Изменение химического состава природных вод в карстовых пещерах

Литвиненко З.Н., Кондратьева Л.М., Шадрина О.С.

Институт водных и экологических проблем, Хабаровск, Россия, zoyalitvinenko@gmail.com

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены особенности изменения состава природных вод в карстовой пещере Прощальная (Дальний Восток). Показано, что количество и сезонность инфильтрации поверхностных вод, их взаимодействие с горными породами, присутствие органических веществ, биогеохимические процессы формирования натечных образований (спелеотем) и их последующее растворение, оказывают влияние на химический состав внутреннего водотока. При интенсивном водообмене с внешней средой карстовые воды могут влиять на химический состав речных вод.

Changes in chemical composition of natural waters in karst caves

Litvinenko Z.N., Kondratyeva L.M., Shadrina O.S.

Institute of the Water and Ecology Problems, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russia, zoyalitvinenko@gmail.com

ABSTRACT: The work considers information about features of changing the composition of natural waters in the karst Proschnalnaya Cave (Far East). It has been shown that the amount and seasonality of surface water infiltration, its interaction with rocks, presence of organic substances, biogeochemical processes of formation of sinter formations (speleothem) and its subsequent dissolution affect the chemical composition of the internal watercourse. During intense water exchange with the external environment, karst waters can affect the chemical composition of river waters.

ВВЕДЕНИЕ

Карстовые пещеры — уникальные автономные экосистемы, которые быстро откликаются на изменение климатических условий и состояния окружающей среды [8; 10]. По преобразованиям, происходящим в карстовых пещерах, можно судить не только о климатических флуктуациях, но и о процессах трансформации поверхностных вод, питающих пещеры и входящих в карстово-водоносную систему.

Известно, что в карстовых пещерах происходят различные биогеохимические процессы, в которых основной динамической составляющей является вода. Воды атмосферных осадков и поверхностных водоемов, талые и паводковые воды различной минерализации поступают в поровое пространство горных пород, каналы и трещины пещерной системы путем инфильтрационного просачивания и инфлюационного (очагового) поглощения [4]. Пещеры концентрируют в себе более половины стока карстовых вод, при этом они связаны между собой и образуют спелеоводоносные системы. Большинство пещер имеют сильно обводненные участки, во многих из них действуют постоянные ручьи и реки, происходит транзит или разгрузка паводковых (временных) потоков [7].

Именно на этапе транзита поступивших поверхностных вод в карстовую пещеру, происходит их взаимодействие с горными породами и активизация биогеохимических процессов, в которых важную регуляторную роль играют микроорганизмы. Специфика функционирования микробных сообществ в условиях карсто-

вых пещер связана с периодичностью поступления капельной и трещинной воды, содержащей различные по своему строению растворимые органические вещества, продукты выветривания горных пород, включая такие элементы как кальций,

магний, железо и другие микропримеси [3]. Микробоценозы карстовых пещер участвуют в растворении горных пород, биоминерализации и формировании спелеотем (натечных образований). Особый интерес представляет спелеотема «лунное молоко». До сих пор остается дискуссионным вопрос об участии микробных комплексов в формировании этого натечного образования. Однако во многих работах приведены убедительные данные о присутствии в «лунном молоке» различных групп микроорганизмов и показана их важная роль в процессах растворения карбонатов [5; 9].

Цель исследования состояла в определении влияния биогеохимических факторов на состав подземных вод (капельная и трещинная вода, внутренний водоток), поступающих в пещерную систему Прощальная (Дальний Восток) и способных изменять химический состав поверхностных вод, вследствие их частичной разгрузки в основное русло реки Сагды-Селанка.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Пещера Прощальная — ландшафтный памятник природы краевого значения, находится на юге Хабаровского края, в районе имени Лазо (300 км от Хабаровска), в центральной части горной системы Сихотэ-Алинь (Хорская карстовая подзона), в бассейне р. Кафэн. Вход располо-

жен на правом склоне долины р. Сагды-Селанка на высоте 50 м от его подножия [1]. Сихотэ-Алинская гидрогеологическая складчатая область характеризуется развитием трещинных вод с достаточно высокой скоростью водообмена и, как правило, невысокой минерализацией. Карстовые воды Дальнего Востока по химическому составу относятся преимущественно к гидрокарбонатно-кальциевым, реже к хлоридно-гидрокарбонатно-кальциевым со средней степенью минерализации [2].

Низкогорный рельеф бассейна р. Сагды-Селанка сильно расчленен эрозионно-денудационными процессами. Здесь широко распространены палеозойские породы, состоящие из песчаников, алевролитов, кремнистых пород и органогенных известняков. В долине среднего и нижнего течения реки, в ее правом крутом борту, сложенном мраморированными известняками, широко развиты карстовые процессы [6]. Пещера представляет собой трехмерный лабиринт, состоящий из крупных (длиной до 120 м) залов, ходов, галерей и колодцев. Общая протяженность ходов около 6 км. На входе в пещеру имеется озеро, на дне которого под слоем воды залегает лед, нetaющий в течение всего года. В целом пещера вытянута в северо-восточном направлении и имеет три явно выраженных яруса, которые, в свою очередь, состоят из 6–8 этажей.

Пробы воды — капельной (КВ), трещинной (ТВ), из внутреннего водотока и натечного образования «лунное молоко» (ЛМ) со стен пещеры Прощальная, а также из р. Сагды-Селанка были отобраны в мае 2016–2017 гг. и ноябре 2015 г. в ходе экспедиций СЭТК «Оникс ДВГУПС» под руководством В.О. Шадрина общепринятыми в гидрохимии и микробиологии методами. Температура воздуха в пещере на момент отбора проб составляла 1–4°C.

Анализ структуры микробных комплексов (МК) природных вод и «лунного молока» проводили на агаризованных питательных средах: (рыбо-пептонный агар – РПА и РПА разбавленный в 10 раз). Высев на питательные среды осуществляли методом прямого посева по 0,1 мл природной воды или суспензии ЛМ (1 г на 100 мл дистиллированной воды). Физиолого-биохимическую активность отдельных штаммов выделенных из МК определяли на 7 сутки после культивирования при температуре 23°C, используя различные источники углерода. Определение элементного состава природных вод проводили в Хабаровском инновационно-аналитическом центре коллективного пользования ИТиГ ДВО РАН методом Total Quant на ICP MS фирмы Perkin Elmer (США) в соответствии со стандартными методиками.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Капельные и трещинные воды, поступающие в пещеру Прощальная с поверхностным стоком и атмосферными осадками, внутренний водоток пещеры, формирующийся под влиянием подземных и речных вод, а также разгрузочные воды создают неразрывную спелеоводоносную систему, в которой каждый элемент тесно связан со множеством других.

Элементный состав капельной и трещинной воды зависит от сезонного выпадения осадков, миграции элементов из почв с территории водосбора и особенностей взаимодействия просачивающихся вод с породами. По гидрометеорологическим данным, в районе исследования в мае среднее количество выпавших осадков составило в 2015 г. – 105 мм, в 2016 г. – 136 мм, а в 2017 г. – 48 мм. В весенний период после обильного снеготаяния, капельная вода вносила существенный вклад в поступление кальция, железа и марганца (табл. 1). Среди элементов основная доля приходилась на Са. Так, его максимальное количество отметили в мае 2016 г, когда количество выпавших осадков было фактически в 3 раза больше, чем в 2017 г. Второе место по содержанию кальция занимали трещинные воды. В водотоках его количество было ниже.

Таблица 1. Элементный состав воды разного генезиса в пещере Прощальная

Элементы	ВВ	С-С	КВ	ТВ
Ноябрь, 2015				
Ca	11832.49	11574.59	32268	22453
Mn	1.28	1.12	4.86	17.54
Fe	55.09	62.27	154.5	194.5
Май, 2016				
Ca	9029.58	7319.85	77488.49	39201.09
Mn	8.85	2.81	19.71	0.36
Fe	132.27	72.21	558.47	184.53
Май, 2017				
Ca	9814.30	6593.93	48935.26	33004.76
Mn	0.34	3.14	13.8	8.49
Fe	97.49	127.95	436.5	320.44

Примечание. ВВ – внутренний водоток, С-С- пробы воды из р. Сагды-Селанка, КВ – капельная вода, ТВ – трещинная вода, «-» – отсутствие данных.

В осенний период наблюдали незначительное увеличение концентрации Са в водотоках. Высокое содержание кальция связано с процессами растворения карбонатных пород при взаимодействии с природными водами, особенно при увеличении их кислотности в присутствии органических веществ. Ранее нами было показано, что при избытке карбоната кальция и при

наличии примесей азотсодержащих органических веществ процесс растворения кристаллов CaCO_3 *in vitro* ускорялся [5].

Содержание Fe и Mn в капельной воде было самым высоким в весенний период. Обогащение воды железом происходило в результате выщелачивания и растворения железистых минералов и горных пород. Следует отметить сезонную асинхронность содержания марганца в капельной и трещинной водах в пещере Прощальная. В ноябре 2015 года содержание Mn в трещинной воде было значительно выше, чем в капельной воде и водотоках. Весной 2016 года концентрация Mn в трещинной воде была ниже, чем в других пробах воды. Это может быть связано с инфильтрацией воды через разные каналы после весеннего таяния снега и осенних дождей. В осенний период органические вещества играют важную роль в определении интенсивности микробиологических процессов на биогеохимическом барьере вода-порода и влияют на миграционную способность растворенных форм Fe и Mn. В р. Сагды-Селанка содержание Mn оставалось довольно стабильным и характерным для поверхностных вод региона.

Микробиологические исследования показали, что во всех образцах воды в весенний период численность культивируемых гетеротрофных микроорганизмов была выше, чем в осенний период (табл. 2). Максимальные значения численности бактерий, предпочитающих высокие концентрации азотсодержащих органических веществ (рост на РПА), были установлены в водотоках. Высокая численность микроорганизмов отмечена в трещинной воде и не зависела от концентрации органических веществ.

Есть основания полагать, что МК трещинных вод принимают активное участие в формировании натечных образований. Определяющую роль играют микроорганизмы, способные синтезировать полимерные слизистые вещества, благодаря которым отдельные клетки образуют биопленки и активно колонизируют горные породы, впоследствии формируя спелеотему «лунное молоко» (ЛМ).

Установлено, что штаммы, выделенные в весенний период из трещинной воды, наиболее активно использовали в качестве источника углерода моносахара: β -галактозу, глюкозу, маннозу и арабинозу. Штаммы бактерий, выделенных их речной воды и внутреннего водотока, утилизировали дисахариды: лактозу и сахарозу. Известно, что гидролиз ди-, три- и полисахаридов катализирует фермент карбогидраза регулирующий равновесие между разными формами неорганического углерода, в том числе бикарбоната, участвующего в осаждении кальция в природе. Некоторые штаммы, изоли-

рованные из трещинной воды и один представитель капельной воды использовали для жизнедеятельности аминокислоты. Спирты (инозит, сорбит, манит) активно утилизировали штаммы внутреннего водотока и трещинной воды.

Таблица 2. Сезонная динамика численности культивируемых микроорганизмов в разных пробах воды (2017 г.)

Место отбора проб	Численность, тыс. КОЕ/мл			
	Весна	Осень	Весна	Осень
	РПА:10		РПА	
Внутренний водоток	5.92±0.15	3.8±0.13	10.8±0.1	2.8±0.11
Река Сагды-Селанка	7.8±0.17	3.5±0.12	9.5±0.12	0.5±0.02
Капельная вода	5.92±0.19	5.7±0.17	7.68±0.15	6.2±0.15
Трещинная вода	8.0±0.1	4.0±0.13	8.2±0.13	4.9±0.14

При исследовании образцов ЛМ из пещеры Прощальная было установлено, что численность культивируемых бактерий, входящих в его состав, значительно варьировала в зависимости от его влажности и консистенции (табл. 3).

Таблица 3. Численность микробных сообществ «лунного молока» разной консистенции

Среда	Состояние образца		
	Тонкий слой творожистой массы	Плотный слой слизистой массы	Толстый слой творожистой массы
	Численность микроорганизмов, тыс. КОЕ/г		
РПА	226 ± 25.5	18 ± 4.6	150 ± 12.7
РПА:10	108 ± 14.6	27 ± 6.9	92 ± 10.7

Во всех образцах ЛМ преобладали гетеротрофные микроорганизмы, предпочитающие высокие концентрации азотсодержащих органических веществ и незначительно отличающиеся по доминирующему морфотипу колоний. В тонком слое ЛМ среди первичных колонизаторов присутствовали бактерии, образующие слизистые полупрозрачные колонии.

В дальнейшем, микробные комплексы, синтезирующие полимерные субстанции способны оказывать влияние на растворение карбонатов кальция. Периодически из проб ЛМ на среде Бромфильда, содержащей $\text{Fe}(\text{OH})_3$, выделяли железомарганцевых бактерий. Это может быть связано с поступлением железосодержащих подземных вод, которые могут оказать влияние на структуру формируемых спелеотем.

Изменение состава природных вод в карстовой пещере Прощальная обусловлено сложными биогеохимическими процессами в системе вода-порода, в которых принимают участие микробные комплексы, способные утилизировать органические вещества различного строения и генезиса. Элементный состав карстовых вод определяется набором факторов: сезонностью и количеством поступивших в пещеру инфильтрационных вод, присутствием в них органических веществ, микробиологической активностью и формированием натечных образований, участвующих в растворении карбонатных пород. Трансформированные карстовые воды, поступившие в область разгрузки, могут оказывать влияние на качество поверхностных вод, включая воды реки Сагды-Селанка.

1. Берсенёв Ю.И. Карст Дальнего Востока. – М.: Наука, 1989. – 172 с.
2. Гресов А.И., Обжиров А.И., Коровицкая Е.В., Шакиров Р.Б. Метаногенность и перспективы освоения ресурсов метана угольных пластов бассейнов юга Дальнего Востока // Тихоокеанская геология. – Т. 28. – 2009. – № 2. – С. 103-116.
3. Дублянский В.Н., Дублянская Г.Н. Карстоведение. Ч. I. Общее карстоведение. – Пермь: Пермский гос. университет, 2004. – 306 с.
4. Кадебская О.И. Процессы современного минералообразования в карбонатных пещерах Урала, связанные с различными микроклиматическими обстановками // Географический вестник. – Т. 36. – 2006. – № 1. – С. 5-17.
5. Кондратьева Л. М., Полевская О. С., Литвиненко З. Н., Голубева Е. М., Коновалова Н. С. Роль микробного сообщества в формировании натёчного образования «лунное молоко» в карстовой пещере Снежная (Абхазия) // Микробиология. – Т. 85. – 2016. – № 5. – С. 598–608.
6. Махинов А. Н., Крюкова М. В., Махинова А. Ф. Роль карстовых явлений в формировании долинного ландшафта реки Сагды-Селанка (центральный Сихотэ-Алинь) // Вестник ДВО РАН. – 2016. – № 5. – С. 86–93.
7. Шаврина Е.В. Проблемы экологической безопасности пещер Европейского Севера России // Сборник Пещеры, Пермь. – Т. 41. – 2014. – С. 71-81
8. Musgrove M., Banner J.L. Controls on the spatial and temporal variability of vadose dripwater geochemistry: Edwards Aquifer, Central Texas // Geochimica et Cosmochimica Acta. – V. 68. – 2004. – № 5. – P. 1007–1020.
9. Sanchez-Moral S., Portillo M.C., Janices I., Cuezva S., Fernandez-Cortes A., Canaveras J.C., Gonzales J.M. The role of microorganisms in the formation of calcitic moonmilk deposits and speleothems in Altamira Cave // Geomorphology – V. 139. – 2012. – P. 285-292.
10. Vesper D. J., Loop C. M., White W. B. Contaminant transport in karst aquifers // Theoretical and Applied Karstology. – 2001. – № 13–14. – P. 101–111.