

## АНТРОПОГЕННОЕ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС ВЫСВОБОЖДЕНИЯ МАРГАНЦА ИЗ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В РЕКЕ ЧЕРНАЯ (Г. ХАБАРОВСК)

**И. С. Синькова, О. И. Каминский, К. С. Макаревич, О. С. Хомченко, Е. А. Кириченко**  
*Хабаровский Федеральный исследовательский центр ДВО РАН, Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия*

**Аннотация.** В статье, на примере р. Черная, дренирующей окрестности г. Хабаровска, представлены результаты исследования пространственно-временной динамики содержания марганца в водах малых реках урбанизированных территорий юга Дальнего Востока России. Учитывая отсутствие в этом районе техногенных источников марганца, можно предполагать, что марганец высвобождается из продуктов гидролитической деструкции железомарганцевых конкреций. Показано, что наиболее интенсивно процесс протекает в зимний период.

Повышение значений перманганатной окисляемости на каждые 10 единиц приводит к высвобождению от 83 мкг Mn (летний период) до 387 мкг Mn (зимний период). Максимальное зарегистрированное содержание составило 1198 мкг/л Mn. Важно, что даже после возвращения в водотоке уровня окисленности к стабильно-высоким значениям, динамика уменьшения содержания марганца, вследствие его окисления, не наблюдается. Этот факт демонстрирует возможность формирования на территории данного региона новых путей миграции марганца, инициированных техногенным воздействием. Таким образом, опасность марганцевой интоксикации при его содержании, превышающем природный фон в 40-120 раз, может возникнуть на значительном удалении от места высвобождения марганца.

**Ключевые слова:** *малые реки, марганец, загрязнитель, антропогенное влияние, восстановительная среда.*

## ANTHROPOGENIC INFLUENCE ON THE RELEASE OF MANGANESE FROM BOTTOM SEDIMENTS IN THE CHERNAYA RIVER (Khabarovsk)

**I. S. Sinkova, O. I. Kaminsky, K. S. Makarevich, O. S. Khomchenko, E. A. Kirichenko**  
*Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Institute of Water and Ecology problems FEB RAS, Khabarovsk, Russia*

**Abstract.** Using the example of the Chernaya River draining the vicinity of Khabarovsk, the article presents the results of a study of the spatial and temporal dynamics of manganese content in the waters of small rivers in urbanized territories of the south of the Russian Far East. Given the absence of man-made sources of manganese in the area, it can be assumed that manganese is released from the products of hydrolytic degradation of ferromanganese nodules. It is shown that the process proceeds most intensively in winter.

An increase in the values of permanganate oxidability for every 10 units leads to the release of 83 micrograms of Mn (summer period) to 387 micrograms of Mn (winter period). The maximum recorded content was 1,198 micrograms/l of Mn. It is important that even after the oxygenation level in the watercourse returns to stably high values, the dynamics of a decrease in the manganese content due to its oxidation is not observed. This fact demonstrates the possibility of the formation of new migration routes of manganese in the territory of this region, initiated by anthropogenic impact. Thus, the danger of manganese intoxication with its content exceeding the natural background by 40-120 times may occur at a considerable distance from the place of release of manganese.

**Key words:** *small rivers, manganese, pollutant, anthropogenic influence, regenerative environment.*

**Введение.** В земной коре марганец занимает третье место (после железа и титана) среди наиболее распространенных переходных металлов [9]. В токсичных дозах марганец проявляет свойства политропного яда, поражающего ткани лёгких, сердечнососудистую и гепатобилиарную системы, при этом усугубляет течение аллергических процессов. Марганец также может обладать мутагенной активностью, а его чрезмерное содержание в питьевой воде оказывает токсичное воздействие на поджелудочную железу, печень и может вызвать кожные заболевания [17]. Всемирная организация здравоохранения установила максимальную концентрацию марганца 0,1 мг/л для систем питьевого водоснабжения [15].

Марганец является элементом с переменной валентностью. В природных биосфере и геологических формациях, как правило, складываются условия, приводящие к формированию соединений марганца (II) и марганца (IV) [16]. При низких концентрациях марганец является незаменимым микроэлементом и усваивается водными организмами главным образом в ионной форме  $Mn^{2+}$ . Однако, при концентрации 9.4 мг/л марганец может являться токсичным элементом с LC50 за 48 ч (летальной концентрацией), например, для большой дафнии [12]. Марганец (II) поступает в организм в основном с пищей и питьевой водой, поэтому его регулярный мониторинг в таких объектах имеет важное значение для безопасности человека [11].

Как показывают экспериментальные исследования и компьютерное моделирование, растворенный марганец является очень подвижным в катионной форме  $Mn^{2+}$ . В этом состоянии он менее склонен к образованию хелатных соединений по сравнению с другими микроэлементами, такими как Cu, Co, Ni, Pb или Zn [8, 10, 13]. Вследствие этого, марганец в растворимой форме способен относительно долго оставаться в подвижном состоянии и переноситься в водных объектах на значительные расстояния.

Марганец является примером металла, для которого влияние содержания органических поллютантов на его миграционную активность является особенно значимым. Это связано с тем, что он активно взаимодействует с органической составляющей загрязнения, участвуя в окислительно-восстановительных гидрохимических процессах. При этом, происходит его высвобождение из донных отложений и переход в подвижную ионную форму  $Mn^{2+}$ . При насыщении воды кислородом происходит обратный процесс. Марганец претерпевает окисление и переходит в нерастворимую форму  $MnO_2$ , оказываясь в составе донных отложений.

Для пресных вод юга Дальнего Востока России характерны повышенные фоновые значения марганца. Это связано с тем, что геохимической особенностью этого региона является наличие железомарганцевых конкреций (ЖМК), приуроченных к почвам и нижней части толщи плиоценовых глин. Соответственно, г. Хабаровск и его окрестности расположены на территории, так называемой провинции железомарганцевых пресных вод [5, 7]. В подземных водах не редко регистрируется до 5000-8000 мкг/л марганца. Это, является значимой проблемой для водоподготовки таких вод для питьевого использования.

Большая часть литературных данных о подвижности различных форм марганца и его миграции в водотоках описывает поведение этого элемента для значительно меньших концентрационных диапазонов, чем приведены выше. Например, верхний предел содержания марганца в водах Европейских рек редко превышает 40 мкг/л [14]. В результате, выводы о подвижности марганца, полученные в таких исследованиях, невозможно корректно перенести на концентрационный диапазон характерный для вод Приамурья.

**Объекты и методы исследования.** Река Черная дренирует территорию города Хабаровска и его окрестностей (Рисунок 1). Данный водоток характеризуется значительной протяженностью по сравнению с другими малыми реками, дренирующими этот район. Река Черная подвержена различному антропогенному воздействию, однако в нее отсутствует поступление промышленных сточных вод, несущих повышенное содержание тяжелых металлов, в том числе и марганца. Сточные воды на исследуемом участке реки содержат не

более 1,5-2 фоновых значений марганца (10 мкг/л [6]). Для удобства обозначения точки пробоотбора обозначены от №1 до №7. Сброс сточных вод происходит на участке реки, ограниченном точками пробоотбора №2 и №3. Таким образом, из семи точек пробоотбора две находятся выше поступления таких вод (точки №1 и №2), а остальные пять, соответственно, ниже по течению.

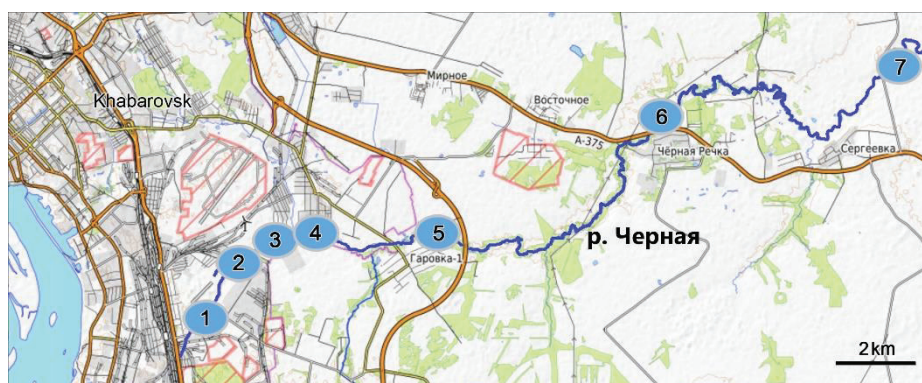


Рис. 1. Карта-схема расположения точек отбора проб из основного русла р. Черная на территории г. Хабаровска и его окрестностей

Химический состав вод определялся в лаборатории Центра коллективного пользования ИВЭП ДВО РАН при помощи стандартных методов гидрохимического анализа [3]. Отбор проб производился согласно нормативно-правовым документам [1, 2, 4] в период 2023-2024гг.

Определение концентрации марганца осуществлялось с помощью Agilent Technologies atomic absorption spectrometer: SpectrAA 240 FS AA.

**Результаты и обсуждение.** Результаты проведенного мониторинга показывают, что превышение фоновых значений марганца в изучаемом водотоке отмечается на всем протяжении периода наблюдения, включающем как весенне-летний, так и осенне-зимний периоды. Увеличение содержания марганца, ниже основного места поступления сточных вод составляло от 3 до 12 раз. При этом максимально зарегистрированное содержание составляло 1198 мкг/л. Анализ самих сточных вод, индуцирующих такое высвобождение марганца, показал, что содержание в них марганца не превышает 9-17 мкг/л.

На рисунке 2А представлены данные пространственно-временной динамики изменения концентрации марганца в водах р. Черная. На рисунках 2Б, 2В, 2Г представлены гидрохимические показатели, оказывающие наибольшее влияние на миграцию марганца.

На всех представленных графиках можно выделить 3 участка, отличающихся динамикой изменения регистрируемых показателей:

- Участок (I), заключенный между точками №1 и №2, имеет протяженность 2.2 км. Он характеризуется минимальной антропогенной нагрузкой и относительно стабильными величинами, как гидрохимических показателей, так и содержания, марганца.

- Участок (II) ограничен точками №3-№5 и имеет протяженность 3.8 км. Он характеризуется максимальной антропогенной нагрузкой, поскольку поступление сточных вод осуществляется между точками пробоотбора №2 и №3. На этом участке отмечается наибольшее изменение значений, как содержания марганца, так и величин гидрохимических показателей. Поступление стоков увеличивает значение перманганатной окисляемости (ПО) в интервале от 3 до 11 раз, при этом большая часть неорганического азота присутствует в аммонийной форме (более 90% от  $N_{общ}$ ). На окисление поступающего органического вещества расходуется значительная часть растворенного кислорода и его содержание падает в 6-20 раз. В результате, этот участок водотока характеризуется выраженной восстановительной гидрохимической средой, которая способствует процессу восстановления марганца и высвобождению его из донных отложений.

- На последнем участке (III), ограниченном точками №5-№7, протяженностью 23.2 км, отмечается стабилизация гидрохимических показателей, их величины возвращаются к значениям, характерным для первого участка. Важно отметить, что содержание марганца в воде на этом участке либо значительно не снижается, либо продолжает свой рост.

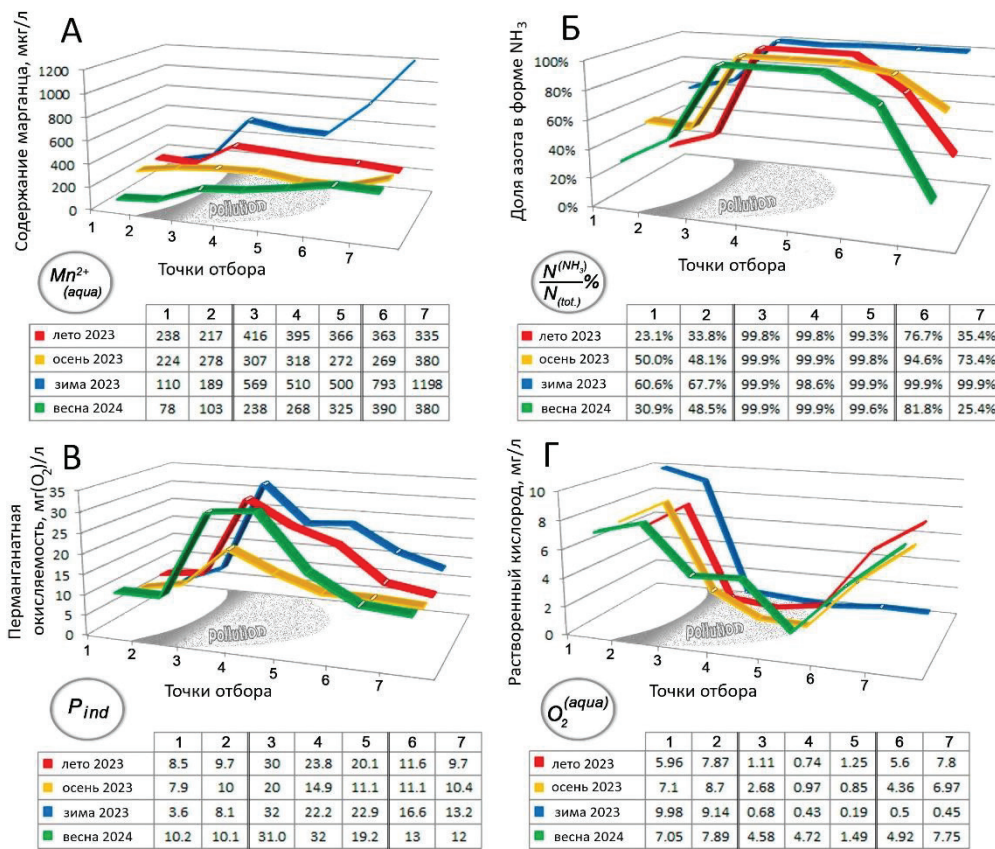


Рис. 2. Данные пространственно-временной динамики изменения концентрации марганца и гидрохимических показателей в воде р. Черная

Анализ данных, полученных в зимний период, показывает, что их динамика имеет ряд принципиальных отличий от остальных периодов наблюдений. Например, динамика изменения концентрации марганца показывает, что на участке (I) его содержание сопоставимо (или даже ниже), чем на том же участке в другие периоды наблюдения. Далее, на участке (II) наблюдается экспрессивный рост концентрации марганца в 2-5 раз, а на участке (III) происходит еще большее увеличение его содержания, которое достигает 1198 мкг/л.

Изменение остальных гидрохимических показателей свидетельствует о том, что на участке реки после точки №3 формируется выраженная восстановительная гидрохимическая атмосфера водной среды. В отличие от других сезонов содержание растворенного кислорода остается очень низким (0.19-0.68 мг/л) не только непосредственно после места сброса сточных вод, но и ниже по течению. Неорганический азот продолжает находиться в восстановленной аммонийной форме. В результате, такая выраженная восстановительная среда в водотоке индуцирует наибольшее высвобождение марганца в зимний период.

Таким образом, интенсивность высвобождения марганца в зимний период оказывается наибольшей. Формирование максимального зарегистрированного значения происходит за счет повышения содержания марганца на 1088 мкг/л относительно точки №1. Такой прирост сопряжен с повышением значений ПО на 28.4 мг  $O_2$ /л. Из этого следует, что в зимний период повышение значений ПО на каждые 10 единиц дополнительно высвобождает до 387 мкг Mn.

Анализ данных, полученных в летний период, показывает, что их наибольшая динамика приурочена не только к участку непосредственной области поступления сточных вод, но и к последнему интервалу области мониторинга. Сброс стоков также приводит к формированию восстановительной гидрохимической среды. Однако, в отличие от зимнего периода, на последнем участке мониторинга (точка №7) наблюдаются возвращения к исходным значениям (точка №2), как уровня оксигенации воды (7.80 мг/л), так и содержания аммонийного азота (до 35.4%). Таким образом, в летний период выраженность восстановительных гидрохимических процессов значительно меньше. Участок водотока, на котором преобладает такая восстановительная среда, значительно короче. Это приводит к тому, что высвобождение марганца происходит не столь эффективно: максимальная зарегистрированная концентрация 416 мкг/л является в 3 раза меньше зимней, кроме того, формируется слабо выраженный тренд, приводящий к её снижению до 335 мкг/л.

Таким образом, высвобождение марганца в летний период происходит наименее интенсивно. Формирование максимального зарегистрированного значения происходит за счет увеличения содержания марганца на 178 мкг/л относительно точки №1. Это сопряжено с повышением значений ПО на 21.5 мг O<sub>2</sub>/л. Из этого следует, что в летний период повышение значений ПО на каждые 10 единиц дополнительно высвобождает до 83 мкг Mn.

Анализ данных, полученных в весенний и осенний периоды, показывает, что их динамика близка к летнему периоду. При этом, в весенний период отмечается минимальное содержание марганца (78 мкг/л) среди зарегистрированных значений. На последнем участке также наблюдения формирования окислительной гидрохимической среды. Несмотря на это, в отличие от летнего периода наблюдений, даже слабо выраженного тренда на снижение содержания марганца весенне-осенний период не прослеживается.

Таким образом, в весенний и осенний периоды наблюдается схожее высвобождение марганца. Формирование максимального зарегистрированного значения происходит за счет увеличения содержания марганца на 312 мкг/л (весна) и на 187 мкг/л (осень) относительно точки №1. Такое приращение сопряжено с повышением значений ПО на 21.8 мг O<sub>2</sub>/л (весна) и 12.1 O<sub>2</sub>/л (осень). Из этого следует, что в весенний и осенний периоды повышение значений ПО на каждые 10 единиц дополнительно высвобождает 143-155 мкг Mn.

## Выводы

Оценивая токсикологическую опасность, которую несет процесс высвобождения марганца, можно сказать, что наибольшая интоксикация для гидробионтов наблюдается в зимние месяцы, когда содержание марганца достигает более 1000 мкг/л. Высвобождение марганца является следствием активации восстановительных процессов в условиях поступления поллютантов и одновременно ограниченного из-за ледяного покрова доступа кислорода. Интенсивность высвобождения марганца при этом оказывается максимальной. В среднем, в зимний период повышение значений ПО на каждые 10 единиц дополнительно высвобождает до 387 мкг/л Mn.

При отсутствии ледяного покрова в весенне-летний и осенний периоды интенсивность восстановительных процессов снижается. В результате, высвобождение марганца происходит с меньшей интенсивностью. В летний период интенсивность является минимальной, когда в среднем высвобождается не более 83 мкг Mn при повышении ПО на каждые 10 единиц. В остальной период теплого времени года (весна и осень) высвобождение марганца составляет 143-155 мкг при повышении ПО на каждые 10 единиц.

Отмечено, что последствия антропогенного влияния на водоток достаточно быстро нивелируются в весенний, осенний и летний периоды. Это можно наблюдать на третьем участке маршрута пробоотбора. Характерным является снижение величины ПО и доли аммонийного азота.

Важно отметить, что даже после возвращения в водотоке уровня оксигенации к стабильно высоким значениям, не наблюдается динамика на снижение содержания марганца, вследствие его окисления до нерастворимой формы  $MnO_2$ . Этот факт вызывает особую озабоченность, поскольку демонстрирует возможности формирования на территории этого региона новых путей миграции данного элемента, инициированных техногенным воздействием. Таким образом, опасность марганцевой интоксикации при его содержании, превышающем природный фон в 40-120 раз, может возникнуть на значительном удалении от места высвобождения марганца.

**Благодарность.** Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-17-20002, <https://rscf.ru/project/24-17-20002/> и соглашения с Правительством Хабаровского края № 100С/ 2024.

## Литература

1. ГОСТ 17.1.5.05-85 «Гидросфера. Общие требования к отбору поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков» (с 01.01.2023 ГОСТ Р 70282-2022)
2. ГОСТ 31861-2012 «Вода. Общие требования к отбору проб» (с 01.01.2023 ГОСТ Р 59024-2020)
3. РД 52.18.595-96 «Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды»
4. РД 52.24.353-2012 «Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод»
5. В.М. Новиков, Е.Л. Школьник, Е.А. Жегалло, В.К. Орлеанский, Особенности формирования гипергенных железомарганцевых конкреций (Дальний Восток России, Вьетнам), Тихоокеанская геология, 2008, №. 27, № 5. с. 53-64. - EDN LMCBFX.
6. А.П. Соловов и др., Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых, Недра Москва, 1990. 335
7. В.В. Кулаков, Использование внутрислоевой очистки подземных вод от железа и марганца (на примере водоснабжения г. Хабаровск), Вестник ДВО РАН, 2013
8. Abbasse, G., Ouddane, B., Fischer, J.C., 2002. Determination of total and labile fraction of metals in seawater using solid phase extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). J. Anal. At. Spectrom. 17:1354–1358. <https://doi.org/10.1039/B203407G>
9. F.A. Armstrong, Why did nature choose manganese to make oxygen? Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci. 363 (2008) 1263 – 1270, <https://doi.org/10.1098/rstb.2007.2223>
10. Charriau, A., Lesven, L., Gao, Y., Leermakers, M., Baeyens, W., Ouddane, B., Billon, G., 2011. Trace metal behaviour in riverine sediments: role of organic matter and sulfides. Appl. Geochem. 26:80–90. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.005>
11. Robert D. Crapnell, Craig E. Banks, Electroanalytical overview: The determination of manganese, Sensors and Actuators Reports, Volume 4, 2022, 100110, ISSN 2666-0539, <https://doi.org/10.1016/j.snr.2022.100110>
12. Howe P., Malcolm H., Dobson S. Manganese and its compounds: environmental aspects. – World Health Organization, 2004. – №. 63.
13. J.J. Morgan, 2000. Manganese in natural waters and earth's crust: its availability to organisms. Metal Ions in Biological Systems. Manganese and Its Role in Biological Processes Volume 37 (New York - Basel)
14. Pierre-Jean Superville, Anastasia Ivanovsky, Pratima Bhurtun, Jean Prygiel, Gabriel Billon, Diel cycles of reduced manganese and their seasonal variability in the Marque River (northern France), Science of The Total Environment, 624 (2018) 918-925 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.189>

15. Usepa, Drinking Water Health Advisory for Manganese, U.S. Environ. Prot. Agency Off. Water Washington, DC EPA-822-R-04-003, 2004, pp. 1 – 49. doi:EPA- 822-R-04-003
16. Aolan Ma, Yao Huang, Shengjun Mao, Shuang Li, Zichao Zhu, Minjing Li, Hui Liu, “Mn(II) Curtain” in the riparian sediment at the lower reaches of the Hanjiang River, China, *Journal of Hydrology*, Volume 625, Part A, 2023, 130047, ISSN 0022-1694, 10.1016/j.jhydrol.2023.130047
17. Ying, S.C., Schaefer, M.V., Cock-Esteb, A., Li, J., Fendorf, S., 2017. Depth stratification leads to distinct zones of manganese and arsenic contaminated groundwater. *Environ. Sci. Tech.* 51 (16), 8926 – 8932. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01121>