

УДК 556.531.4+282.252.1

Л.М. КОНДРАТЬЕВА

## Гляциохимические и биогеохимические исследования природных льдов в Приамурье

*Приведены основные результаты многолетних междисциплинарных исследований сотрудников ИВЭП ДВО РАН в области гляциохимии и биогеохимии природных льдов в Приамурье. Более 30 лет исследования речного льда связаны с анализом механизмов криогенной метаморфизации, аккумуляции и трансформации органических веществ, ионов тяжелых металлов. За это время получены данные о развитии фототрофных организмов в контактной зоне вода–лед, послойном распределении криомикробоценозов при загрязнении льдов органическими веществами различного строения и генезиса. Показана биоиндикационная роль криомикробоценозов при трансграничном загрязнении льдов после техногенной аварии в Китае в 2005 г. и катастрофического наводнения на р. Амур в 2013 г. Установлены предпосылки метилирования ртути во льдах при аккумуляции растительного детрита. Выявлены особенности многолетних характеристик ледового режима, стратиграфии ледовой толщи р. Амур и определены приоритетные направления в изучении экологической роли речного льда в миграции токсичных веществ в прибрежные акватории дальневосточных морей.*

*Ключевые слова:* лед, гляциохимия, биогеохимия, органические вещества, криомикробоценозы, аккумуляция загрязнителей.

**Glaciochemical and biogeochemical studies of natural ice in the Amur Region.** L.M. KONDRATYEVA (Institute of Water and Ecological Problems, FEB RAS, Khabarovsk).

*The main results of long-term interdisciplinary researches of IWEP FEB RAS staff in the field of glaciochemistry and biogeochemistry of natural ice in the Amur Region are presented. More than 30 years of research of river ice are connected with the analysis of mechanisms of cryogenic metamorphization, accumulation and transformation of organic substances and ions of heavy metals. During this time, data on the development of phototrophic organisms in the water-ice contact zone, the layerwise distribution of cryomicrobocenoses during ice contamination with organic substances of various structures and genesis were obtained. The bioindicative role of cryomicrobocenosis in the transboundary contamination of ice after the technogenic accident in China (2005) and the catastrophic floods on the Amur River in 2013 is shown. The preconditions for mercury methylation in ice during the accumulation of phytodetritus are established. The features of the long-term characteristics of the ice regime and the stratigraphy of the ice thickness in the Amur River are identified and priority directions in the study of the ecological role of river ice in the migration of toxic substances to the coastal waters of the Far Eastern seas are determined.*

*Key words:* ice, glaciochemistry, biogeochemistry, organic matters, cryomicrobocenoses, accumulation of pollutants.

Глубокое познание функционирования биосферы предполагает детальное изучение роли живого вещества в разнообразных процессах, происходящих во всех ее составляющих: атмосфере, литосфере и гидросфере. В.И. Вернадский подчеркивал, что «жизнь – живое вещество – поистине является одной из самых могущественных геохимических сил нашей планеты, а вызываемая ею биогенная миграция атомов представляет форму организованности первостепенного значения в строении биосферы» [2, с. 240]. Безусловно доказанным является существование жизни во всех структурных компонентах биосферы. Однако довольно часто сложные биогеохимические процессы рассматриваются

---

КОНДРАТЬЕВА Любовь Михайловна – доктор биологических наук, профессор, главный научный сотрудник (Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск). E-mail: kondratevalm@gmail.com

разными специалистами отдельно друг от друга, что служит препятствием для понимания единого целого по состоянию его составляющих.

Известно, что формирование качества воды в гидросфере осуществляется под влиянием многочисленных эндогенных и экзогенных факторов. В последнее время все больше внимания стало уделяться изучению биогеохимических процессов в контактных зонах гидросферы: вода–воздух, вода–взвеси, вода–дно, вода–лед [15]. Особое положение среди геосфер занимает криосфера и ее специфическое геохимическое образование – лед, являющийся биогеохимическим барьером между различными средами.

Принимая во внимание взаимодействие структурных компонентов биосферы, можно утверждать, что все эти геосферы непосредственно участвуют в формировании химического состава льдов. Так, эмиссия через атмосферу различных промышленных поллютантов и углеводородов пирогенного происхождения приводит к значительному загрязнению поверхностных слоев льда. Лед называют «архивом» химических соединений, мигрирующих в атмосфере в течение нескольких веков [34].

Послойное исследование кернов льда на севере Тихоокеанского региона позволяет через «химические сигналы» описать динамику эмиссии, транспорта и осаждения ионов железа, поступающих из Азии во время пыльных бурь. По льдам Аляски производят реконструкцию не только климата, но и специфики деградации почв [37]. Вынос льдов с речным стоком определяет температурный режим и биопродуктивность Охотского и Японского морей [35]. При доминировании северо-восточных ветров токсичные вещества, поступающие в период ледостава из р. Амур, при медленной трансформации мигрируют вдоль восточного побережья о-ва Сахалин по направлению к островам Японии [36].

Пространственно-временная целостность гидросферы, сезонность воздействия отдельных факторов определяют актуальность изучения гляциохимических и биохимических процессов, происходящих во льдах. Используя лед как объект исследования экологического состояния водных экосистем в различных регионах мира, можно ответить на ряд вопросов, связанных с оценкой глобального, регионального и локального влияния загрязнения на качество природных вод. Выявление закономерностей формирования качества воды при совместном воздействии природных и антропогенных факторов в период ледостава позволяет совершенствовать систему нормирования уровня загрязнения природных вод, оценить степень риска для функционирования различных звеньев трофических цепей и предотвратить ущерб для здоровья человека.

### **Гляциохимические исследования в Приамурье**

Большой вклад в развитие теории криогенных и гляциогенных гидрохимических процессов на Дальнем Востоке внес д.г.н. А.В. Иванов. Первые положения о криогенной метаморфизации химического состава природных льдов, замерзающих и талых вод были представлены в 1976 г. в докладах Института географии Сибири и Дальнего Востока СО АН СССР [5]. Работы, посвященные химическому взаимодействию в системе вода–лед–порода, гляциохимической индикации природных процессов, формированию химического состава конжеляционных льдов и талых вод, были обобщены в монографии «Теория криогенных и гляциогенных гидрохимических процессов» [8], а затем представлены в виде докторской диссертации «Химия природных льдов» (1991 г.). Позднее вышли работа о гляциогенном круговороте веществ [4] и фундаментальная монография [6], в которой Андрей Викторович предложил довольно емкое определение криогенной метаморфизации: это «направленное изменение концентрации, состава и структуры растворенных газов, минеральных и органических веществ, состояния окислительно-восстановительных, кислотно-основных и водно-солевых систем под влиянием физических, химических и биологических факторов при охлаждении воды до нулевых температур, при кристаллизации и плавлении льда». Фактически в это понятие были заложены достижения

различных наук, расширяющих наши представления о функционировании криосферы Земли. Научная значимость данной теоретической разработки не утратила своей силы на современном этапе исследования процессов формирования структуры и химического состава льда с использованием междисциплинарного подхода.

Криогенная метаморфизация химического состава природных льдов играет важную роль в круговороте веществ и энергии в криосфере при исследовании разнообразных процессов (гидрохимических, геохимических, гляциогидрологических, биогеохимических и экологических), происходящих в водных экосистемах в период ледостава. При образовании и таянии льдов осуществляется крупномасштабный газообмен в системе атмосфера–гидросфера–криосфера [4]. Лед, являясь важным компонентом биосферы, выступает фактором формирования экологической ситуации в водных экосистемах и промежуточным звеном в гляциогенной миграции веществ. Загрязнение льдов осуществляется на ядрах конденсации искусственного происхождения при сухом и мокром сосаждении антропогенных аэрозолей – аэрогенное загрязнение. При включении в лед токсикантов из загрязненных природных вод происходит его внутриводоемное загрязнение [6]. Важнейшие функции ледовых образований – обеспечение гляциогенной миграции веществ и создание геохимических барьеров на границе фаз, которые обеспечивают экологически значимые геохимические изменения в природных водах и льдах. Речные льды включаются в круговорот веществ через обмен с атмосферой, водами суши, литосферой при глубоком промерзании водоемов и взаимодействии с берегами. Значительная доля льдов выносятся в море и взаимодействует с водами континентального шельфа [8].

На реках гляциохимические и геоэкологические исследования проводят эпизодически, хотя период ледостава на водных объектах Сибири и Дальнего Востока длится до 4–6 мес. В это время складываются специфические условия для трансформации биогенных элементов, взвешенных и растворенных органических веществ (ОВ), которые влияют на жизнедеятельность гидробионтов, длительность токсикологических эффектов. Внутриводоемные процессы, происходящие зимой, во многом определяются функционированием биологических комплексов в контактной зоне вода–лед [14, 16, 21].

Лед как физико-химическая и биогляциальная система исключительно неоднороден. Это свойство обусловлено его природой как физического тела, структурой и текстурой, особенностями химического состава, множественностью форм химических соединений и их специфическим распределением, особенностями развивающихся организмов [7, 10, 21, 26]. Для полного и адекватного описания механизмов преобразования ОВ в толще льда и на границе вода–лед разрабатываются физико-химические и биоиндикационные методы. Однако до настоящего времени изучению влияния экологических факторов на формирование химического состава воды и льда в зимний период, особенно в условиях антропогенного воздействия на водные экосистемы, не уделяется должного внимания. Это связано прежде всего с определенными трудностями проведения зимних экспедиционных работ. Один из возможных выходов в преодолении таких трудностей – сочетание натурных и экспериментальных исследований льдов с использованием современных спектральных, хроматографических методов и биоиндикации.

### **Криоперифитон и криомикробоценозы – индикаторы загрязнения речного льда**

Впервые на экологические процессы, происходящие во льдах в водотоках и водоемах Сибири и Дальнего Востока, обратили внимание в 1970-е годы. В малоснежных и бесснежных районах Восточной Сибири, Монголии, Китая была замечена подледная вегетация водорослей. За счет процессов фотосинтеза, осуществляемых диатомовыми и перидиниевыми водорослями, в некоторых озерах Забайкалья в динамике концентрации кислорода были отмечены два максимума (летний и зимний) [10, 21]. Было установлено,

что криоперифитон (водорослевое население льдов) достаточно активно реагирует на поступление биогенных элементов и участвует в продукционных процессах. В результате жизнедеятельности водорослей происходят разнонаправленные процессы накопления или снижения концентрации ионов аммония и кремния [7]. С таянием ледяного покрова связано загрязнение воды озер и рек фенолами, углеводородами, кислотами и др. В начальный период таяния льдов и снежного покрова в воде отмечено повышение концентрации фенолов на 30 % [9].

Криоперифитон во льдах р. Амур начали изучать в конце 70-х годов прошлого века на примере фотосинтезирующих организмов гидробиологи Хабаровского комплексного НИИ ДВНЦ АН СССР (ныне ИВЭП ДВО РАН) Ю.М. Лебедев, С.Е. Сиротский и Д.Н. Юрьев [20, 21]. Впервые было показано, что заселение льда диатомовыми водорослями началось в декабре, а наибольшая их биомасса накапливалась в марте. Повышенное содержание биогенных элементов во льдах и их специфическое неоднородное распределение в толще льда авторы объясняли активной жизнедеятельностью водорослей. Среди ледовой флоры р. Амур доминирующее положение занимала планктонная диатомовая водоросль *Aulacoseira islandica*. В расплавах льда (нижний 8-сантиметровый слой) биомасса водорослей доходила до 300–700 мкг/дм<sup>3</sup>. В дальнейших исследованиях Д.Н. Юрьев показал [27], что речной лед выступает в качестве субстрата для развития планктонных водорослей, их скопление происходило на нижней поверхности льда, в межкристаллических пространствах и микротрещинах льда.

В это же время Петром Васильевичем Ивашовым закладывались основы биогеохимической индикации загрязнения водных экосистем в период ледостава на основе исследования миграции элементов в условиях криогенеза. В качестве биообъекта для индикации загрязнения водных экосистем микроэлементами была рекомендована диатомовая водоросль *Melosira* [11]. Биогеохимические исследования льдов показали, что *Melosira*, обитающая на границе вода–лед, является чувствительным к загрязнению тяжелыми металлами объектом. Например, содержание никеля, титана, ванадия, хрома, меди, свинца и олова в биомассе этой водоросли было в 1,5–12 раз больше, чем величины кларков этих элементов в наземных растениях.

После длительного перерыва во время ледостава 2013/14 г. возобновились работы по исследованию разнообразия диатомовых водорослей в разных по структуре слоях льда и с различным содержанием терригенного материала. Так, в основном русле р. Амур в толще льда с высоким содержанием взвешенных частиц впервые зарегистрированы *Stephanodiscus hantzschii*, которые способны образовывать микроагрегаты. Их присутствие связывают с изменением структуры и функций сообщества гидробионтов экосистемы р. Амур под влиянием природных и антропогенных факторов [30].

Однако при интерпретации неоднородности распределения биогенных элементов в толще льда часто не принимают во внимание микробиологические процессы, их динамику в пространстве и во времени. Хотя очевидно, что химический состав льдов является интегральным результатом целого комплекса фундаментальных факторов льдообразования и трансформации веществ, среди которых специфическая роль принадлежит микробным сообществам – криомикробоценозам. Они участвуют в деструкции автохтонных и аллохтонных ОВ, содержащихся во льдах, способствуют миграции биогенных элементов и выступают в качестве индикаторов антропогенного загрязнения водных экосистем [14, 16].

Впервые биоиндикационная роль криомикробоценозов была показана при оценке трансграничного загрязнения р. Амур в период ледостава 2000/01 г. [16]. В контактной зоне вода–лед были выявлены представители различных физиологических групп микроорганизмов (табл. 1), установлены ярко выраженные ответные реакции микробных сообществ льда на различные факторы: биогенные (развитие водорослей), абиогенные (толщина снежного покрова, присутствие микропримесей) и антропогенные (локальное загрязнение нефтепродуктами). По численности отдельных групп криомикробоценозов

Таблица 1

**Численность эколого-трофических групп бактерий  
в контактной зоне вода–лед на разных участках р. Амур**

Место отбора проб, от левого берега	Численность, КОЕ/мл расплава льда			
	ЧКМ	АМБ	НБ	ФРБ
Пос. Нагибово				
100 м	90	110	90	–
150 м	40	120	90	55
300 м (нефтяные пленки)	1 220 000	650 000	940 000	380
Пос. Ленинское				
250 м	110	30	130	–
440 м	220	35	200	–
550 м (угольная пыль)	810	110	260	80
450 м (5 см снега)	40	90	75	40
450 м (без снега)	1000	40	130	70
Пос. Нижнепасское				
50 м	160	120	130	70
250 м (среди торосов)	930	490	1100	490
250 м (с водорослями)	270	125	225	70

Примечание. КОЕ – колониобразующие единицы на агаризованных средах, ЧКМ – численность криомикробоценозов, АМБ – аммонифицирующие бактерии, НБ – нитрифицирующие бактерии, ФРБ – фенолрезистентные бактерии. Прочерк – бактерии отсутствуют.

и продуктами их разложения. В результате экспериментального моделирования установлены существенные различия в устойчивости к ионам ТМ между криомикробоценозами на различных участках реки. Адаптационная резистентность бактерий позволила выявить створы с хроническим загрязнением воды и льда ионами ТМ.

Повышенная резистентность микроорганизмов в контактной зоне вода–лед к ионам ртути и свинца отмечена на створе ниже впадения водных масс р. Сунгари. В районе головного водозабора г. Хабаровск при исследовании динамики роста микроорганизмов в присутствии ионов ТМ отмечено повышение их резистентности к кадмию, особенно в льдах, отобранных у правого берега [14].

### **Комплексные исследования льда р. Амур после техногенной аварии в Китае**

Первые исследования криобиоценозов р. Амур касались в основном контактной зоны вода–лед. Хотя если принять во внимание постепенное формирование толщи льда и его неоднородность, становится очевидной необходимость его послойного исследования. Это позволяет зафиксировать случаи аварийных сбросов сточных вод в подледный период, поступление токсичных веществ, вероятность их миграции и трансформации не только в водной среде, но и непосредственно в толще льда.

Произошедшая в ноябре 2005 г. в Китае техногенная авария на нефтеперерабатывающем заводе в г. Цзилинь стала причиной многокомпонентного загрязнения р. Сунгари (не только нитробензолом) и масштабной миграции с водными массами токсичных веществ, которые впоследствии были обнаружены во всех компонентах экосистемы р. Амур: вода – нитробензол, бензол, толуол, ксилол, этилбензол, хлороформ, ди- и трихлорметан, дихлорбензол, ПАУ, ТМ; лед – бензол, этилбензол, толуол, ксилол, дихлорбензол, ди-хлорфенол, третбутилфенол, крезолы, ПАУ, ТМ; донные отложения – хлороформ, тетра-хлорметан, хлорбензол, хлорфенол, ПАУ, ТМ; рыба – нитробензол, бензол, толуол, ксилол, этилбензол, ТМ, хлорсодержащие пестициды.

установлена пространственно-временная неоднородность загрязнения льда азотсодержащими ОВ, ароматическими соединениями фенольного ряда и ионами тяжелых металлов (ТМ). К концу зимы зарегистрирована устойчивая тенденция увеличения загрязнения льдов ОВ различного происхождения. Численность индикаторных групп бактерий возрасла в 4–8 раз, в том числе фенолрезистентных бактерий – в 7 раз [32]. Впервые с использованием криомикробоценозов было показано поступление в период ледостава в р. Амур с территории провинции Хэйлунцзян (Китай) неочищенных коммунальных сточных вод, обогащенных биогенными элементами, ионами тяжелых металлов, азотсодержащими ОВ

В марте 2006 г. во время совместного российско-китайского мониторинга состояния рек Сунгари и Амур высокие концентрации бензола были обнаружены в тех слоях льда, которые формировались в период прохождения фронта загрязнения [1]. При отсутствии бензола в некоторых слоях льда обнаружили этилбензол и *n*-ксилол, их происхождение было связано с микробиологической трансформацией бензола путем этилирования и метилирования. Кроме того, во льдах этих рек были обнаружены толуол, хлороформ, четыреххлористый углерод, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и ионы ТМ. Наибольшее разнообразие индивидуальных ОВ было обнаружено в керне льда, отобранном в р. Сунгари у правого берега в районе г. Цзямусы в слое льда 20–40 см, который формировался в момент прохождения загрязненных водных масс с маркерным соединением – нитробензолом. В этом слое льда обнаружена самая высокая концентрация суммы 14 ПАУ (0,348 мкг/л), включая фенантрен – 0,131 мкг/л, флуорантен – 0,05 мкг/л, пирен – 0,038 мкг/л и бензо(б)флуорантен – 0,021 мкг/л. Фактически во льдах произошло «консервирование» стойких ароматических углеводородов, что представляло экологический риск вторичного загрязнения рек во время ледохода [13, 33].

Максимальное разнообразие ОВ обнаружено в 20–40-сантиметровом слое. Кроме ОВ явно техногенного характера (третбутилфенол, крезолы) в этом слое льда присутствовали бензойная, бензопропионовая и бензоуксусная кислоты, относящиеся к продуктам микробиологической трансформации ароматических соединений. В самом насыщенном химическими веществами слое льда общая численность криомикробоценозов составляла 1 752 000 КОЕ/мл, численность фенолрезистентных бактерий, которые могут принимать участие в деструкции ароматических углеводородов, – 48 000 КОЕ/мл [17].

Большая группа поллютантов, включая производные бензола и ПАУ, которые были идентифицированы в марте 2006 г. во льдах р. Сунгари, в мае были обнаружены в воде р. Амур после ледохода. Фактически в результате трансграничного переноса льдов по маршруту р. Сунгари (КНР) – р. Амур (РФ) – Японское море токсикологическому воздействию и экологическому риску подвергались гидробионты, а также население нескольких стран Азиатско-Тихоокеанского региона.

Пролонгированный эффект техногенной аварии в бассейне р. Сунгари был обусловлен сезонным фактором и спецификой формирования биогеохимических барьеров на границе фаз вода–лед, которые обеспечивают экологически значимые процессы в природных водах и льдах [14]. Установлено, что значительная доля речных льдов выносятся в море и взаимодействует с водами континентального шельфа, а сезонный сток р. Амур определяет биопродуктивность Охотского и Японского морей. При доминировании северо-восточных ветров токсичные вещества, поступающие в период ледостава со стоком р. Амур, мигрируют вдоль восточного побережья о-ва Сахалин по направлению к островам Японии [35, 36].

Аккумуляции во льдах различных веществ техногенного характера, их микробиологическая трансформация, последующее высвобождение из льда в воду в весенний период, миграция в составе льдов в низовье р. Амур во время ледохода и вынос стойких ОВ в составе взвешенных веществ в прибрежные морские акватории – свидетельство крупномасштабных геоэкологических последствий техногенной аварии не только во времени, но и в пространстве [15].

### **Предпосылки метилирования ртути во льдах**

В результате многолетних исследований льда р. Амур установлено его хроническое загрязнение метилированными производными бензола и ртутью. Ранее проблема ртутного загрязнения р. Амур обсуждалась в связи с работой Амурского целлюлозно-картонного комбината и скоплением ртутьсодержащих отходов. К источникам ртутного загрязнения были отнесены: промышленные центры (города Хабаровск, Амурск,

Комсомольск-на-Амуре) и р. Сунгари. В рыбе, выловленной в тот период, также фиксировали повышенное содержание ртути. Значительное накопление ртути было зарегистрировано в поверхностном слое донных отложений устьевой зоны р. Амур [12].

Сезонные исследования, проведенные в 2012–2014 гг. Краевым центром экологического мониторинга и прогнозирования чрезвычайных ситуаций Хабаровского края, показали увеличение содержания ртути в воде р. Амур в весенний период до 2–3 ПДК. Многие источники говорят о высокой миграционной способности ртути, которая в основном обусловлена трансформацией ртути в метилртуть при участии микроорганизмов [19].

В качестве ключевого микробиологического метилятора ртути во многих водных системах выступают сульфатредуцирующие бактерии (СРБ), которые способны окислять разные источники углерода, в том числе при температуре 0 °С [25]. Железоредактирующие бактерии (ЖРБ) также играют важную роль в метилировании ртути в окружающей среде. Метилирующая активность отмечена у нескольких штаммов ЖРБ, принадлежащих к родам *Geobacter*, *Desulfuromonas* и *Shewanella*. Высокое содержание ОВ с преобладанием гуминовых кислот, дефицит кислорода, нейтральная или слабокислая среда способствуют процессам алкилирования ртути [3].

Скорость микробного метилирования ртути зависит от ряда экологических факторов, которые могут влиять на биодоступность ртути и структуру микробного сообщества: температура, рН, окислительно-восстановительный потенциал, доступность питательных веществ и акцепторов электронов, а также присутствие лигандов и адсорбирующих поверхностей. Эти параметры не могут рассматриваться независимо друг от друга, так как они часто взаимодействуют, в результате формируется сложная система синергических и антагонистических эффектов [12, 18].

Риск метилирования ртути дополнительно связан с тем, что в составе перифитона обнаружены бактерии, которые не относятся к метиляторам ртути, но способны накапливать метилртуть в своей биомассе [28]. Потенциалом для метилирования ртути обладают микробные сообщества пресноводных экосистем, тропических и арктических морей, подземных вод, почв различных регионов, заболоченных участков, зоны многолетней мерзлоты и рисовых полей, на которых используют ртутьсодержащие пестициды [29].

Согласно исследованиям, проведенным на Амуре в 2011–2012 гг., качественный и количественный состав летучих компонентов в подледной воде и в нижних слоях льда существенно различался. Доминирующим компонентом выступал этилацетат. Максимальная концентрация ртути была обнаружена в верхних слоях льда у правого берега р. Амур (0,13 мкг/дм<sup>3</sup>) и у левого берега в Пемзенской протоке (0,14 мкг/дм<sup>3</sup>). На середине исследуемых водотоков концентрация ртути во всех слоях льда была минимальной (0,01 и 0,02 мкг/дм<sup>3</sup>). Содержание ртути, обнаруженной в р. Амур в поверхностном слое льда у правого берега (0,13 мкг/л), может быть обусловлено ее трансграничным поступлением со стоком р. Сунгари с прибрежных территорий Китая, где развито рисоводство. Ледостав в низовье р. Сунгари наступает позднее, чем в р. Амур, поэтому влияние поверхностного стока может продолжаться даже при формировании верхних слоев амурского льда. Одновременное присутствие во льдах этилацетата, ртути и микроорганизмов, потенциальных метиляторов, позволяет прогнозировать образование метилртути и ее накопление во льдах [12].

Самые существенные различия послойного распределения ОВ во льдах были установлены в основном русле р. Амур в период ледостава 2013/14 г. после катастрофического наводнения. В слоях льда, в которых отмечено большое содержание частиц детрита, поступивших со сбросами водохранилищ, методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) было зарегистрировано максимальное разнообразие органических веществ, включая соединения растительного генезиса. Абсолютный максимум содержания ОВ с высокой долей ароматических соединений был установлен в слое 70–117 см в керне льда, отобранном в 375 м от правого берега (табл. 2). В этом слое льда была зарегистрирована максимальная численность гетеротрофных и фенолрезистентных бактерий, участвующих в разложении растительных остатков.

Таблица 2

**Комплексная оценка послыоного загрязнения льда р. Амур органическими веществами в период ледостава (2013/14 г.)**

Слой льда, см	Число соединений (ХМС)	Козаны, п	Фталаты, п	Бензол, мг/л	Численность КГБ, КОЕ/мл
<i>Керн 1, 80 м от правого берега, глубина 8,8 м</i>					
0–12	20	–	3	0,018	1500
12–27	14	–	4	–	13 800
27–56	38	6	5	0,016	15 600
57–82	56	7	4	0,019	450
<i>Керн 5, 357 м от правого берега, глубина 4 м</i>					
0–40	12	–	3	0,016	480
40–52	10	–	3	–	2500
52–70	16	–	3	–	3200
70–117	65	8	15	–	68 600
117–139	19	–	3	0,002	7200
<i>Керн 13, 20 м от левого берега, глубина 0,5 м</i>					
0–30	62	2	5	0,012	17 600
30–45	49	1	3	–	10 900
45–60	37	4	3	–	19 500
60–70	23	–	4	–	38 000
70–120	46	–	4	0,014	35 500
120–132	41	4	4	0,008	8600

Специальные экспериментальные исследования показали высокую устойчивость криомикробценозов р. Амур к выбранному диапазону концентраций ртути (0,0005–0,001 мг/л). Высокая устойчивость зарегистрирована у микроорганизмов, присутствующих в слое льда 70–117 см [18]. Это дает основание полагать, что здесь формировались все условия для метилирования ртути. Такая же закономерность была установлена ранее во льдах рек Амур и Сунгари после техногенной аварии в Китае при поступлении различных ОВ, в том числе метилированных производных бензола [17]. Высокие концентрации ОВ, независимо от их генезиса, аккумуляция ртути во льдах, присутствие ртутьрезистентных бактерий выступают главными факторами образования высокотоксичной метилртути.

За период исследований 2000–2017 гг. эффект повышенной резистентности криомикробценозов к ртути отмечали в районе Хабаровского водного узла, где неоднократно регистрировали ртутное загрязнение водной среды. Прежде всего это Амурская протока, загрязнение которой во многом определяется стоком р. Усури, и правобережная часть основного русла р. Амур, подвергающаяся влиянию стока р. Сунгари.

К важным факторам, обеспечивающим процесс метилирования ртути во льдах, относятся органические вещества, определяющие функционирование колониеобразующих гетеротрофных бактерий (КГБ), отвечающих за образование метилсодержащих продуктов, и устойчивость ко ртути сульфатредуцирующих бактерий – непосредственных участников ее метилирования. Зейское и Бурейское водохранилища на Среднем Амуре также могут выступать в качестве поставщиков комплексных соединений ртути. Риск появления новых источников ртутного загрязнения связан с возобновлением работ на рассыпных месторождениях золота на территории Монголии и заполнением ложа нового Нижнебурейского водохранилища. Пространственно-временные риски необходимо учитывать при поступлении метилртути в прибрежные акватории дальневосточных морей во время весеннего ледохода.

## Междисциплинарные исследования льда р. Амур

В последние годы комплексные исследования льда на р. Амур проводятся под руководством заместителя директора по научной работе ИВЭП ДВО РАН д.г.н. А.Н. Махинова при участии гидрологов, геоморфологов, гидрохимиков и гидробиологов. Самые трудоемкие работы по исследованию ледового режима на нескольких створах основного русла р. Амур, в Пемзенской и Амурской протоках и отбору кернов льда для решения междисциплинарных задач проводятся сотрудниками лаборатории гидрологии и гидрогеологии ИВЭП ДВО РАН под руководством к.г.н. В.И. Ким (см. фото).



Сотрудники ИВЭП ДВО РАН во время зимней экспедиции на Амуре. 2014 г. Слева направо: к.г.н., с.н.с. В.П. Шестеркин, м.н.с. С.А. Шмигирилов, инженер А.В. Бочаров, к.г.н., заведующий лабораторией В.И. Ким. *Фото А.Н. Махинова*

Специалисты Гидрометеослужбы проводят наблюдения в основном за толщиной льда и сроками наступления и окончания основных ледовых явлений. В результате исследований ИВЭП ДВО РАН установлено, что многолетняя изменчивость ледового режима связана с различной суровостью зим и глобальными изменениями климата, зарегистрированными в Приамурье. Это привело к смещению на 2–3 дня сроков основных ледовых явлений в 1991–2013 гг. по сравнению с 1930–1990 гг. (табл. 3), продолжительность ледостава сократилась на 3–4 дня [23].

Зимние исследования показали, что ледяной покров р. Амур характеризуется значительной неоднородностью строения вследствие различных гидродинамических условий в разных рукавах разветвленного русла, интенсивной динамики русловых процессов и больших скоростей течения на отдельных участках реки [22, 24]. Роль ледовых явлений чрезвычайно важна для оценки динамики русловых процессов при формировании берегов, в том числе в результате зимнего подледного размыва [31].

Характерной особенностью льда р. Амур является большое количество включений в него терригенного материала. В толще льда встречаются галька, песок, детрит, частицы почвы и агрегаты водорослей. Поэтому весьма актуальны исследования химического состава льда, генезиса терригенного материала и механизмов вовлечения детрита в биогеохимические процессы. Предполагается, что большую роль в поступлении терригенного

Таблица 3

## Средние многолетние характеристики ледового режима в нижнем течении р. Амур (по данным Дальневосточного УГМС)

Годы	Начало ледовых явлений, дата	Начало ледостава, дата	Весенний ледоход, дата		Продолжительность ледостава, сут
			начало	конец	
Хабаровск, 966 км от устья					
1930–1990	05.11	23.11	23.04	29.04	151
1991–2013	08.11	24.11	21.04	27.04	148
Комсомольск-на-Амуре, 614 км от устья					
1930–1990	05.11	20.11	01.05	03.05	163
1991–2013	07.11	21.11	29.04	30.04	159
Николаевск-на-Амуре, 48 км от устья					
1930–1990	01.11	13.11	15.05	16.05	182
1991–2013	07.11	15.11	12.05	14.05	179

материала играют эоловые процессы [23] и сбросы с водохранилищ [18]. Остается открытым вопрос о происхождении «новообразований» кальцита и пирита в составе включений льда, которые относят к хемогенным структурам [30].

Среди актуальных направлений остаются исследования аккумуляции во льдах органических веществ различного строения и генезиса. Например, обнаруженные в толще льда диатомовые водоросли могут выступать в качестве автохтонного органического вещества. Загрязнение льдов органическими веществами растительного происхождения при активизации микробиологических процессов может приводить к образованию летучих органических соединений, содержащих в молекуле метилрадикалы. В зимний период могут складываться условия для метилирования ртути: лимит кислорода, сброс недостаточно очищенных сточных вод, питание подземными железосодержащими водами, активизация процессов сульфатредукции в донных отложениях, технологические сбросы воды из водохранилищ.

На фоне всех предпосылок загрязнения ртутью одной из крупнейших речных экосистем Дальнего Востока России возникает острая необходимость более глубокого обсуждения этой проблемы, затрагивающей интересы нескольких государств Азиатско-Тихоокеанского региона. В перспективе может стать целесообразной разработка расширенной программы мониторинга за формами содержания ртути в компонентах окружающей среды для предотвращения рисков в интересах экологической безопасности региона.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бердников Н.В., Рапопорт В.Л., Рыбас О.В., Пельх Т.И., Золотухина Г.Ф., Зазулина В.Е. Мониторинг загрязнения экосистемы р. Амур в результате аварии на химическом заводе в г. Цзилинь (КНР): нитробензол // Тихоокеан. геология. 2006. Т. 25, № 5. С. 94–103.
2. Вернадский В.И. Биосфера и ноосфера. М.: Наука, 1989. 261 с.
3. Ермаков В.В. Биогенная миграция и детоксикация ртути // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты: материалы Междунар. симпоз., Москва, 7–9 сентября 2010 г. М.: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 5–14.
4. Иванов А.В. Гляциогенный круговорот веществ. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 1993. 94 с.
5. Иванов А.В., Алексеев В.Р. Криогенная метаморфизация природных вод // Докл. Ин-та географии Сибири и Дальнего Востока СО АН СССР. 1976. № 40. С. 31–40.
6. Иванов А.В. Криогенная метаморфизация химического состава природных льдов, замерзающих и талых вод. Хабаровск; Владивосток: Дальнаука, 1998. 164 с.
7. Иванов А.В., Юрьев Д.Н., Лебедев Ю.М. Криоперифитон в ледяном покрове р. Амур // Материалы гляциологических исследований. Вып. 60. М., 1987. С. 184–189.
8. Иванов А.В. Теория криогенных и гляциогенных гидрохимических процессов. М.: ВИНТИ, 1987. 236 с.
9. Иванов А.В., Неудачин А.П. Фенолы в снежном покрове и талых водах антропогенных и естественных ландшафтов // Методы оценки состояния природной среды. Владивосток: ДВО АН СССР, 1987. С. 45–51.
10. Иванов А.В., Морозова Т.Н., Трофимова Л.Н. Фитопланктон и гидрохимия некоторых озер Забайкалья // Гидробиология бассейна Амура. Владивосток: ДВО АН СССР, 1978. С. 102–115.

11. Ивашов П.В. Значение диатомовых водорослей в индикации качества воды реки Амур // Биогеохимические и экологические оценки техногенных экосистем бассейна реки Амур. Владивосток: Дальнаука, 1994. С. 170–173.
12. Кипер Р.А., Кондратьева Л.М., Голубева Е.М. Биогеохимические аспекты условий метилирования ртути во льдах реки Амур // Криосфера Земли. 2017. Т. 21, № 2. С. 25–32.
13. Кондратьева Л.М., Бардюк В.В., Жуков А.Г. Аккумуляция и трансформация токсичных веществ во льдах рек Амур и Сунгари после техногенной аварии в Китае в 2005 г. // Лед и снег. 2011. № 4. С. 118–124.
14. Кондратьева Л.М. Геоэкологические исследования речного льда // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2010. № 6. С. 511–520.
15. Кондратьева Л.М. Лед как компонент биосферы и концентратор токсичных веществ // Биосфера. 2009. Т. 1, № 2. С. 248–256.
16. Кондратьева Л.М. Лед как компонент мониторинга загрязнения поверхностных вод // Измерения, моделирование и информационные системы как средства снижения загрязнений на городском и региональном уровне. ENVIRONMENTIS-2002: тр. Междунар. науч. конф. Т. 1. Томск, 2002. С. 174–179.
17. Кондратьева Л.М., Фишер Н.К. Микробиологические исследования льдов рек Амур и Сунгари // Криосфера Земли. 2012. Т. 16, № 1. С. 82–93.
18. Кондратьева Л.М., Андреева Д.В., Голубева Е.М. Факторы, влияющие на процессы сульфатредукции и метилирования ртути во льдах реки Амур // Лед и снег. 2018. Т. 58, № 1. С. 105–116.
19. Кот Ф.С. Тяжелые металлы в донных отложениях Среднего и Нижнего Амура // Биогеохимические и экологические оценки техногенных экосистем бассейна реки Амур. Владивосток: Дальнаука, 1994. С. 123–135.
20. Лебедев Ю.М., Сиротский С.Е., Юрьев Д.Н. Зимний фотосинтез в р. Амур и развитие водорослей в связи с подледными световыми условиями // Круговорот вещества и энергии в водоемах. Иркутск, 1981. Вып. 1. С. 88–89.
21. Лебедев Ю.М. Расчет кислородного режима водотока при закрытом русле и наличии подледного фотосинтеза // Водные ресурсы. 1981. № 4. С. 195–199.
22. Махинов А.Н., Ким В.И. Ледяной покров реки Амур и его влияние на русловые процессы // Водные ресурсы. 2013. Т. 40, № 4. С. 359–366.
23. Махинов А.Н., Ким В.И., Матвеев Д.В. Строение и многолетняя динамика ледяного покрова в нижнем течении реки Амур // Лед и снег. 2018. Т. 58, № 1. С. 117–126.
24. Махинов А.Н., Ким В.И., Шмигирилов С.А. Строение льда и ледового покрова реки Амур в нижнем течении на участках разветвленного русла // Водные ресурсы. 2017. Т. 44, № 4. С. 432–441.
25. Соколова Е.А. Влияние температуры на развитие сульфатредуцирующих бактерий в экспериментальных и полевых условиях в зимний период // Сибир. экол. журн. 2010. Т. 6. С. 865–869.
26. Шестеркин В.П. Особенности формирования химического состава льда р. Амур // Гидрохимические материалы. 1990. Т. 108. С. 3–12.
27. Юрьев Д.Н. Речной лед как субстрат для развития планктонных водорослей // Эколого-биогеохимические исследования на Дальнем Востоке. Вып. 1. Владивосток: Дальнаука, 1996. С. 79–96.
28. Acha D., Pabo C.A., Hintelmann H. Mercury methylation and hydrogen sulfide production among unexpected strains isolated from periphyton of two macrophytes of the Amazon // FEMS Microbiol. Ecol. 2012. Vol. 80, N 3. P. 637–645.
29. Gilmour C.C., Podar M., Bullock A.L., Graham A.M., Brown S.D., Somenahally A.C., Johs A., Hurt Jr.R.A., Bailey K.L., Elias D.A. Mercury methylation by novel microorganisms from new environments // Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 47, N 20. P. 11810–11820.
30. Kharitonova G.V., Kim V.I., Stenina A.S., Shesterkin V.P., Konovalova N.S. Composition of the Middle Amur Ice Cores after Catastrophic Flooding in 2013 // Biogeosystem Technique. 2017. Vol. 4, N 2. P. 189–206.
31. Kim V.I., Makhinov A.N. Ice erosion of the Amur river banks // 21-st IAHR International Symposium on Ice. Dalian, China, June 11 to 15, 2012. Dalian: University of Technology Press, 2012. P. 150–159.
32. Kondratyeva L. Combined methods for Amur River pollution assessment: Ecosystem approach // Report on Amur–Okhotsk project. 2004. N 2. P. 47–65.
33. Kondratyeva L.M., Zhukov A.G. Spatio-temporal effects of Amur River ice pollution with organic substances // Proc. of the 3rd International Meeting of Amur–Okhotsk Consortium-2013 in collaboration with the Conference on “Sustainable Nature Management in Coastal Areas”. 2014. P. 45–48. – <http://amurokhotsk.com/>
34. Matoba S., Sasaki H., Shiraiwa T. Iron flux over the subarctic pacific estimated by an ice-core record from Mount Wrangell, Alaska // Report on Amur–Okhotsk Projekt / ed. by T. Shiraiwa. Kyoto, Japan: Research Institute for Humanity and Nature, 2008. Vol. 5. P. 183–187.
35. Mitsudera H., Matsuda J., Nakamura T., Uchimoto K., Shamov V. Wind and buoyancy-driven intermediate layer circulation in the Sea of Okhotsk // Report on Amur– Okhotsk Projekt / ed. by T. Shiraiwa. Kyoto, Japan: Research Institute for Humanity and Nature, 2008. Vol. 5. P. 189–198.
36. Ohshima K.I., Simizu D. Particle tracking experiment on model of the Okhotsk sea: spreading of the Amur origin water // Report on Amur–Okhotsk Projekt / ed. by T. Shiraiwa. Kyoto, Japan: Research Institute for Humanity and Nature, 2008. Vol. 5. P. 7–13.
37. Shiraiwa T., Kanamori S., Benson C., Solie D., Muravyev T. Shallow ice-core drilling at Mount Wrangell, Alaska // Bull. Glaciol. Res. 2004. Vol. 21. P. 71–77.