геохимия вод верховий рек тесно связана с компонентами ландшафта и интенсивностью происходящих в них биогеохимических процессов, природных и антропогенных воздействий на экосистемы. Объекты наших исследований расположены в континентальной части Приморского края, в пределах западного макросклона Сихотэ-Алинской горной области. Важнейшие особенности природы этого региона – контрастность и высокое биологическое разнообразие, связаны с его географическим положением на восточной окраине континента. Здесь ярко выражена высотная поясность растительного покрова: горно-тундровые сообщества сменяются пихтово-еловыми лесами (800–1300 м над ур. м); кедрово-широколиственные (300–800 м над ур. м) – долинные широколиственными лесами. Различные по возрасту и составу леса занимают более 80 % его площади, играют первостепенную роль в регулировании водного режима и оказывают существенное влияние на химический состав речных вод [6, 7]. На примере бассейна р. Правая Соколовка было наглядно продемонстрировано, что воды рядом протекающих ручьев различаются по минерализации, кислотности, по преобладающему аниону на уровне класса [7]. Основными факторами формирования химического состава речных вод являются геологическая структура водосбора, состав и интенсивность процессов выветривания горных пород. К косвенным факторам относят рельеф, тепловой и водный режимы, биопродукционные и деструкционные процессы в пределах водосборной площади, антропогенное воздействие [8]. Биотические механизмы формирования качества вод малых рек Сихотэ-Алиня довольно значимы, что обусловлено высокой степенью облесенности водосборов, разнообразием видовой и возрастной структуры лесной растительности. Одним из самых важных факторов в определении биотических функций водосборов является количество и качественный состав органического вещества, около 80 % которых переходят в речную воду из почв, оказывают наибольшее влияние на миграцию растворенных соединений металлов [4, 9]. Актуальность настоящих исследований связана с необ-

ходимостью получения новых данных о миграции химических элементов из лесных экосистем в реки, расположенные в зоне формирования стока. В работе представлены результаты по содержанию микроэлементов в водах горных речных бассейнов с различной ландшафтной структурой. На данном этапе проводимый анализ позволил сформировать представление о концентрациях суммы растворенных и коллоидных форм микроэлементов (фракция <0,45 мкм) и диапазонах их варируемости в водах фоновых рек начальной гидрологической сети, определить совместно мигрирующие элементы, предположить вероятные пути и возможные компоненты, контролирующие поступление микроэлементов в речные воды.

Объекты, материалы и методы исследования

Модельные водосборы расположены в бассейне р. Правая Соколовка (рис. 1), которая является притоком IV порядка верховьев р. Уссури. Гидрохимические створы были оборудованы в устьевых участках четырех притоков и на самой р. Правая Соколовка. Площадь водосбора р. Правая Соколовка в замыкающем створе составляет 26 км², сезонный гидрометрический пост на реке установлен в 2019 г. в 20 м ниже места впадения руч. Еловый. Ручьи II порядка (Березовый, Безымянный и Еловый) впадают в реку с левой стороны. Водосборы данных ручьев близки по площади (3–4 км²) и количеству воды, стекающей с единицы площади (8–10 л/с·км²). Ручей Медвежий Ключ (далее – Медвежий) является правосторонним притоком III порядка. Его водосборная площадь равна 7,7 км², средний модуль стока – около 9 л/с·км². Ландшафтная структура бассейна Правой Соколовки формируется природными комплексами, различающимися по геологическому строению [5, 7], положению в рельефе, растительности и почвенному покрову [10]. В геологическом отношении бассейн Правой Соколовки можно назвать достаточно сложным и неоднородным. До впадения руч. Безымянный бассейн слагают метаморфические породы основного состава триаса и юры. Ниже по течению преобладают породы меловых и триасовых вулканитов и субвулканитов кислого и среднего состава.

Бассейн закрыт горными хребтами, диапазон высот составляет 450–1100 м. Муссонный характер циркуляции атмосферы обуславливает теплый и влажный летне-осенний период. Средняя многолетняя температура за май–сентябрь составляет 11,8 °С, в виде дождя выпадает от 300 до 1000 мм. Количество осадков существенно варьирует от года к году, отклонения могут достигать 40–170 % сезонной нормы. Среднее количество осадков в исследуемом бассейне за май–сентябрь 1966–2020 гг. составило 520 мм. Анализ увлажненности бассейна в периоды отбора проб на микроэлементный анализ показал, что количество осадков в 2012 и 2019 гг. было ниже нормы на 7 и 30 % соответственно. С мая по сентябрь 2020 г. выпало 785 мм, что на 50 % выше среднемноголетней для данного района величины.

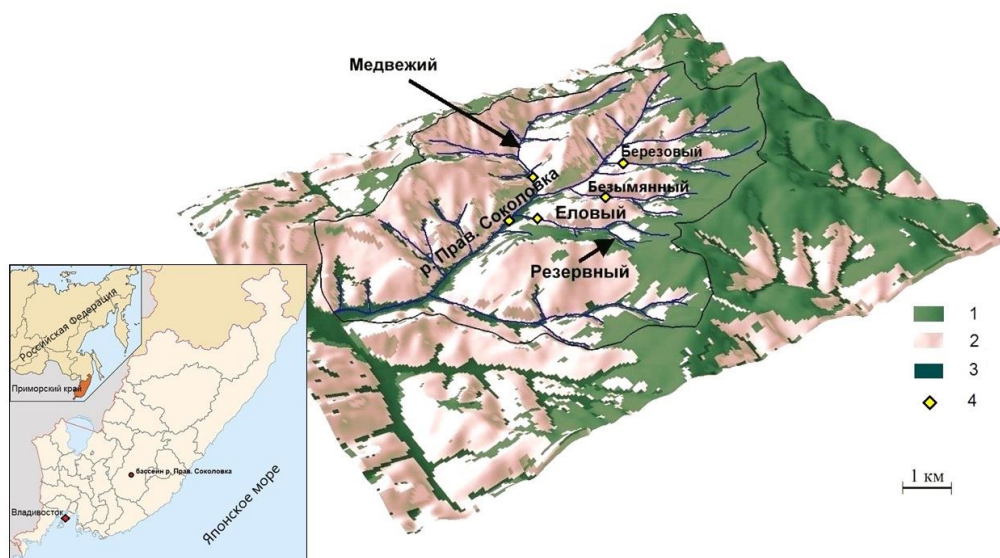


Рис. 1. Схема расположения модельных водосборов в бассейне р. Правая Соколовка. Цифрами обозначены: 1 – пояс пихтово-еловых лесов, 2 – пояс кедрово-широколиственных лесов, 3 – долинный лесной комплекс, 4 – гидрохимические створы

Fig. 1. Layout of research catchments in the Pravaya Sokolovka R. basin: 1 – dark-coniferous forest belt; 2 – Korean-pine-broadleaved forest belt; 3 – valley bottom forest; 4 – water sampling sites

Лесные ландшафты Правой Соколовки типичны для среднегорного пояса Южного Сихотэ-Алиня и представлены наиболее сохранившимися в регионе хвойно-широколиственными лесами. В бассейне выделяются три контрастных пояса лесной растительности: пихтово-еловые, кедрово-еловые и широколиственно-кедровые леса. Соотношение хвойных и лиственных пород в пределах всего бассейна р. Правая Соколовка составляет примерно 30:70. Почвенный покров относится к области дальневосточных горно-лесных почв и представлен типичными буроземами разной степени оподзоленности [10]. Почвы имеют ряд общих черт, но заметно отличаются по интенсивности разложения подстилок и, соответственно, относятся к разным типам круговорота веществ. Наиболее существенным различием между ними является содержание органического вещества и его качественный состав [9].

Особенности геоморфологического строения бассейнов ручьев Безымянный, Еловый и Березовый обуславливают их более неоднородное ландшафтное строение. На этих водосборах преобладают местообитания с доминированием хвойных в составе древостоев и хорошо выражен верхний пояс (выше 750 м над ур. м.) темнохвойных лесов (рис. 1). Сложная ландшафтная структура определяет разнообразный химический состав почвенных вод и динамику их поступления в устье рек.

Бассейн руч. Медвежий более однороден в ландшафтном и геологическом отношении, его рельеф сглажен и высоты более 800 м над ур. м. занимают незначительную площадь. Склоны ручья на 60 % покрыты вторичными лесами с развитым напочвенным покровом и подлеском. В среднем и нижнем течении ручья хорошо выражена пойма. В долине произрастают ясенево-ильмовые леса, под которыми формируются богатые органическим веществом почвы.

Гидрохимические пробы с одновременным измерением расхода воды отбирали в мае–сентябре 2012–2020 гг., на микроэлементный анализ – в 2012 и 2019–2020 гг. Чтобы обеспечить достаточную репрезентативность оценки средних концентраций, ежегодно отбиралось не менее 5 проб воды в различные фазы водного режима. В день отбора воду фильтровали через фильтры с размером пор 0,45 мкм. Это позволило определить концентрацию «растворенных», а по сути – сумму растворенных и коллоидных форм (<0,45 мкм) микроэлементов [11–13]. Посуда, фильтры и шприцы тщательно промывались в лабораторных условиях. Уровень возможного остаточного загрязнения проверяли с помощью «холодных» проб. Полученные фильтраты подкисляли азотной и плавиковой кислотами до 1 и 0,02 % (по объему). Содержание микроэлементов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7700 x (Agilent Techn., США) в центре коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН. Анализ макрокомпонентов выполнялся в Центре ландшафтной экодиагностики и ГИС-технологий ТИГ ДВО РАН. Содержание главных анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) определялось на жидкостном хроматографе Shimadzu LC 10Avp, главных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) – на атомно-абсорбционном спектрометре Shimadzu AA 6800. Кремний определялся методом ICP-MS (прибор Agilent 7500cx), растворенный органический углерод (POУ) – с помощью ТОС-анализатора (Shimadzu TOC-VCPN).

При обработке массива данных использовали статистические методы анализа. Приведенные в работе средние значения и коэффициенты парной корреляции (R) значимы на уровне $p < 0,05$. В качестве средних концентраций микроэлементов в водах рек мира принимались значения, обобщенные в литературных

источниках [14, 15]. Различия между сравниваемыми концентрациями микроэлементов менее чем в 5 раз принимались незначительными.

Результаты исследования и обсуждение

Сток р. Правая Соколовка интегрирует в своем составе специфику формирования вод его притоков. Полученные для вод реки концентрации макро- и микросостава включены в общий массив анализируемых данных и представлены в табл. 1, 2. Более подробное обсуждение результатов исследований приводится для притоков реки.

Ранее нами было показано [5, 7], что основная часть воды попадает в исследуемые ручьи, протекая по неглубоко залегающей склоновой дренажной сети. Неоднородность геологического состава и структурная организация лесных биогеоценозов отражаются на химическом составе вод [16]. Воды левобережных притоков р. Правая Соколовка ультрапресные, от слабокислых до нейтральных, преимущественно гидрокарбонатно-сульфатные натриево-кальциевые с интервалом минерализации 19–44 мг/л (табл. 1). Минерализация правобережного руч. Медвежий в 2–3 раза выше, воды имеют реакцию среды от нейтральной до слабощелочной (табл. 1), в ионном составе увеличивается доля кальция и магния, щелочность возрастает в 1,5 раза. На этом фоне эквивалентное содержание

других ионов уменьшается, и химический состав вод определяется как гидрокарбонатный кальциево-магниевый. Гидрокарбонатно-кальциевый состав вод сохраняется в р. Правая Соколовка. Тренд превышения концентраций основных компонентов в руч. Медвежий и р. Правая Соколовка характерен и для содержания взвеси. Это в целом отражает как состав и возраст коренных пород, так и более интенсивно протекающие процессы современного выветривания в бассейнах. Почвенно-грунтовое питание этих рек в меженный период также более устойчивое, чем в реках второго порядка. Содержание РОУ в водах исследуемых рек изменяется в диапазоне 2–12 мг/л (табл. 1). Увеличение концентраций РОУ и нитратов (NO_3^-) всегда связано с выпадением осадков и повышением расходов, а характер откликов в ручьях обусловлен различиями водно-физических свойств почв и пород, увлажненностью и топографией водосборов [7, 16, 17]. Их источником являются преимущественно горизонты подстилок. Среднее содержание РОУ в почвенных водах органогенных горизонтов варьирует в диапазоне 10–175 мг/л [18]. В такой богатой РОУ среде алюминий и железо связаны с гумусовыми кислотами и большая часть микроэлементов переносится в виде смешанных Fe–Al–органических коллоидов [19].

Таблица 1. Содержание основных химических компонентов (мг/л) в водах исследуемых ручьев за май–сентябрь 2012–2020 гг.

Table 1. Main dissolved solids (mg/L) in water of the studied streams in May–September 2012–2020

Компонент Dissolved solids	Исследуемые ручьи/Studied streams				
	1	2	3	4	5
n	133	35	186	137	43
pH	<u>5.99–7.08</u> 6.57	<u>5.89–6.76</u> 6.29	<u>5.61–7.15</u> 6.56	<u>6.10–7.80</u> 7.24	<u>6.22–7.48</u> 6.81
РОУ/DOC	<u>1.70–11.7</u> 4.12	<u>1.50–4.80</u> 3.10	<u>1.70–9.10</u> 3.31	<u>2.0–10.4</u> 4.50	<u>1.80–7.10</u> 3.88
HCO_3^-	<u>7.44–24.4</u> 13.39	<u>4.88–16.1</u> 8.59	<u>3.18–20.8</u> 11.0	<u>24.4–75</u> 48.6	<u>9.89–68.3</u> 30.9
Cl^-	<u>0.10–1.40</u> 0.92	<u>0.61–1.4</u> 0.99	<u>0.56–1.3</u> 0.83	<u>0.4–1.6</u> 0.85	<u>0.7–1.4</u> 1.04
SO_4^{2-}	<u>4.0–22.1</u> 6.35	<u>4.5–7.34</u> 5.87	<u>2.8–9.8</u> 6.98	<u>4.8–23.1</u> 11.5	<u>4.8–13</u> 7.30
NO_3^-	<u><0.25–8.60</u> 4.01	<u>0.62–6.38</u> 2.74	<u>0.6–4.0</u> 1.92	<u>0.5–6.80</u> 2.76	<u>1.7–7.05</u> 3.26
Ca^{2+}	<u>3.08–10.1</u> 5.43	<u>2.74–5.02</u> 3.88	<u>1.64–8.3</u> 4.10	<u>6.35–35.9</u> 14.2	<u>4.92–20.7</u> 10.1
Mg^{2+}	<u>0.15–1.50</u> 0.71	<u>0.31–0.8</u> 0.51	<u>0.22–0.93</u> 0.49	<u>1.4–5.93</u> 3.48	<u>0.44–3.33</u> 1.72
K^+	<u>0.06–1.80</u> 0.80	<u>0.47–1.54</u> 0.91	<u>0.52–1.84</u> 1.02	<u>0.22–1.07</u> 0.56	<u>0.32–1.23</u> 0.62
Na^+	<u>0.74–2.51</u> 1.57	<u>0.69–2.37</u> 1.51	<u>0.88–3.33</u> 2.27	<u>0.86–3.67</u> 2.32	<u>0.79–2.91</u> 1.61
TDS	<u>23.9–60.3</u> 33.12	<u>18.6–31.7</u> 25.0	<u>21–36.9</u> 28.6	<u>45–128</u> 83.5	<u>25.3–106</u> 56.5
Si	<u>3.99–10.1</u> 5.38	<u>4.53–10.8</u> 5.93	<u>4.30–14.1</u> 7.56	<u>4.63–12.5</u> 6.25	<u>4.67–10.5</u> 5.87
Взвесь Suspended solids	<u>0.3–128</u> 3.0	<u>0.29–9.10</u> 2.1	<u>0.19–28.7</u> 3.0	<u>0.40–390</u> 3.5	<u>0.39–9.20</u> 2.6

Здесь и в табл. 2, 5: 1, 2, 3 – соответственно, ручьи Березовый, Безымянный, Еловый (II порядок), 4 – ручей Медвежий (III порядок), 5 – р. Правая Соколовка (IV порядок); числитель – пределы изменения, знаменатель – среднее значение; n – количество проб; TDS – минерализация.

Here and in Table 2, 5: 1, 2, 3 – Berezovoy, Bezuyanny and Elovoy Streams, accordingly (II Horton order); 4 – Medvezhiy Stream (III Horton order); 5 – Pravaya Sokolovka R. (IV Horton order); above the line is variation range, below the line is the mean value; n – number of samples; TDS – total dissolved solids.

Таблица 2. Минимальные, максимальные и средние концентрации (мкг/л) растворенных форм микроэлементов (речные воды бассейна р. Правая Соколовка)

Table 2. Minimum, maximum and average concentrations (µg/L) of dissolved microelements (river water, Pravaya Sokolovka R.)

Элемент Element	Исследуемые реки/Studied streams					Реки мира* Rivers of the world
	1	2	3	4	5	
Редкие щелочные и щелочноземельные элементы/Rare alkaline and alkaline-earth elements						
Li	0,88–1,34 1,06	0,58–0,75 0,67	0,75–1,09 0,88	0,86–1,30 1,08	0,93–1,32 1,07	1,84
Rb	0,82–1,43 0,98	0,90–1,34 1,13	1,11–1,45 1,22	0,198–0,533 0,32	0,54–1,01 0,73	1,63
Sr	30,6–45,9 36,9	19,8–46 26,2	23,4–29,3 25,8	61,3–127,9 100	31,1–72,7 54,2	60
Cs	0,13–0,33 0,18	0,04–0,20 0,14	0,10–0,18 0,14	0,021–0,239 0,07	0,051–0,098 0,06	0,011
Ba	3,5–15,32 5,3	4,35–17,7 8,7	3,89–16,4 6,3	2,5–16 5,5	3,1–17,1 6,3	23
Аниогенные элементы/Anionogenic elements						
B	4,1–6,25 5,0	4,28–5,39 4,77	4,38–5,12 4,74	4,90–8,98 5,74	5,0–5,90 5,39	10,2
V	0,081–0,318 0,128	0,054–0,114 0,073	0,044–0,067 0,054	0,291–1,13 0,452	0,144–0,222 0,198	0,71
Ge	0,004–0,049 0,011	0,005–0,027 0,019	0,005–0,029 0,019	0,003–0,03 0,010	0,012–0,036 0,020	0,007
As	0,71–1,18 0,907	2,08–3,21 2,57	0,194–0,269 0,226	0,304–0,576 0,377	0,400–0,734 0,577	0,620
Se	0,034–0,171 0,092	0,044–0,103 0,069	0,03–0,087 0,060	0,041–0,148 0,079	0,049–0,155 0,080	0,070
Mo	0,068–0,306 0,102	0,041–0,260 0,099	0,042–0,246 0,083	0,17–0,489 0,249	0,069–0,402 0,177	0,42
Малоподвижные элементы-гидролизаты/Low-mobile elements-hydrolysates						
Al	22,0–159 47,5	26,2–78,1 46,4	6,93–116 37,9	8,4–390 74,6	14,6–59,5 30,0	32
Sc	0,015–0,099 0,038	0,042–0,077 0,061	0,024–0,073 0,054	0,017–0,117 0,047	0,043–0,097 0,061	1,2 (0,004)
Cr	0,167–0,82 0,272	0,19–0,31 0,252	0,14–1,61 0,465	0,168–0,764 0,322	0,24–0,344 0,290	0,70
Ga	0,005–0,034 0,012	0,006–0,024 0,011	0,005–0,013 0,008	0,004–0,103 0,022	0,006–0,013 0,009	0,03
Y	0,298–0,871 0,452	0,324–0,6 0,444	0,395–0,798 0,525	0,1–0,962 0,278	0,223–0,766 0,403	0,04
Zr	0,189–0,73 0,329	0,314–0,65 0,483	0,197–0,711 0,443	0,112–1,186 0,316	0,214–0,709 0,402	0,039
Hf	0,006–0,018 0,009	0,009–0,019 0,014	0,007–0,021 0,013	0,003–0,026 0,008	0,006–0,019 0,011	0,006
W	0,002–0,100 0,013	0,002–0,005 0,004	0,002–0,007 0,004	0,002–0,018 0,007	0,002–0,006 0,004	0,10
Катиогенные элементы/Cationogenic elements						
Mn	0,35–6,30 1,26	0,42–12,7 2,84	0,37–9,68 3,14	0,44–12,2 2,83	0,52–3,23 1,66	34 (10)
Fe	12,4–123 35,4	11,3–62,7 25,5	12,7–127 39,6	7,5–343,2 67,0	9,7–102 31,4	66
Co	0,033–0,101 0,049	0,030–0,066 0,044	0,030–0,058 0,039	0,051–0,225 0,088	0,042–0,071 0,056	0,148
Ni	0,36–3,73 1,14	0,349–0,837 0,531	0,366–1,19 0,646	0,56–1,57 1,05	0,471–0,553 0,511	0,80
Cu	0,57–7,57 2,91	0,52–1,75 0,88	0,50–1,97 0,889	1,15–15,1 3,41	0,76–1,0 0,92	1,48
Zn	3,16–9,34 5,77	4,02–5,43 4,57	4,27–6,84 5,31	1,31–5,20 3,56	1,32–3,66 2,32	0,60 (20)
Cd	0,01–0,04 0,021	0,009–0,041 0,021	0,008–0,023 0,012	0,006–0,034 0,018	0,005–0,017 0,008	0,080
Pb	0,06–0,50 0,209	0,064–0,208 0,118	0,048–0,254 0,126	0,03–0,35 0,19	0,028–0,079 0,055	0,079

*Сведения по рекам мира приведены по [14], в скобках по [15] для сильно различающихся концентраций в этих двух источниках.

*Data on the world's rivers are obtained from [14], and in brackets – from [15] for the elements differing a lot against.

В данной работе в круг обсуждаемых включены концентрации суммы растворенных и коллоидных форм микроэлементов (фильтрат <0,45 мкм), которые в табл. 2 представлены отдельными группами в соответствии с их химическими свойствами и способностью к водной миграции.

Концентрации микроэлементов в водах ручьев изменялись в довольно узких интервалах значений и, за некоторыми исключениями, значимо не отличались от

содержания в мировом речном стоке и водах чистых рек Приморья и Приамурья [11, 20, 21]. Наиболее массовыми микроэлементами в исследуемых речных водах являются стронций, алюминий и железо. Закономерность распределения этих металлов в водах ручьев второго порядка следующая: Al>Sr>Fe, причем средняя концентрация Al больше, чем Sr и Fe, в 1,5 раза (табл. 2). Лишь в ручье Еловый содержание в воде железа немного выше, чем алюминия. В водах руч. Мед-

вежий увеличивается содержание стронция, а концентрации алюминия и железа практически уравниваются ($Sr > Al > Fe$). На порядок меньше (1–10 мкг/л) содержание в исследуемых водах бария, бора, цинка, меди, марганца и лития. Микроэлементы с концентрацией менее 1 мкг/л располагаются в следующем порядке:

- 0,1–1 мкг/л
 $Li > Ni > As > Rb > Y > Nd$
 $> Zr > Cr > Sb > La > Ce > V > Pb > Mo > Cs$
- 0,05–0,1 мкг/л
 $Gd > Sm > Pr > Se > Dy > Co > Sc$
- <0,05 мкг/л
 $Er > Yb > U > Be > Eu > Cd > Ho > Ga > Ge > Tb > Hf > W > Tm > Nb$

Среди редких щелочных и щелочноземельных элементов существенными по отношению к близлежащим ручьям и/или рекам мира можно назвать расхождения средних концентраций Sr, Ba и Cs. По особенностям миграции в ландшафтах стронций относят к подвижным, а барий, литий, рубидий и цезий – к слабоподвижным катионогенным элементам [8]. В водах руч. Медвежий содержание Sr в целом соответствует концентрациям в реках Приморья [11], но практически на порядок выше, чем в левобережных притоках р. Правая Соколовка (табл. 2). Более высокие концентрации Rb и Cs обнаружены в водах ручьев второго порядка, дренирующих более кислые почвы и породы. Концентрации цезия при этом превышают глобальный речной фон и приведенные для реки Усури величины [11, 20] более чем в 5 раз. Найденные корреляции Rb и Cs с кислотностью вод статистически значимы (табл. 3). Барий в водах исследуемых ручьев содержится в концентрациях (5,3–8,7 мкг/л), близких для фоновых низко минерализованных вод бассейна р. Амур [21], но заметно меньших по сравнению с реками мира (20–40 мкгBa/л). Содержания редких щелочных и щелочноземельных элементов взаимно коррелируют со значимым коэффициентом корреляции 0,70–0,98 как внутри группы (Sr, Ba, Rb, Cs–Li; Rb–Sr, Cs), так с концентрацией главных ионов и кремния. Связи с содержанием РОУ не установлены. Достоверная корреляция между концентрациями (Rb, Cs) и (Fe, Al) с коэффициентами 0,53–0,78 и 0,84–0,85 найдена в фильтрах ручьев Березовый и Медвежий. Полученные взаимосвязи свидетельствуют об их совместном переносе и поступлении в речные воды в результате выветривания подстилающих пород, мобилизации из почвы. Эксперименты по фильтрации речных вод с различным содержанием РОУ [11–13] показали, что концентрации Li, Rb, Cs, Sr, Ba практически не изменяются во время фильтрации, что свидетельствует об их вероятном нахождении в истинно растворенной форме.

Пределы колебания концентраций анионогенных элементов соответствуют литературным данным [22]. Концентрации В и Se в исследуемых водах практически не различаются между ручьями (табл. 2). Пространственной вариабельностью характеризуются V, Mo, As, Ge. Среди них особое внимание привлекают концентрации мышьяка в руч. Безымянный. Величина 2–3 мкгAs/л в водах ручья стабильна из года в год и

выше, чем в других ручьях и мировом стоке, в 5–7 раз. Мышьяк сорбируется глинами, гидроксидами железа и может образовывать подвижные в кислой среде комплексы с фульвокислотами [8]. По-видимому, его повышенное поступление в воды ручья связано с интенсивным выщелачиванием алюмосиликатов кислотами ($pH < 5$) почвенными и склоновыми водами. На это указывает высокая корреляция между концентрациями растворимых форм мышьяка и кремния ($R=0,74$), мышьяка и железа ($R=0,75$). As, В, Mo известны как полностью гидролизующиеся элементы, которые могут вести себя в растворах как слабые кислоты [8]. В работе [23] показано, что адсорбция As на коллоидах железа минимальна и в реках мышьяк существует в основном в растворенной форме. Основным фактором распределения мышьяка в речной системе, по мнению авторов, является взаимодействие воды и вмещающей породы.

Таблица 3. Матрица парных коэффициентов корреляции ($p < 0,05$) между некоторыми компонентами воды общего массива исследуемых рек ($n=50$)

Table 3. Matrix of paired correlation coefficients ($p < 0,05$) between some water components for the total array of the studied rivers ($n=50$)

Компоненты Component	pH	POY DOC	Al	Fe	Mn
Sr	0,95			0,30	
Li	0,60				
Rb	-0,82				
Cs	-0,56		0,48	0,40	
Al	(-0,58)	0,46	1,00	0,98	0,86
Y	-0,47	0,54	0,59	0,49	0,42
Zr	-0,52	0,45			
Hf	-0,61	0,39			
Ga	0,34	0,55	0,95	0,95	0,83
B	0,47	0,35			
As	-0,50				
Se		0,48	0,56	0,54	0,40
V	0,75	0,53	0,74	0,82	0,70
Mo	0,70				
Ge	-0,34	0,61			
Fe	(-0,38)	0,47	0,98	1,00	0,87
Mn	(-0,43)	0,36	0,86	0,87	1,00
Pb			0,54	0,55	0,44
Co	0,54	0,51	0,83	0,88	0,83

Пустые ячейки означают, что корреляция отсутствует или коэффициенты незначимы. В скобках приведен значимый коэффициент корреляции в очень влажный год.

Empty cells mean that there is no correlation or the coefficients are not significant. The significant correlation coefficient in a very wet year is shown in parentheses.

Содержание германия в воде мало различается между ручьями и соответствует среднему в реках мира (табл. 2). Во влажный период концентрации Ge повышаются в 2–4 раза. Так как в фильтрах всех ручьев найдена положительная зависимость Ge и РОУ ($0,70 < R < 0,82$), такой большой разброс в уровнях содержания Ge в различные периоды увлажнения можно объяснить их одновременной миграцией. Существование связи Ge и РОУ выявлено для богатых органикой тропических рек [24]. В водах рек бореальной зоны германий связан с коллоидами железа [12].

В ходе анализа исследуемых нами вод (фракция <0,45 мкм) корреляции между Ge и Fe не обнаружено.

Ванадий и молибден слабоподвижны в кислой среде [8], их максимальное содержание выявлено в слабощелочных водах руч. Медвежий. Концентрации этих элементов между водами Медвежьего и других ручьев различались в 4–5 раз. Для всего массива данных были установлены положительные коэффициенты корреляции между величиной кислотности вод, ванадием и молибденом (табл. 3). Перенос ванадия тесно связан с Fe, Mn, Al (табл. 3), редкоземельными элементами. Подобные связи Fe, Mn, Al с As и Se установлены только в водах рек, дренирующих более древние коренные породы – Медвежьем и Березовом ($0,6 < R < 0,95$). Связь V и Se с РОУ для всего массива данных можно определить как слабую (табл. 3), что вызвано очень низкой значимой корреляцией между компонентами в водах руч. Медвежий.

Диапазон концентраций растворимых форм Fe, Ni, Cu, Co и Pb соответствует приведенным литературным данным для горных рек юго-западного Приморья [20]. Существенных различий в концентрациях нет и с реками мира. Средние концентрации цинка в исследуемых речных водах изменялись в пределах 2,3–5,8 мкг/л, что сравнимо с величинами для вод других рек Приморья [11] и трети рек мира, приведенных в работе [14]. Схожие с нашими данными концентрации Zn были получены для поверхностных вод бассейнов р. Амур, Карского и Белого морей [22, 25]. Растворенный цинк тесно коррелирует ($0,85 < R \leq 0,99$) с барием и молибденом. Для рек, дренирующих коренные породы кислого состава, установлен значимый коэффициент корреляции между цинком и кобальтом, равный 0,73. Внутри группы катионогенных элементов цинк взаимосвязан с медью ($0,76 < R < 0,90$), диапазон концентрации которой в исследуемых речных водах составил 0,5–15 мкгCu/л. Пространственно-временная вариабельность концентрации меди связана, очевидно, с литологией исследуемого бассейна. Ее максимальные концентрации поступали в реки в меженный период, а более высокое содержание (превышение в 1,5–4 раза) отмечалось в водах рек, дренирующих, преимущественно, породы основного и среднего состава. Для Cu и Zn выявлено доминирование растворенных форм над крупными коллоидами (за исключением паводков) в сравнительно чистых реках бассейна Усури [13].

Средние за сезон концентрации свинца в ручьях колебались от 0,03 до 0,35 мкг/л, что несколько выше величин, приведенных для вод относительно чистых рек Приморья [20]. В пробах воды, отобранной из ручьев Березовый и Медвежий, содержание Pb коррелировало ($R=0,70–0,79$) с элементами группы железа: концентрациями Fe, V и Mn. Связи концентраций Pb и РОУ в исследуемых фильтрах не наблюдалось. В реках Карелии с высокими концентрациями растворенного железа и органического углерода схожие диапазоны концентраций Pb авторы [12] объясняют его коллоидным статусом, а положительный тренд между концентрациями Pb и Fe тем, что содержащиеся свинец коллоиды состояли в основном из гидроксидов

железа. Прямая корреляция концентраций Pb и Fe в исследуемых фильтрах может также указывать на его перенос с гидроксидами железа в высокомолекулярных коллоидах. Присутствие свинца в составе низкомолекулярных органических комплексов было установлено для речных вод тропической зоны с высоким содержанием органических веществ [24]. В водах бореальных рек, дренирующих смешанные ландшафты (хвойный лес, болото), значительная положительная корреляция с содержанием свинца во всех ландшафтах установлена с концентрацией как железа, так и РОУ [26]. Авторы этой работы повышенные концентрации Pb в речных водах связывают с атмосферным загрязнением. Несколько увеличенное содержание свинца в наших реках также может быть следствием его привноса с атмосферными осадками. В исследуемые годы средневзвешенное содержание свинца в дождевых водах составило около 1 мкг/л, что в 3 раза выше фоновых значений.

На геохимическую подвижность Fe и Mn большое влияние оказывают окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия, биогенная миграция, условия разложения органического вещества. Несмотря на близкие химические свойства, их миграционные пути часто не совпадают [8] и зависят от ландшафтной структуры бассейна [27]. Анализ многочисленных натуральных и экспериментальных наблюдений показывает, что до 98 % валового содержания железа в речных водах составляют взвешенные и коллоидные формы, массовая доля их составляющих на 85–95 % может быть представлена силикатной и гидрогенной формами [28]. Сезонные колебания концентраций железа обусловлены воздействием комплекса факторов, среди которых для горных рек муссонной зоны можно выделить гидрологический режим. С высокой сезонной изменчивостью водного режима рек тесно связано содержание в воде взвеси и смываемого с водосборной площади органического вещества. От содержания в воде взвеси зависит концентрация крупных коллоидов железа [13], растворенного органического углерода – доля закомплексованного железа [28, 29]. Для речных вод бассейна Амур было установлено, что при содержании в них РОУ от 4 до 9 мг/л в комплексы с гумусовыми веществами связывается около 30 % растворенного Fe, при более низкой концентрации РОУ – более 85 % растворенного железа присутствует в воде в виде двухвалентных ионов, не связанных с органическими компонентами [29].

По содержанию в воде железа изучаемые нами ручьи располагаются в следующем порядке: Медвежий > Еловый > Березовый > Безымянный (табл. 2). Этот порядок сохраняется в средний (нормальный) по водности год (рис. 2).

Более высокие концентрации Fe в водах руч. Медвежий могут быть обусловлены присутствием железистых минералов в горных породах, аккумулятивных отложениях хорошо развитой поймы. Диапазон суточных концентраций в средний по водности год для вод Медвежьего составил 19–200 мкгFe/л, для остальных ручьев – 10–120 мкгFe/л. Во влажный

2020 г. минимальные и максимальные концентрации железа в ручьях снизились примерно в 2 раза, а сред-

нее содержание в отобранных пробах воды практически уравнивается (рис. 2).

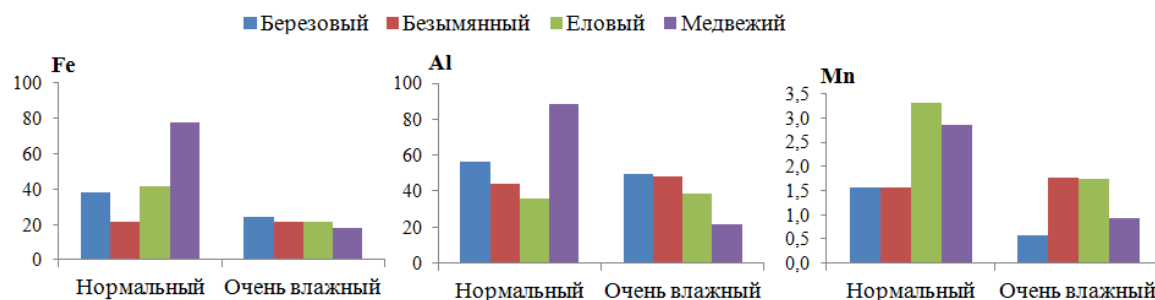


Рис. 2. Содержание (мкг/л) в водах исследуемых ручьев железа, алюминия и марганца в различные по увлажненности теплого сезона года

Fig. 2. Concentration of Fe, Al and Mn (mcg/l) in the years of different moistening in warm period

Меняется также порядок расположения ручьев по содержанию в воде растворенного железа: Березовый>Еловый>Безымянный> Медвежий. Для всего массива данных установлена плотная корреляция между Fe и (Mn, Al, Ga, V и Co) (табл. 3). В пробах вод ручьев Медвежий и Березовый коэффициент корреляции между Fe и Mn составил 0,89 и 0,92, соответственно. В водах руч. Еловый эти элементы тоже взаимосвязаны, но с более низким коэффициентом корреляции (R=0,50, p<0,05). В этих же ручьях концентрации Fe и Mn коррелируют с содержанием РОУ (табл. 3, 4). Концентрации железа и РОУ в водах рек более тесно связаны в годы с нормальным увлажнением (табл. 4). Для руч. Безымянный значимая корреляция для всего массива имеющихся данных установлена только между Fe и V, As (R=0,70).

Таблица 4. Матрица парных корреляций (p<0,05) концентраций Mn, Fe, Al с кислотностью речных вод (pH) и содержанием растворенного органического углерода (dissolved organic carbon – DOC) для рек разных порядков в годы с различным характером увлажнения

Table 4. Matrix of pair correlation (p<0,05) of Mn, Fe, and Al concentrations with river water acidity (pH) and dissolved organic carbon (DOC) for the rivers of different orders in the years with different moistening patterns

Группы рек River groups	pH			DOC		
	Mn	Fe	Al	Mn	Fe	Al
Нормальный по влажности год/Years with normal moistening						
Все реки/All rivers				0,61	0,79	0,80
II порядок II Horton order	0,47			0,71	0,81	0,87
III–IV порядок III–IV Horton order	–0,49	–0,38	–0,41	0,83	0,86	0,88
Очень влажный год/Very wet year						
Все реки/All rivers				0,67	0,44	
Реки II порядка II Horton order	–0,43*			0,83	0,81	
Реки III–IV порядка III–IV Horton order		–0,76	–0,83		0,77	0,61*

*Коэффициент корреляции значим на уровне p<0,10. Пустые ячейки означают отсутствие корреляции.

*Correlation coefficient is significant at p<0,10. Empty cells mean no correlation.

Концентрации растворенных форм железа в условиях высокой увлажненности ниже, чем в нормальные по влажности годы, как в паводок, так и меженный период. Объяснить это можно истощением запаса веществ в верхних горизонтах почв, разбавлением внутрпочвенного стока дождевыми водами, увеличением доли взвешенных и крупно-коллоидных форм. По мере возрастания увлажнения водосборов процесс разбавления дождями почвенно-грунтовых вод преобладает над процессами выщелачивания, что приводит к снижению уровня содержания растворенных железа, алюминия, кальция и гидрокарбонатов [30] и увеличению кислотности речных вод. Показатель кислотности речной воды снижается относительно других лет наблюдений в среднем на 0,3–0,5 единиц, увеличивается вариабельность pH внутри сезона. В наибольшей степени изменчивость кислотности между паводковыми и меженными периодами проявляется в реках III–IV порядка. Около 70 % водосборной площади этих рек покрыто вторичными лесами с высоким содержанием листовых пород. Биоклиматические условия внутри хвойно-лиственных экосистем способствуют быстрым темпам трансформации органического вещества. Мобилизация РОУ с водосборной площади связана с динамикой увлажнения в течение летне-осеннего сезона [30]. С водосбора руч. Медвежий в периоды интенсивных дождей поступает до 5–12 мг/л РОУ, что служит фактором усиления кислотности речных вод (R_{pH-POU} = –0,79). Корреляция между pH и содержанием РОУ в водах других ручьев слабая или отсутствует. В фильтрах рек III–IV порядка фиксируется высокая обратная корреляция между содержанием растворенного железа и pH (табл. 4). Эта зависимость опосредовано показывает, что тенденция увеличения концентрации растворенного железа наблюдается за счет повышенного содержания РОУ в речной воде. В меженный период содержание РОУ снижается в 2–3 раза, увеличивается доля грунтового питания, усиливается процесс выщелачивания элементов из подстилающих пород. Уменьшение концентрации растворимого железа в периоды доминирования почвенно-грунтового питания может быть вызвано окислением ионов Fe²⁺ на границах окислительно-восстановительного потенци-

ала в результате смешения грунтовых и поверхностных вод с последующим осаждением в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [12, 28]. Очевидно, все вышеназванные процессы являются факторами более заметного снижения концентрации растворенного железа в водах руч. Медвежий в очень влажный год, что в целом за сезон приводит к уменьшению его растворенной фракции на 68 % относительно лет с оптимальным увлажнением. Уменьшение относительно периодов с нормальным увлажнением концентрации растворенного железа в ручьях второго порядка в 2020 г. варьировало от 21 до 48 %. Наименьшая сезонная и межгодовая изменчивость содержания в воде железа наблюдалась в руч. Безымянный (табл. 2; рис. 2). В пробах вод ручья второго порядка более стабильной в межгодовом разрезе была также связь железа с органическим углеродом (табл. 4). Источником дополнительного поступления концентрации растворенных форм железа и РОУ, вероятнее всего, является приповерхностный склоновый сток, поступающий в реки из верхнего пояса темнохвойных лесов [17]. Подвижность железа в почвенном профиле зоны темнохвойных лесов обусловлена продуцированием значительного количества водорастворимых органических соединений кислот природы в результате минерализации хвойного опада, участие которого с высотой возрастает до 80 % [9, 16]. Основная роль в закреплении железа в минеральных горизонтах этих почв принадлежит несиликатным, аморфным формам, а участие органоминеральных форм составляет не более 10 % от общего содержания элемента [9]. Тесная корреляционная связь между Fe и РОУ в речных водах обусловлена, очевидно, как их одновременной миграцией с водосборной площади во время интенсивных дождей, так и связыванием некоторой доли железа в комплексы с органическими компонентами еще на стадии формирования почвенных вод.

Содержание растворимого Mn в ручьях исследуемого бассейна было невысоким (0,4–13 мкг/л) и характеризовалось пространственной и сезонной вариативностью. Близкий порядок величин приведен для вод относительно чистых рек Приморья [11, 20], бассейнов Амура [21, 25] и оз. Телецкого [31]. Большой разброс содержания растворимых форм Mn в поверхностных водах связывают с ландшафтно-геохимическими особенностями бассейна и/или антропогенным загрязнением водоемов [28]. На залеменных водосборах существенная часть марганца поглощается растительностью, и в результате из почвы в речную сеть мигрирует относительно небольшое его количество [32]. Распределение среднесезонных концентраций марганца в анализируемых водах имеет следующий порядок: Еловый > Безымянный \geq Медвежий > Березовый (табл. 2). Как и железо, марганец присутствует в воде преимущественно в коллоидной и взвешенной формах [25, 28]. В общем содержании растворимого марганца его органические комплексы в поверхностных водах с различным содержанием органических веществ не превышает 24–35 % [28]. При низком содержании органических лигандов в воде количество связанного в комплексы марганца

может составлять около 10 % или вовсе отсутствовать [33]. Судя по корреляции (табл. 3, 4), совместная миграция РОУ и Mn в исследуемых водах хорошо выражена в средние по водности годы. В связи с тем, что в почвенных водах корреляция между РОУ и Mn отсутствовала, можно предположить их одновременный перенос в составе органического детрита. В 2020 г. концентрация Mn в ручье Безымянный практически не изменилась, в других ручьях снизилась на 33–42 % относительно лет с нормальной увлажненностью водосборов (рис. 2).

Из анализируемых элементов-гидролизатов (табл. 2) только алюминий, титан и цирконий характеризуются наиболее высокими кларками в земной коре: 8,01, 0,45 и 0,02 %, соответственно. Соединения элементов-гидролизатов трудно растворимы и мигрируют слабо. Диапазон их водной миграции расширяется в результате создания растворимых комплексных соединений [8]. Средние концентрации Zr в водах исследуемых ручьев примерно на порядок выше приводимых величин для рек мира. Концентрации остальных элементов-гидролизатов находятся в пределах среднемировых значений. Внутри группы статистические связи с коэффициентом корреляции выше 0,88 формируют геохимические аналоги: алюминий–галлий и цирконий–гафний. Для всех анализируемых проб установлены статистически значимые корреляции с коэффициентом 0,60–0,95 между концентрациями элементов-гидролизатов и РОУ.

Несмотря на высокую распространенность в земной коре, средняя концентрация алюминия в мировом речном стоке находится в диапазоне 32–75 мкг/л [14, 15, 28]. Основным его источником являются первичные и вторичные алюмосиликаты, а миграционная активность зависит от pH, содержания и состава органических веществ почвы [8]. В почвенно-грунтовых водах, к примеру, таежных ландшафтов Al на 60–100 % связан в комплексы с органическими лигандами и в таком виде поступает в речные воды [34, 35]. Около половины растворенного в речной воде алюминия представлено в виде тонкой предколлоидной или коллоидной фракции [12, 13]. Средняя концентрация Al (фильтрат <0,45 мкм) в водах рек исследуемого бассейна составила 56 ± 58 мкг/л, что хорошо согласуется со средним содержанием в реках бассейна Уссури [11, 20]. Диапазон содержания Al в речных водах бассейна Правой Соколовки варьировал от 8 до 390 мкг/л, причем самые максимальные и минимальные значения Al были зафиксированы в руч. Медвежий. Снижение средних концентраций алюминия в очень влажный 2020 г. в водах данного ручья аналогично описанной выше межгодовой изменчивости концентраций железа. В остальных ручьях его содержание в воде в этот год немного увеличилось (рис. 2). По-видимому, в сильно дождливые годы в водах руч. Медвежий, за счет повышенного содержания тонкой взвеси в виде глинистого материала и органического вещества, увеличивается доля взвешенных и крупно-коллоидных форм алюминия. На протяжении практически всего теплого сезона 2020 г. воды Медвежьего имели белесый оттенок и тяжело фильтровались. Измеренная концентрация взвеси в ручье была невысокой (1–11 мг/л), но в среднем вы-

ше по сравнению с другими ручьями. Концентрация растворимых форм Al в ручьях III–IV порядка в большей степени зависит от кислотности, чем от содержания РОУ (табл. 4). Кроме того, во влажный год в водах ручья усиливается связь концентраций алюминия и нитратов (рис. 3, *b*, красный треугольник). Высоким содержанием нитрат-ионов в бассейне руч. Медвежий выделяются некоторые склоновые воды [16–17]. Увеличение нитратов в лесных почвах часто сопровождается ростом концентрации растворенного алюминия в почвенных и родниковых водах [34, 35].

Факт увеличения концентраций растворимого Al в водах ручьев второго порядка, по аналогии с концентрацией Fe, можно объяснить дополнительным его притоком с почвенными водами верхнего яруса бассейнов. Закрепление алюминия, как и железа, в иллювиально-гумусовых почвах на высотах более 750 м охватывает всю толщу почвенного профиля. Для закрепления Al в почвенном горизонте органоминеральные формы более значимы, чем для железа. Их относительное содержание в горизонтах ниже 50 см на порядок превышает органожелезистые [9].

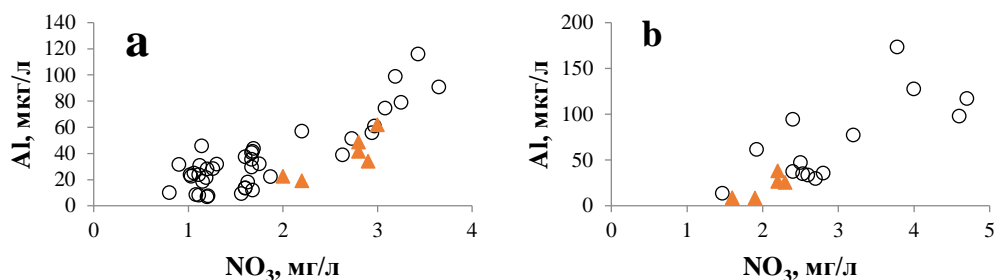


Рис 3. Зависимость концентрации алюминия от содержания нитратов в водах ручьев Еловый (*a*) и Медвежий (*b*). Кругом обозначены данные в нормальные по увлажнению годы; красным треугольником – в очень влажный год

Fig. 3. Al-nitrates relation in river water: *a*) the Elovyy and *b*) the Medvezhy Streams. The circle indicates the data in the years with normal moistening, and the red triangle – in a very wet year

Кроме указанных выше корреляций, концентрация Al в анализируемой речной воде тесно связана с Fe, Mn и РОУ (табл. 3). На основании корреляционных зависимостей концентраций Al и РОУ (табл. 4) и литературных источников [34–36] можно предположить, что часть алюминия в водах ручьев содержится в составе алюмоорганических соединений. Благоприятные условия для образования устойчивых связей Al с РОУ в годы с оптимальной увлажненностью складываются на водосборах руч. Березовый и руч. Медвежий. В слабкокислых водах Безымянного и Елового коэффициенты корреляции ниже. Подобные различия тесноты корреляционной связи на водосборах с различным типом ландшафтов в работе [36] объясняются условиями для формирования алюмоорганических соединений в растворе. При более высокой кислотности вод большинство алюмоорганических комплексов разрушаются и часть алюминия может содержаться в составе аквагидроксикомплексов, сульфатов или нитратов алюминия. Повышенная кислотность почвенных и склоновых вод в бассейне руч. Безымянный уже была отмечена выше. В бассейне ручья Еловый зафиксированы локальные участки с содержанием нитратного азота и РОУ от 3 до 45 мг/л в слабкокислых почвенно-грунтовых водах [16–17]. Для вод ручья Еловый установлена достоверная связь концентраций алюминия и нитратов (рис. 3, *a*). Коэффициент детерминации связи в различные по увлажненности годы превышал значение 0,70. Подобная зависимость в фильтраатах руч. Медвежий менее детерминирована ($R^2 < 0,65$), что, возможно, связано с более щелочными водами ручья.

К элементам-гидролизатам относят и редкоземельные элементы (РЗЭ), так как их ионы легко гид-

ролизуются в воде. Но вследствие низкого содержания РЗЭ в породах и природных водах их подвижность контролируется способностью к комплексообразованию с неорганическими и органическими лигандами [37]. Известно, что к РЗЭ или лантаноидам относят лантан и подобные ему по своим свойствам элементы с атомными номерами от 58 до 71 (табл. 5). РЗЭ разделяют на легкие (LREE: La–Eu) и тяжелые (HREE: Gd–Lu) лантаноиды. На их миграцию оказывают влияние щелочно-кислотные условия, процессы сорбции/десорбции, содержание ряда химических компонентов [35, 38]. Согласно литературным источникам [8, 11, 38], основная часть РЗЭ находится в речной воде в форме взвешенных частиц, на долю растворенной фракции приходится около 20–30%. Перенос РЗЭ тесно связан с коллоидными частицами, богатыми органическим углеродом, Fe и Al [39].

Измеренные в исследуемых ручьях концентрации практически всех редкоземельных элементов превышали в 1,5–3,5 раза среднемировые значения [14] и примерно на эту же величину их содержание в чистых реках Приморского края и Приамурья [38, 40]. В пределах или чуть ниже среднемировых были концентрации церия. Суммарное содержание всех растворенных форм РЗЭ в 95% отобранных нами проб находилось в диапазоне 0,6–3 мкг/л. Концентрация легких РЗЭ значительно выше, чем тяжелых, что согласуется с характером их распределения в геосфере [8]. На долю LREE приходилось от 70 до 91% суммарной концентрации РЗЭ. Максимальная (7 мкг/л) и минимальная (0,4 мкг/л) величины РЗЭ были зафиксированы в водах руч. Медвежий, в которых выявлена их значительная (более 60%) изменчивость. В остальных ручьях коэффициент вариации каждого элемента не превышал

50 %, за исключением церия, изменчивость которого в водах Березового и Елового была более высокой. Возможно, подобная вариабельность связана с меньшим охватом измерениями высоких расходов воды. В периоды прохождения паводков измеренная концентрация РЗЭ возрастает по отношению к среднему для разных ручьев в 1,5–3, а для Се – в 3–6 раз.

Практически все РЗЭ коррелируют между собой. Коэффициенты корреляции между различными РЗЭ изменялись в пределах 0,45–0,99 ($p < 0,05$). В водах всех ручьев РЗЭ проявляли хорошую корреляцию с железом, марганцем и очень хорошую с алюминием и растворенным органическим углеродом (рис. 4). Установленные зависимости РЗЭ с Al и РОУ могут означать, что их перенос происходит в составе глинистых частиц и органического вещества. Максимальная связь установлена между церием и железом, марганцем, алюминием: $R = 0,99, 0,89$ и $0,97$, соответственно. Значимая связь Fe, Mn и Al с другими РЗЭ обнаружена в диапазоне 0,45–0,86. Не коррелировали с этими элементами, или связь была значимая, но слабая, европий, иттербий и лютеций в фильтрах руч. Безымянный. Для группы HREE были получены достоверные корреляции с pH. Диапазон коэффициента корреляции $R_{HREE-pH}$ изменялся от $-0,30$ до $-0,72$, причем его абсолютная величина возрастала с увеличением порядкового номера.

Таблица 5. Медианные значения концентраций (мкг/л) растворенных форм редкоземельных элементов в речных водах бассейна р. Правая Соколовка

Table 5. Median concentrations of dissolved rare earth elements (mcg/l) in river water (Pravaya Sokolovka R. basin)

Компонент Dissolved solids	Исследуемые реки/Studied rivers					Реки мира World's rivers
	1	2	3	4	5	
La	0,202	0,260	0,234	0,304	0,202	0,120
Ce	0,162	0,100	0,143	0,220	0,102	0,262
Pr	0,070	0,073	0,074	0,078	0,065	0,040
Nd	0,322	0,327	0,339	0,353	0,297	0,152
Sm	0,082	0,081	0,083	0,077	0,069	0,036
Eu	0,017	0,013	0,011	0,021	0,016	0,010
Gd	0,086	0,082	0,088	0,076	0,072	0,040
Tb	0,012	0,013	0,013	0,009	0,010	0,006
Dy	0,069	0,074	0,076	0,047	0,051	0,030
Ho	0,014	0,016	0,016	0,009	0,010	0,007
Er	0,041	0,051	0,052	0,024	0,029	0,020
Tm	0,006	0,008	0,007	0,003	0,004	0,003
Yb	0,039	0,051	0,051	0,019	0,028	0,017
Lu	0,007	0,009	0,008	0,003	0,005	0,002
LREE	0,885	1,074	0,821	1,017	0,752	0,620
HREE	0,273	0,302	0,311	0,191	0,208	0,125
Σ РЗЭ	1,158	1,437	1,118	1,221	0,960	0,745
LREE, %	75,6	73,6	74,9	87,2	77,9	83,2

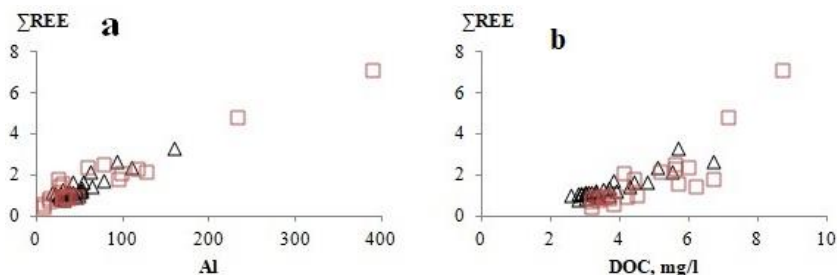


Рис. 4. Зависимость суммарной концентрации редкоземельных элементов (Σ REE, мкг/л) от содержания алюминия (Al, мкг/л) (a) и растворенного органического углерода (DOC, мг/л) (b) в водах исследуемых рек. Треугольником обозначены ручьи II порядка (Березовый, Безымянный, Еловый), квадратом – ручей Медвежий (III порядок)

Fig. 4. Rare earth elements totals (Σ REE, mcg/l) relation to Al (mcg/l) (a) and DOC (mg/l) (b) in river water: triangles – streams of II Horton order, squares – Medvezhii Stream (III Horton order)

Заключение

Условия миграции микроэлементов в водах рек зоны формирования стока характеризуются низкой минерализацией, от слабокислой до слабощелочной реакцией среды, невысоким содержанием растворенного органического углерода. Пространственные различия в распределении условно-растворенных (фильтрат $< 0,45$ мкм) форм микроэлементов и уровни их содержания в речных водах определяются контрастностью литологического фона и биоэкологических функций ландшафтов исследуемых бассейнов. Временные вариации концентраций микроэлементов связаны с особенностями сезонного увлажнения водосборной площади.

Концентрации микроэлементов в исследуемых ручьях принципиально не отличаются от среднемировых величин и укладываются в интервалы их содержания в фоновых поверхностных водах Сихотэ-

Алинской горной области. Ручьи в большей степени обогащены Fe, Al, Sr, Ba и Mn. Диапазон концентраций растворимых форм Fe, Al и Mn резко меняется в зависимости от водности, Sr и Ba более стабильны, как внутри сезона, так и в межгодовом разрезе.

Группа наиболее подвижных редких щелочных и щелочноземельных элементов мигрирует, вероятнее всего, в свободной ионной форме. Стронций и литий активнее мигрируют в слабощелочных водах, рубидий и цезий – в нейтральных и слабокислых.

На основании корреляционного анализа показано, что концентрации всех слабо подвижных, некоторых катионогенных (Mn, Co) и анионогенных (Cr, Se, V, Ge), а также редкоземельных элементов прочно связаны с концентрацией железа, алюминия и органического углерода. Содержание в речных водах Pb связано только с концентрацией железа. На совместный перенос в ручьи Cu, Cd, Zn, As, B, Mo указывает зависимость с разными неорганическими анионами.

Концентрации Fe, Al и Mn в водах ручьев коррелируют как между собой, так и с растворенным органическим углеродом. Теснота связи между элементами отражает возраст коренных пород, состав почв водосборных бассейнов и зависит от характера выпадения атмосферных осадков. Установленные зависимости между содержанием микроэлементов и РОУ косвенно свидетельствуют об их совместной миграции. Для выяснения механизмов переноса микроэлементов и факторов, контролирующих их поведение в водах рек с умеренным содержанием органических веществ, требуются дополнительные исследования и более основательный анализ.

Влияние ландшафтной структуры в распределении растворимых форм Al и Fe в водах исследуемых рек в наибольшей степени проявляется в годы повышенной увлажненности водосборов. В речных бассейнах, где

около 15 % площади покрыто коренными темнохвойными лесами, относительно стабильный межгодовой баланс растворенных форм железа и алюминия и устойчивую связь с РОУ можно объяснить их дополнительным притоком с водами горных буротажных почв. В водах рек, дренирующих породы основного состава и местообитания с высокой долей листовенных в составе древостоев, происходит более заметное уменьшение концентраций растворенного алюминия и железа. Показано, что тенденции роста растворенной фракции элементов связаны с увеличением кислотности речных вод в периоды повышенного поступления РОУ с водосборной площади.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ проект № 20-05-00812.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Headwater catchments govern biogeochemistry in America's largest freeflowing river network / F. Lidman, D. W. French, D.E. Schindler, S.R. Brennan, D. Whited // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. – 2020. – V. 125. – № 12. – P. e2020JG005851.
2. Aqua Incognita: the unknown headwaters / K. Bishop, I. Buffam, M. Erlandsson, J. Fölster, H. Laudon, J. Seibert, J. Temmerud // *Hydrological Processes*. – 2008. – V. 22. – № 8. – P. 1239–1242.
3. Integrating landscape planning and stream quality management in mountainous watersheds: a targeted ecological planning approach for the characteristic landscapes / L. Lin, M. Li, H. Chen, X. Lai, H. Zhu, H. Wang // *Ecological Indicators*. – 2020. – V. 117. – P. 1–11.
4. Northern landscapes in transition: evidence, approach and ways forward using the Krycklan Catchment Study / H. Laudon, E.M. Hasselquist, M. Peichl, K. Lindgren, R. Sponseller, F. Lidman, L. Kuglerová, N.J. Hasselquist, K. Bishop, M.B. Nilsson, A.M. Ågren // *Hydrological Processes*. – 2021. – V. 35. – № 4. – P. e14170.
5. Гарцман Б.И., Шамов В.В. Натурные исследования стокоформирования в Дальневосточном регионе на основе современных средств наблюдений // *Вод. ресурсы*. – 2015. – Т. 42. – № 6. – С. 589–599.
6. Кожевникова Н.К., Дюкарев В.Н. Эколого-защитные свойства лесного покрова верхнего пояса гор // *Пробл. регион. экол.* – 2011. – № 4. – С. 31–38.
7. Ионный состав генетических типов вод малого речного бассейна: стационарные исследования в Центральном Сихотэ-Алине / А.Г. Болдескул, В.В. Шамов, Б.И. Гарцман, Н.К. Кожевникова // *Тихоок. Геол.* – 2014. – Т. 33. – № 2. – С. 90–101.
8. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. – М.: Астрель, 2000. – 768 с.
9. Аржанова В.С., Елпатьевский П.В. Геохимия, функционирование и динамика горных геосистем Сихотэ-Алиня (юг Дальнего Востока России). – Владивосток: Дальнаука, 2005. – 247 с.
10. Цифровое почвенное картографирование для целей гидрологического моделирования на примере экспериментальных водосборов (юг Приморского края) / А.Н. Бугаец, Н.Ф. Пшеничникова, А.А. Терешкина, С.Ю. Лупаков, Б.И. Гарцман, В.В. Шамов, Л.В. Гончуков, О.М. Голодная, С.М. Краснопеев, Н.К. Кожевникова // *Почвоведение*. – 2021. – Т. 55. – № 9. – С. 1085–1096.
11. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Особенности химического состава и взвесей рек Приморья // *Тихоокеанская геология*. – 2011. – Т. 30. – № 2. – С. 104–122.
12. Pokrovsky O.S., Schott J. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia) // *Chem. Geol.* – 2002. – V. 190. – № 1–4. – P. 141–179.
13. Шулькин В.М. Роль крупных коллоидов в химическом составе речных вод (на примере рек юга Дальнего Востока РФ) // *XVI Совецание географов Сибири и Дальнего Востока*. – Владивосток: Тихоокеанский институт географии, 2021. – С. 105–108.
14. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in river waters // *Treatise on Geochemistry*. – Oxford: Elsevier, 2014. – P. 195–235.
15. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. – М.: Наука, 1983. – 160 с.
16. Кожевникова Н.К., Луценко Т.Н., Шамов В.В. Факторы формирования химического состава вод малых рек Южного Сихотэ-Алиня // *Чтения памяти Владимира Яковлевича Леванидова*. – 2017. – № 7. – С. 76–84.
17. Компоненты стока малых водосборов Сихотэ-Алиня: обобщение результатов полевых измерений и трассерного моделирования / Т.С. Губарева, Б.И. Гарцман, В.В. Шамов, Т.Н. Луценко, А.Г. Болдескул, Н.К. Кожевникова, С.Ю. Лупаков // *Известия Российской академии наук. Серия географическая*. – 2019. – № 6. – С. 126–140.
18. Концентрация и экспорт растворенного органического углерода в ландшафтах бассейна Верхней Уссури / Т.Н. Луценко, Н.К. Кожевникова, А.Г. Болдескул, В.В. Шамов // *XVI Совецание географов Сибири и Дальнего Востока*. – Владивосток: Тихоокеанский институт географии, 2021. – С. 150–152.
19. Pokrovsky O.S., Dupre B., Schott J. Fe–Al–organic colloids control of trace elements in peat soil solutions results of ultrafiltration and dialysis // *Aquatic Geochemistry*. – 2005. – V. 11. – № 3. – P. 241–278.
20. Шулькин В.М., Богданова Н.Н., Киселев В.И. Металлы в речных водах Приморского края // *Геохимия*. – 2007. – № 1. – С. 79–88.
21. Шестеркин В.П. Гидрохимия рек природного заказника «Гумнинский» // *Водное хозяйство России*. – 2018. – № 3. – С. 4–15.
22. Савенко А.В., Савенко В.С., Покровский О.С. Новые Данные по содержанию растворенных микроэлементов в водах рек Российской Арктики // *Доклады Российской академии наук. Науки о Земле*. – 2020. – Т. 491. – № 2. – С. 82–88.
23. Geochemical distribution and fate of arsenic in water and sediments of rivers from the Hokusetsu area, Japan / E. Even, H. Masuda, T. Shibata, A. Nojima, Y. Sakamoto, Y. Murasaki, H. Chiba // *Journal of Hydrology: Regional Studies*. – 2017. – V. 9. – P. 34–47.
24. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon) comparison between organic-poor and organic-rich waters / J. Viers, B. Dupre, M. Polve, J. Schott, J.-L. Dandurand, J.-J. Braun // *Chemical Geology*. – 1997. – V. 140. – P. 181–206.
25. Пространственно-временная изменчивость содержания растворенных форм микроэлементов в водах реки Амур / Н.М. Шестеркина, В.П. Шестеркин, В.С. Таловская, Т.Д. Ри // *Водные ресурсы*. – 2020. – Т. 47. – № 3. – С. 336–347.

26. Landscape control on the hydrogeochemistry of As, Co and Pb in a boreal stream network / T. Wällstedt, H. Borg, L. Björkvald, C.-M. Mörth, H. Laudon // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2017. – V. 211. – P. 194–213.
27. Hydrogeochemistry of Fe and Mn in small boreal catchments: The role of seasonality, landscape type and scale / L. Björkvald, I. Buffam, H. Laudon, C.-M. Mörth // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2008. – V. 72. – P. 2789–2804.
28. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидро метеоиздат, 1986. – 270 с.
29. Левшина С.И. Распределение железа в поверхностных водах бассейна Среднего и Нижнего Амура // *Водные ресурсы.* – 2012. – Т. 39. – № 4. – С. 377–384.
30. Динамика растворенных веществ в малых реках южного Сихотэ-Алиня в процессе развития экстремальных дождевых паводков / В.В. Шамов, А.Г. Болдескул, Т.Н. Луценко, Т.С. Губарева, С.Ю. Лупаков, Б.И. Гарцман, Н.К. Кожевникова, С.Г. Юрченко, Д.А. Касуров // XVI Совещание географов Сибири и Дальнего Востока. – Владивосток: Тихоокеанский институт географии, 2021. – С. 98–108.
31. Пузанов А.В., Бабошкина С.В., Горбачев И.В. Содержание и распределение основных макро- и микроэлементов в поверхностных водах Алтая // *Вод. ресурсы.* – 2015. – Т. 42. – № 3. – С. 298–310.
32. Importance of vegetation for manganese cycling in temperate forested watersheds / E.M. Herndon, L. Jin, D.M. Andrews, D.M. Eissenstat, S.L. Brantley // *Global Biogeochemical Cycles* – 2015. – V. 29. – № 2. – P. 160–174.
33. Левшина С.И. Распределение марганца в поверхностных водах Среднего и Нижнего Приамурья // *Тихоокеанская геология.* – 2012. – № 4. – С. 113–119.
34. Aluminium chemistry in two contrasted acid forest soils and headwater streams impacted by acid deposition, Vosges mountains, N.E. France / O. Maitat, J. Boudot, D. Merlet, J. Rouilled // *Water Air Soil Pollution.* – 2000. – V. 117. – № 1–4. – P. 217–243.
35. Köhler S.J., Lidman F., Laudon H. Landscape types and pH control organic matter mediated mobilization of Al, Fe, U and La in boreal catchments // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2014. – V. 135. – P. 190–202.
36. Толпешта И.И. Соединения алюминия в поверхностных водах и почвах различных экосистем южной тайги верхней части бассейна р. Межи // *Водные ресурсы.* – 2012. – Т. 39. – № 1. – С. 99–110.
37. Eu anomalies in soils and soil water from a boreal hillslope transect – a tracer for Holocene lanthanide transport? / F. Lidman, H. Laudon, I. Taberman, S. Köhler // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2019. – V. 267. – P. 147–163.
38. Харитоновна Н.А., Вах Е.А. Редкоземельные элементы в поверхностных водах Амурской области. Особенности накопления и фракционирования // *Вестник Томского государственного университета.* – 2015. – № 395. – С. 232–244.
39. Colloidal rare earth elements in a boreal river: changing sources and distributions during the spring flood / K. Andersson, R. Dahlqvist, D. Turner, B. Stolpe, T. Larsson, J. Ingri, P. Andersson // *Geochem. Cosmochim. Acta.* – 2006. – V. 70. – P. 3261–3274.
40. Основной солевой состав и редкоземельные элементы как индикаторы экологического состояния рек южного Приморья / Е.А. Вах, Г.Ю. Павлова, Т.А. Михайлик, П.Я. Тищенко, П.Ю. Семкин // *Изв. ТПУ. Инжиниринг георесурсов.* – 2017. – Т. 328. – № 1. – С. 39–49.

Поступила 09.06.2022 г.

Информация об авторах

Кожевникова Н.К., кандидат биологических наук, научный сотрудник Федерального научного центра Биоразнообразия ДВО РАН.

Болдескул А.Г., кандидат географических наук, старший научный сотрудник Тихоокеанского института географии ДВО РАН.

Луценко Т.Н., кандидат географических наук, старший научный сотрудник Тихоокеанского института географии ДВО РАН.

Шамов В.В., доктор географических наук, главный научный сотрудник Тихоокеанского института географии ДВО РАН.

Еловский Е.В., научный сотрудник Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

Касуров Д.А., аспирант Института водных и экологических проблем СО РАН.

UDC 550.424

MICROELEMENTS IN RIVER WATER OF MOUNTAIN-FOREST BASINS (SOUTHERN RUSSIAN FAR EAST)

Nadezhda K. Kozhevnikova¹,
nkozhevnikova@biosoil.ru

Anna G. Boldeskul²,
boldeskul@tigdvo.ru

Tatyana N. Lutsenko²,
luts@tigdvo.ru

Vladimir V. Shamov²,
vlshamov@yandex.ru

Evgeniy V. Elovskiy³,
matri@list.ru

Dmitriy A. Kasurov⁴,
dkasurov@mail.ru

¹ Federal Scientific Center for Biodiversity FEB RAS,
159, 100-years to Vladivostok avenue, Vladivostok, 690022, Russia.

² Pacific Geographical Institute FEB RAS,
7, Radio street, Vladivostok, 690041, Russia.

³ Far Eastern Geological Institute FEB RAS,
159, 100-years to Vladivostok avenue, Vladivostok, 690022, Russia.

⁴ Institute for Water and Environmental Problems SB RAS,
1, Molodezhnaya street, Barnaul, 656038, Russia.

Relevance: study of the migration of chemical elements from mountain-forest ecosystems into rivers in the runoff formation zone.

Purpose: assessment of microelements content and the ranges of their variability in the water of background streams at mountainous headwaters, and detecting the probable pathways and mechanisms of their geochemical migration.

Objects: Pravaya Sokolovka R. (the Ussuri R. system) and its four tributaries.

Methods. The concentrations of trace elements and rare earth elements were determined by ICP-MS Agilent 7700 x (Agilent Techn., USA). The content of the main anions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) was determined on a Shimadzu LC 10Avp liquid chromatograph, the main cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) – on a Shimadzu AA 6800 atomic absorption spectrometer; dissolved organic carbon (DOC) – using a TOC analyzer (Shimadzu TOC-VCNP). When processing quantitative data, the standard statistical methods of analysis were used.

Results. During the warm period in 2012, 2019 and 2020, there were carried out the integrated hydrochemical studies at five research catchments located in the middle mountain belt of the Southern Sikhote-Alin. In river water samples, the main chemical components and the microelements dissolved forms ($<0,45 \mu\text{m}$) were determined. The analysis of about 80 samples made it possible to assess the spatial-temporal variability of the measured concentrations of trace elements and to establish the probable factors driving their migration in small river catchments differing in landscape patterns. A comparative analysis of found trace elements concentrations showed their similar relevant values for conventionally clean rivers of the Sikhote-Alin mountain country and over the world. To reveal possible mechanisms of microelements migration into rivers, the authors accomplished a conjugate correlation analysis for the dataset of macrocomponent and microelement composition of the river water. We assumed that during rainfall events, the leaching of dissolved organic carbon and related elements from soil cover is the main mechanism for concentrating low-mobile (Al, Sc, Ti, Cr, Ga, Y, Zr, Hf, and Rare Earth Elements), some heavy (Fe, Mn, and Co), and anion-generating (Cr, Se, V, and Ge) trace elements. This suggests the migration of organic carbon and related elements from the catchment during heavy rains and the simultaneous presence of a certain proportion of elements in the composition of complexes with organic matter. A preliminary analysis of the peculiarities of the moistening regime and the landscape structure of watersheds revealed trends in the interannual variability of dissolved forms of Fe and Al in the rivers draining watersheds with the different structural organization of forest ecosystems. It is shown that the distribution of mountain taiga soils in river basins determines the lowest seasonal and interannual variability of dissolved forms of typomorphic elements, as well as their more stable relationship with organic carbon. In the case of dominance of coniferous-deciduous ecosystems in a catchment, the content of Fe and Al soluble forms depends on river water acidity, which varies associated with the processes of organic substances accumulation and leaching from the soil.

Key words:

Microelements, rare earth elements, macro-composition, organic-mineral complex, stream, Sikhote-Alin.

The work was financially supported by the RFBR (grant 20-05-00812).

REFERENCES

- Lidman F., French D.W., Schindler D.E., Brennan S.R., Whited D. Headwater catchments govern biogeochemistry in America's largest freeflowing river network. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2020, vol. 125, no. 12, pp. e2020JG005851.
- Bishop K., Buffam I., Erlandsson M., Fölster J., Laudon H., Seibert J., Temmerud J. Aqua Incognita: the unknown headwaters. *Hydrological Processes*, 2008, vol. 22, no. 8, pp. 1239–1242.
- Lin L., Li M., Chen H., Lai X., Zhu H., Wang H. Integrating landscape planning and stream quality management in mountainous watersheds: a targeted ecological planning approach for the characteristic landscapes. *Ecological Indicators*, 2020, vol. 117, pp. 1–11.
- Laudon H., Hasselquist E.M., Peichl M., Lindgren K., Sponseller R., Lidman F., Kuglerová L., Hasselquist N.J., Bishop K., Nilsson M.B., Ågren A.M. Northern landscapes in transition: Evidence, approach and ways forward using the Krycklan Catchment Study. *Hydrological Processes*, 2021, vol. 35, no. 4, p. e14170.
- Gartsman B.I., Shamov V.V. Field studies of runoff formation in the Far East Region based on modern observational instruments. *Water Resources*, 2015, vol. 42, no 6, pp. 766–775.
- Kozhevnikova N.K., Dyukarev V.N. Ecological protection properties of forest canopy in the upper zone of mountains (Southern Sikhote-Alin). *Probl. Region. Ekol.*, 2011, no. 4, pp. 30–38. In Rus.
- Boldeskul A.G., Shamov V.V., Gartsman B.I., Kozhevnikova N.K. Ionic composition of genetic types of waters in a small river basin: stationary studies in the Central Sikhote Alin. *Tikhookean. Geol.*, 2014, vol. 33, no. 2, pp. 90–101. In Rus.
- Perelman A.I., Kasimov N.S. *Geokhimiya landshafta* [Landscape Geochemistry]. Moscow. Astreya Publ., 2000. 768 p.
- Arzhanova V.S., Elpatyevskii P.V. *Geokhimiya, funktsionirovanie i dinamika gornyykh geosistem Sikhote-Alinya (yug Dalnego Vostoka Rossii)* [Mountain Geosystems: geochemistry, functioning and dynamics (Sikhote-Aline Mountains, Southern Russian Far East)]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2005. 247 p.
- Bugaets A.N., Pshenichnikova N.F., Tereshkina A.A., Lupakov S.Y., Gartsman B.I., Shamov V.V., Gonchukov L.V., Krasnopeyev S.M., Golodnaya O.M., Kozhevnikova N.K. Digital soil mapping for hydrological modeling by the example of experimental catchments in the south of Primorsky krai. *Eurasian Soil Science*, 2021, vol. 54, no. 9, pp. 1375–1384.
- Chudaeva V.A., Chudaev O.V. Specific features of chemical composition of the water and suspended matter of Primorye rivers (Far East Russia). *Tikhookean. Geol.*, 2011, vol. 30, no. 2, pp. 104–122. In Rus.
- Pokrovsky O.S., Schott J. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). *Chem. Geol.*, 2002, vol. 190, no. 1–4, pp. 141–179.
- Shulkin V.M. Rol krupnykh kolloidov v khimicheskom sostave rechnykh vod (na primere rek yuga Dalnego Vostoka RF) [Large colloids in the chemical composition of rivers (rivers of the Russian Far East as example)]. *XVI Soveshchanie geografov Sibiri i Dalnego Vostoka* [XVI Meeting of Geographers of Siberia and the Far East]. Vladivostok, Pacific Geographical Institute Publ., 2021. pp. 105–108.
- Gaillardet J., Viers J., Dupré B. Trace elements in river waters. *Treatise on Geochemistry*. Oxford, Elsevier, 2014. pp. 195–235.
- Gordeev V.V. *Rechnoy stok v okean i cherty ego geokhimii* [River runoff into the ocean and its geochemistry features]. Moscow, Nauka Publ., 1983. 160 p.
- Kozhevnikova N.K., Lutsenko T.N., Shamov V.V. Formation factors of the water chemical composition in small rivers of Southern Sikhote-Alin mountains. *Vladimir Ya. Levanidov Biennial Memorial Meetings*, 2017, Iss. 7, pp. 76–84. In Rus.
- Gubareva T.S., Gartsman B.I., Shamov V.V., Lutsenko T.N., Boldeskul A.G., Kozhevnikova N.K., Lupakov S.Yu. Runoff components of small catchments in Sikhote-Alin: summarizing the results of field measurements and tracer modeling. *Izvestiya Rossiiskoy akademii nauk. Seriya geograficheskaya*, 2019, Iss. 6, pp. 126–140. In Rus.
- Lutsenko T.N., Kozhevnikova N.K., Boldeskul A.G., Shamov V.V. Kontsentratsiya i eksport rastvorennoogo organicheskogo ugleroda v landshaftakh basseyna Verkhney Ussuri [Concentrations and export of dissolved organic carbon in the landscapes of the upper Ussuri river basin]. *XVI Soveshchanie geografov Sibiri i Dalnego Vostoka* [XVI Meeting of Geographers of Siberia and the Far East]. Vladivostok, Pacific Geographical Institute Publ., 2021. pp. 150–152.
- Pokrovsky O.S., Dupre B., Schott J. Fe–Al–organic colloids control of trace elements in peat soil solutions results of ultrafiltration and dialysis. *Aquatic Geochemistry*, 2005, vol. 11, no. 3, pp. 241–278.
- Shulkin V.M., Bogdanova N.N., Kiselev V.I. Metals in the River Waters of Primorye. *Geochem. Intern.*, 2007, no. 1, pp. 70–79.
- Shesterkin V.P. Hydro/chemistry of the «Tumnnitskiy» nature reserve rivers. *Vodnoe Khozaystvo Rossii*, 2018, no. 3, pp. 4–15. In Rus.
- Savenko A.V., Savenko V.S., Pokrovsky O.S. New data on the concentrations of dissolved trace elements in waters of Russian Arctic rivers. *Doklady Earth Sciences*, 2020, vol. 491, no 2, pp. 257–263.
- Even E., Masuda H., Shibata T., Nojima A., Sakamoto Y., Mura-saki Y., Chiba H. Geochemical distribution and fate of arsenic in water and sediments of rivers from the Hokusetsu area, Japan. *Journal of Hydrology*, 2017, vol. 9, pp. 34–47.
- Viers J., Dupre' B., Polve' M., Schott J., Dandurand J.-L., Braun J.-J. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon) comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology*, 1997, vol. 140, pp. 181–206.
- Shesterkina N.M., Shesterkin V.P., Talovskaya V.S., Ri T.D. Space and time variations of the concentrations of dissolved forms of microelements in Amur river water. *Water Resources*, 2020, vol. 478, no. 4, pp. 629–640.
- Wällstedt T., Borg H., Björkvald L., Mörth C-M., Laudon H. Landscape control on the hydrogeochemistry of As, Co and Pb in a boreal stream network. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2017, vol. 211, pp. 194–213.
- Björkvald L., Buffam I., Laudon H., Mörth C-M. Hydrogeochemistry of Fe and Mn in small boreal catchments: The role of seasonality, landscape type and scale. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, vol. 72, pp. 2789–2804.
- Linnik P.N., Nabivanets B.I. *Formy migratsii metallov v presnykh poverkhnostnykh vodakh* [Metal migration forms in fresh surface waters]. Leningrad. Gidrometeoizdat Publ., 1986. 270 p.
- Levshina S.I. Iron distribution in surface waters in the middle and lower Amur basin. *Water Resources*, 2012, vol. 39, no 4, pp. 375–383.
- Shamov V.V., Boldeskul A.G., Lutsenko T.N., Gubareva T.S., Lupakov S.Yu., Gartsman B.I., Kozhevnikova N.K., Yurchenko S.G., Kasurov D.A. Dinamika rastvorennykh veshchestv v malykh rekakh yuzhnogo Sikhote-Alinya v protsesse razvitiya ekstremalnykh dozhdnykh pavodkov [Dissolved solids dynamics in small mountain rivers in south Sikhote-Alin during extreme rain floods]. *XVI Soveshchanie geografov Sibiri i Dalnego Vostoka* [XVI Meeting of Geographers of Siberia and the Far East]. Vladivostok, Pacific Geographical Institute Publ., 2021. pp. 98–101.
- Puzanov A.V., Baboshkina S.V., Gorbachev I.V. Concentration and distribution of major macro- and microelements in surface waters in the Altai. *Water Resources*, 2015, vol. 42, no 3, pp. 340–351.
- Herndon E.M., Jin L., Andrews D.M., Eissenstat D.M., Brantley S.L. Importance of vegetation for manganese cycling in temperate forested watersheds. *Global Biogeochemical Cycles*, 2015, vol. 29, no. 2, pp. 160–174.
- Levshina S.I. Distribution of manganese in the surface waters of the Middle and Lower Amur Region. *Tikhookean. Geol.*, 2012, vol. 21, no. 4, pp. 113–119. In Rus.
- Maitat O., Boudot J., Merlet D., Rouillet J. Aluminium chemistry in two contrasted acid forest soils and headwater streams impacted by acid deposition, Vosges mountains, N.E. France. *Water Air Soil Pollut.*, 2000, vol. 117, no 1–4, pp. 217–243.
- Köhler S.J., Lidman F., Laudon H. Landscape types and pH control organic matter mediated mobilization of Al, Fe, U and La in boreal catchments. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 2014, vol. 135, pp. 190–202.
- Tolpeshta I.I. Aluminum compounds in surface waters and soils of different southern taiga ecosystems in the upper part of the Mezha R. *Water Resources*, 2012, vol. 39, no. 1, pp. 125–135.
- Lidman F., Laudon H., Taberman I., Köhler S. Eu anomalies in soils and soil water from a boreal hillslope transect – a tracer for Holocene lanthanide transport? *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2019, vol. 267, pp. 147–163.

38. Kharitonova V.A., Vakh E.A. Rare earth elements in surface waters of Priamurye. Features of accumulation and fractionation. *Tomsk State Univ. Journal*, 2015, no. 396, pp. 232–244. In Rus.
39. Andersson K., Dahlqvist R., Turner D., Stolpe B., Larsson T., Ingrid J., Andersson P. Colloidal rare earth elements in a boreal river: changing sources and distributions during the spring flood. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 2006, vol. 70, pp. 3261–3274.
40. Vakh E.A., Pavlova G.Yu., Mikhaylik T.A., Tishchenko P.Ya., Semkin P.Yu. Basic salt composition and rare earth elements as indicators of ecological state of the rivers of southern Primorye. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 1, pp. 39–49. In Rus.

Received: 9 June 2022.

Information about the authors

Nadezhda K. Kozhevnikova, Cand. Sc., researcher, Federal Scientific Center for Biodiversity FEB RAS.

Anna G. Boldeskul, Cand. Sc., senior researcher, Pacific Geographical Institute of Far Eastern Branch of RAS.

Tatyana N. Lutsenko, Cand. Sc., senior researcher, Pacific Geographical Institute of Far Eastern Branch of RAS.

Vladimir V. Shamov, Dr. Sc., principal researcher, Pacific Geographical Institute of Far Eastern Branch of RAS.

Evgeniy V. Elovskiy, researcher, Far Eastern Geological Institute of Far Eastern Branch of RAS.

Dmitriy A. Kasurov, postgraduate, Institute for Water and Environmental Problems SB RAS.