

МЕТАЛЛЫ В РЕЧНЫХ ВОДАХ ПРИМОРСКОГО КРАЯ

© 2007 г. В. М. Шулькин*, Н. Н. Богданова*, В. И. Киселев**

*Тихоокеанский институт географии ДВО РАН
690041 Владивосток, ул. Радио, 7

**Дальневосточный геологический институт ДВО РАН
690022 Владивосток, просп. 100 лет Владивостоку, 159,
E-mail: shulkin@tig.dvo.ru

Поступила в редакцию 06.05.2005 г.

Представлены новые данные по концентрации Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Ni в растворе и во взвеси главных рек Приморского края РФ как практически незагрязненных, так и подверженных антропогенной нагрузке различной интенсивности. Фоновая концентрация растворенных форм составляет 0.1–0.5 мкг/л Zn и Ni, 0.3–0.7 мкг/л Cu, 0.01–0.04 мкг/л Pb и Cd, 2–20 мкг/л Fe и Mn. Неспецифическая антропогенная нагрузка (хозяйственно-бытовые стоки) ведет к значительному возрастанию концентрации в растворе преимущественно Fe и Mn. Промышленные стоки локально увеличивают содержание растворенных в речных водах металлов на 1–3 порядка. Влияние гидрологического режима на концентрацию растворенных металлов наиболее выражено на участках антропогенной нагрузки. Основным природным фактором, контролирующим изменение концентрации металлов во взвеси, являются вариации ее гранулометрического состава.

Химический состав речных вод отражает и обобщает природно-климатические особенности данного региона (количество атмосферных осадков, температурный режим, тип растительности), и конкретные условия на водосборе (состав пород, геоморфологические особенности, характер растительного покрова). Кроме того, речные воды подвержены как активной (водопотребление), так и пассивной (сброс сточных вод) антропогенной нагрузке и их химический, в том числе микроэлементный, состав может служить хорошим интегральным показателем воздействия хозяйственной деятельности на ландшафт.

Характеристика уровня концентрации металлов в реках продолжает привлекать внимание в связи с возрастающим антропогенным влиянием и возможной токсичностью повышенного содержания в воде ряда металлов для гидробионтов. Содержание металлов в водах, используемых человеком, нормируется ПДК [1]. При этом для рыбохозяйственных нужд нормируется содержание растворенных форм металлов, а для хозяйственно-питьевых – суммарная концентрация всех форм нахождения. Кроме того, металлы могут являться удобными трассерами многих биогеохимических и миграционных процессов. Однако корректное определение концентрации растворенных форм металлов, часто находящихся в природных водах на уровне 10^{-9} г/л продолжает оставаться достаточно серьезной химико-аналитической проблемой. В настоящее время основные погрешности связаны со стадиями отбора и предварительной обработки проб [2–4]. Поэтому, несмотря на значительные усилия и определенные успехи, многие дан-

ные по содержанию растворенных форм таких металлов как Zn, Cd, Pb, Mn в речных водах, в том числе и в реках Приморья, являются дискуссионными [5, 6]. Необходимо заметить, что проблема качества результатов определения металлов в речных водах существует и за рубежом [3, 7].

Целью данной статьи является: 1) характеристика концентрации металлов (Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Ni) в речной воде и взвеси типичных рек Приморья на основании результатов, полученных в последние годы с использованием новых методических приемов, направленных на предотвращение загрязнения проб в ходе пробоотбора и пробоподготовки, 2) анализ водотоков Приморья с различным уровнем антропогенной нагрузки для выяснения степени и характера антропогенного влияния на микроэлементный состав речных вод, 3) оценка возможного влияния изменчивости гидрологического режима на концентрацию металлов в речной воде и взвешенном материале.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пробы отбирали в 2002–2004 гг. в безледный период на реках Приморья с различным уровнем антропогенной нагрузки, включая главные реки региона: Туманную, Раздольную, Уссури (рис. 1). В среднем течении р. Раздольной расположен г. Уссурийск – второй по величине город Приморского края. Необходимо отметить, что 30% стока р. Раздольной поступает из КНР. Для выявления роли сезонных факторов было проведено три опробования р. Раздольной в различные гидроло-

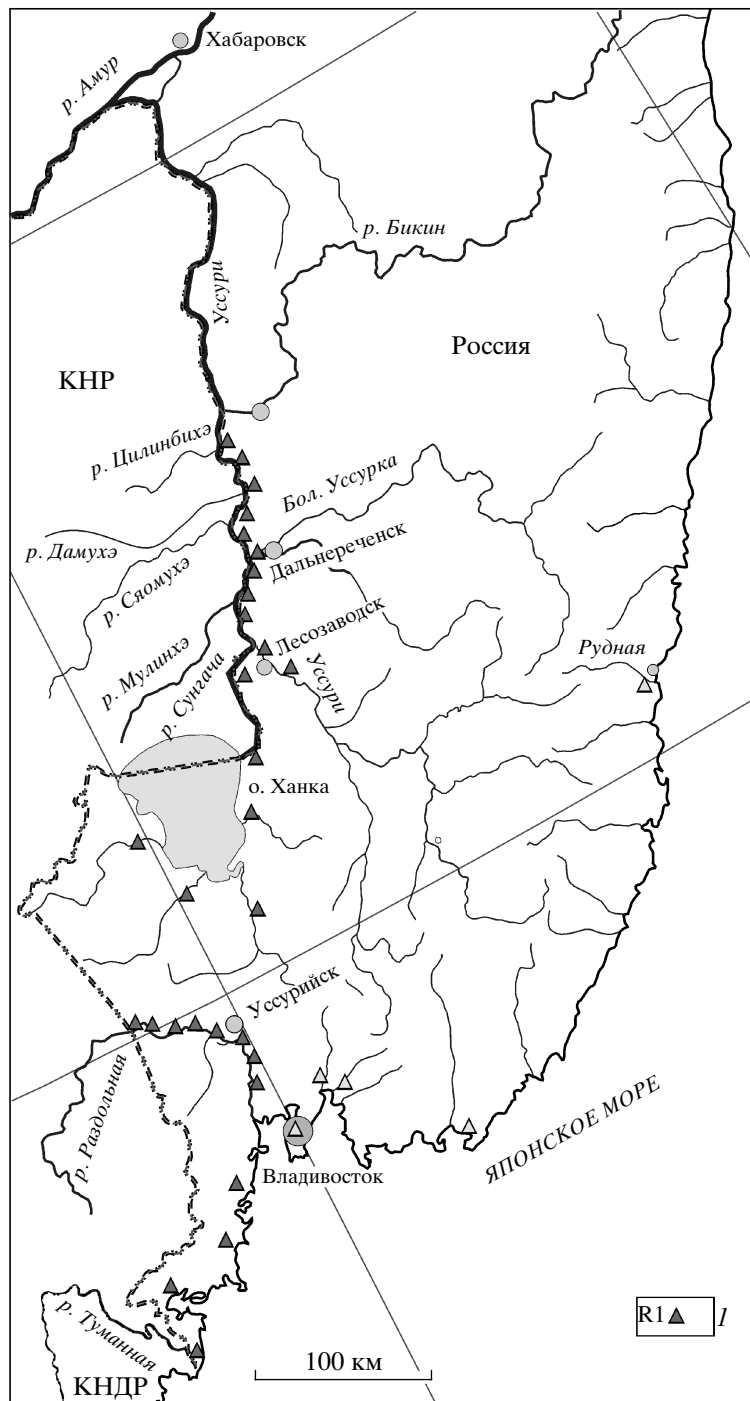


Рис. 1. Схема района работ; места отбора проб воды и взвеси.

гические режимы: от летней межени с расходом $22.5 \text{ м}^3/\text{с}$ до полной воды с расходом $123 \text{ м}^3/\text{с}$, при среднем многолетнем расходе реки $70.9 \text{ м}^3/\text{с}$ [8]. В качестве примера водотока с высоким загрязнением промышленными стоками была изучена р. Вторая Речка, дренирующая один из районов г. Владивостока. В качестве “фоновых” использовались результаты по малым рекам юго-западного

Приморья, дренирующим залесенные горные водосборы с малой плотностью населения.

Пробы отбирали и фильтровали на месте отбора с помощью насоса MasterFlex™ и фильтров AquaPrep600™ с размером пор 0.45 мкм . Полученные фильтраты подкисляли HNO_3 до $\text{pH} = 2$ и изолировали от пыли двойными пластиковыми чехла-

Таблица 1. Результат анализа стандарта донных осадков BCSS-1. Fe – в %, остальные металлы – в мкг/г, *n* – число определений

| | Fe | Cd | Pb | Zn | Cu | Ni | Mn |
|----------------------|-------------|-------------|------------|----------|------------|------------|----------|
| Паспорт | 3.29 ± 0.1 | 0.25 ± 0.04 | 22.7 ± 3.4 | 119 ± 12 | 18.5 ± 2.7 | 55.3 ± 3.6 | 229 ± 15 |
| Анализ, <i>n</i> = 5 | 3.17 ± 0.15 | 0.24 ± 0.02 | 24.1 ± 2.1 | 97 ± 8 | 17.3 ± 1.5 | 53.8 ± 2.0 | 212 ± 12 |

Таблица 2. Концентрация растворенных металлов (мкг/л) в речных водах Приморья и в некоторых других реках с различным уровнем антропогенной нагрузки

| Река | <i>N</i> | Fe | Mn | Zn | Cu | Pb | Cd | Ni |
|-------------------------------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| р. Туманная* | 6 | <u>75.3</u> | <u>115</u> | <u>1.14</u> | <u>1.82</u> | <u>0.14</u> | <u>0.030</u> | <u>0.73</u> |
| | | 29–124 | 46–246 | 0.05–1.76 | 1.42–2.33 | 0.03–0.40 | 0.004–0.084 | 0.6–0.9 |
| “Фон”*** | 6 | <u>11.5</u> | <u>5.6</u> | <u>0.21</u> | <u>0.44</u> | <u>0.037</u> | <u>0.025</u> | <u>0.14</u> |
| | | 8.21 | 2.0–11.5 | 0.11–0.39 | 0.28–0.68 | 0.02–0.07 | 0.015–0.04 | 0.02–0.48 |
| р. Раздольная* | 12 | <u>23.7</u> | <u>14.9</u> | <u>0.36</u> | <u>1.27</u> | <u>0.02</u> | <u>0.012</u> | <u>0.8</u> |
| | | 3.7–48.5 | 8.2–26.8 | 0.08–0.90 | 0.76–1.44 | 0.01–0.07 | 0.003–0.03 | 0.6–0.9 |
| Реки бассейна р. Уссури*** | 20 | <u>59.6</u> | <u>19.7</u> | <u>0.22</u> | <u>1.05</u> | <u>0.03</u> | <u>0.005</u> | <u>0.61</u> |
| | | 5.4–242 | 2.1–80.5 | 0.02–0.83 | 0.67–1.42 | 0.01–0.07 | 0.002–0.009 | 0.37–1.5 |
| р. Вторая Речка | 4 | <u>41.0</u> | <u>27.3</u> | <u>3.6</u> | <u>2.2</u> | <u>0.019</u> | <u>1.13</u> | <u>2.23</u> |
| | | 2.3–146 | 0.3–88.1 | 0.6–10.1 | 0.4–3.8 | 0.01–0.03 | 0.03–3.17 | 0.3–4.97 |
| р. Лена [10] | | 36 | – | 0.35 | 0.60 | 0.083 | 0.005 | 0.27 |
| р. Делавар [12] | | – | – | 11.8 | 2.33 | 0.27 | 0.17 | 4.29 |

Примечание. *N* – число проб, числитель – среднее, знаменатель – пределы изменчивости, прочерк – отсутствие данных.

* Нижнее течение;

** Реки юго-западного Приморья;

*** Включая бассейн о. Ханка.

ми. Параллельно отбирали нефилтрованные пробы для выделения взвеси.

В лаборатории проводили выделение взвеси фильтрацией через предварительно взвешенные фильтры Nucleorog с размером пор 0.45 мкм. После определения количества взвеси, фильтры с взвесью разлагали смесью кислот HF-HClO₄ для дальнейшего анализа содержания металлов методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС). Растворенные металлы концентрировали экстрагированием в системе ДДТК-Na-CHCl₃ [9]. Степень извлечения растворенных ионных форм металлов этой методикой неоднократно проверялась экспериментально методом “введено–найде–но” и составляла 85–95%. Полученные CHCl₃ экстракты разлагали при нагревании и переводили в 2% HNO₃, в которой и определяли содержание металлов методом ААС на приборах Shimadzu 6800F (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni) в пламени, и Shimadzu 6800G методом беспламенной атомизации (Pb, Cd).

Правильность определения концентрации металлов во взвеси контролировали холостыми опытами и регулярным анализом стандартного образца BCSS-1, разлагавшегося, как и взвесь

(табл. 1). При определении концентрации Pb и Cd методом беспламенной атомизации проводили дополнительный контроль методом стандартных добавок, воспроизводимость которых была не хуже 80–85%. Кроме того, для проверки правильности определения концентрации растворенных форм металлов параллельные аликвоты части подкисленных фильтратов были проанализированы методом масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы (ICP-MS) на приборе Agilent. К сожалению, чувствительности применявшейся методики ICP-MS было недостаточно для надежного определения концентрации растворенных форм Pb, Cd, Fe, но сходимость результатов определения Mn, Zn, Cu, Ni методом ААС после концентрирования и методом ICP-MS была удовлетворительной (рис. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по концентрации растворенных металлов в речных водах Приморья в летне-осенний период с 2000 по 2004 гг., а также в некоторых других реках приведены в табл. 2. Очевидно, что, несмотря на высокую изменчивость данных, можно выде-

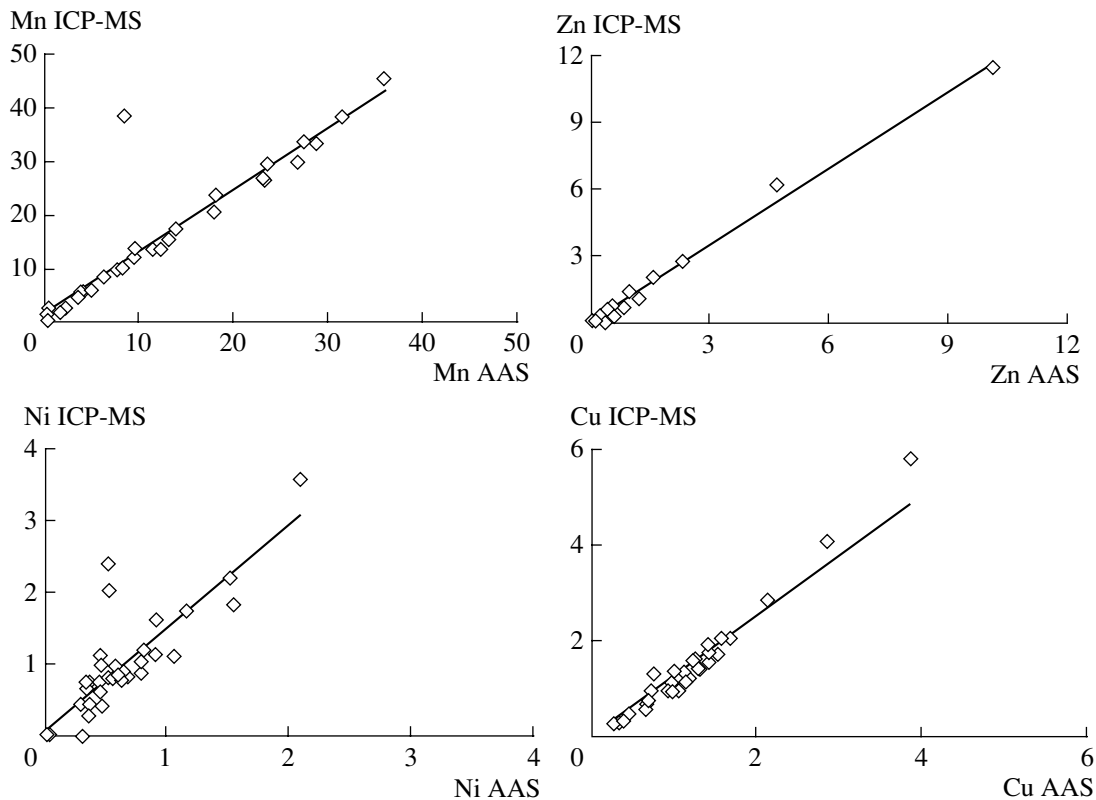


Рис. 2. Концентрация растворенных металлов (мкг/л) в речных водах Приморья, определенная методом ИСП-МС без предварительного концентрирования (ось ординат) и методом ААС с концентрированием (ось абсцисс).

лить уровень концентрации растворенных металлов характерный для малозагрязненных преимущественно горных рек юго-западного Приморья: 0.1–0.5 мкг/л Zn и Ni, 0.3–0.7 мкг/л Cu, 0.01–0.04 мкг/л Pb и Cd, 2–20 мкг/л Fe и Mn. В более крупных равнинных реках Уссури и Раздольная, дренирующих хозяйственно развитые районы, но без мощного и специфического индустриального пресса, уровень концентрации растворенных Zn, Pb, Cd за пределами прямого влияния антропогенных стоков меняется мало, хотя содержание Cu и Ni возрастает в 2 раза, а Fe и Mn – в 5–7 раз. Это соответствует данным, приводимым для таких рек, как Лена [10] или Миссисипи [11]. К подобным рекам можно отнести и нижнее течение р.Туманная, но здесь концентрация и Zn и Pb и Cu увеличивается в 2–5 раз, а среднее содержание Mn увеличено в 20 раз по сравнению с фоновыми реками и в 10 раз по сравнению с р.Уссури (табл. 2). Учитывая, что плотность населения на водосборе р.Туманной на территории КНР на порядок выше, чем в Приморском крае РФ, это возрастание концентрации растворенных металлов связано, вероятно, с общим увеличением антропогенной нагрузки.

Наиболее явная связь между гидрологическим режимом и химическими характеристиками наблюдается для ионов основного состава и суммарной

минерализации, которая пропорциональна легко и достоверно измеряемому показателю – проводимости (электропроводности) вод. При увеличении водности реки уменьшается минерализация вод и их электропроводность (рис. 3а). Минерализация вод р. Раздольной возрастает на участке наибольшего антропогенного воздействия г. Уссурийска. При этом, чем меньше общий расход воды в реке, тем ощутимее антропогенная нагрузка (рис. 3а).

Однозначной связи между концентрацией растворенных металлов и гидрологическим режимом в верховьях и в нижнем течении р. Раздольный, то есть на участке с относительно малой антропогенной нагрузкой, не наблюдается (рис. 3б, в, г, е). Однако в среднем течении реки степень влияния стоков г. Уссурийска (ст. R5) явно зависит от гидрологического режима: при малом расходе воды в реке антропогенное увеличение концентрации растворенных Zn и Mn в р. Раздольной гораздо существеннее (рис. 3б, в). Для растворенных Pb, Cu и Cd подобная связь отсутствует (рис. 3г, д, е), что указывает на незначительные масштабы поставки растворенных форм этих металлов со стоками г. Уссурийска. Однако, для растворенных Cd и, особенно, Pb наблюдается увеличение концентрации в верховьях реки, особенно заметное при малом расходе воды (рис. 3д). При отсутствии известных нам источ-

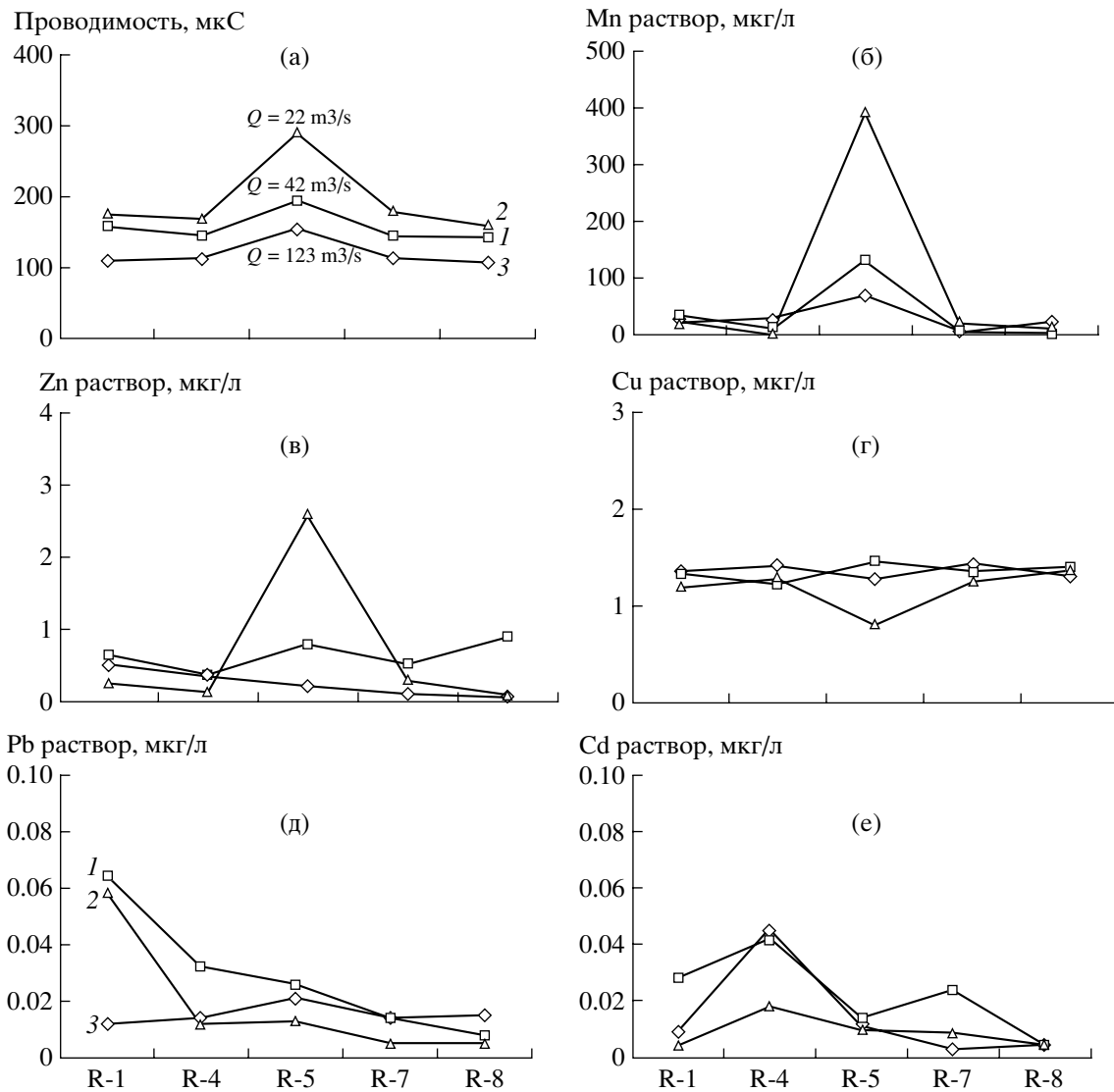


Рис. 3. Изменение проводимости (а) и концентрации растворенных металлов (б–е) в р. Раздольной от верховьев (ст. R-1) до нижнего течения (ст. R-8) при различных гидрологических режимах: 1 – июнь 2003 г., расход $Q = 42 \text{ м}^3/\text{с}$; 2 – сентябрь 2003 г., расход $Q = 22 \text{ м}^3/\text{с}$; 3 – июль 2004 г., расход $Q = 123 \text{ м}^3/\text{с}$. Станция R-5 расположена вблизи выпуска сточных вод г. Уссурийска.

ников загрязнения выше г. Уссурийска, можно предположить поступление дополнительного количества растворенного Pb с территории КНР. Дополнительное поступление Cd обусловлено, вероятно, источниками на территории РФ, так как максимум концентрации наблюдается на удалении от границы (рис. 3е).

Уровень концентрации растворенных металлов в водотоках, принимающих промышленные стоки, определяется их специализацией. Для р. Вторая Речка в г. Владивостоке, куда поступают стоки машиностроительных заводов, имеющие гальванические участки, наблюдается увеличение концентрации растворенного Cd в 100 раз, Zn и Ni – в 10–15 раз, Cu – лишь в 2 раза, а концентрация растворенных

Fe, Mn, Pb не отличаются значимо от уровня р. Раздольной или Уссури. При этом концентрация растворенных металлов в верховьях водотока практически не отличалась от фоновой (табл. 2, рис. 4а). В нижнем течении р. Вторая Речка принимает коммунально-бытовые стоки, несколько снижающие аномалии растворенных Cd, Cu и Ni, но концентрация Fe, Mn и Zn в растворе продолжает возрастать (рис. 4а). Загрязнение р. Вторая Речка растворенными металлами приближается к уровню, наблюдаемому в одной из наиболее загрязненных рек США – р. Делавар [12], а по Cd – превышает его. Другим примером реки в Приморском крае подверженной специфической антропогенной нагрузке, является р. Рудная, дренирующая район развитой горно-рудной индустрии. Вследствие этого, концен-

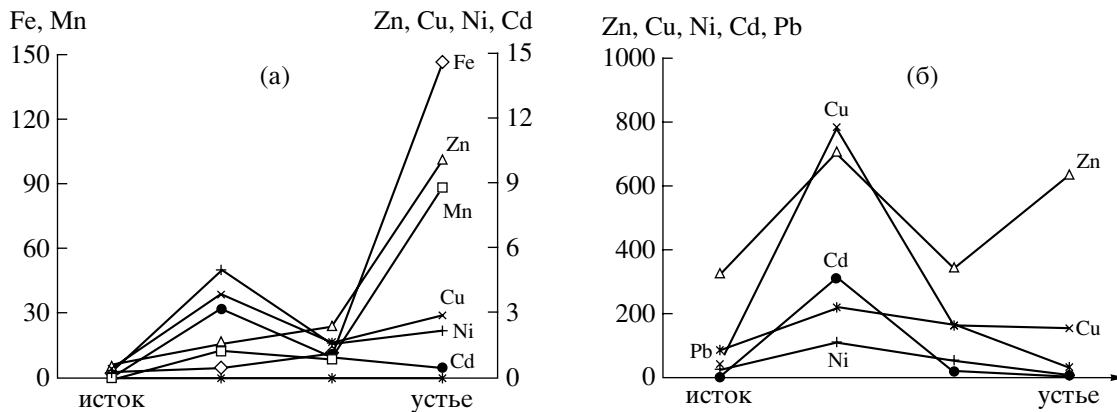


Рис. 4. Изменение концентрации растворенных металлов, мкг/л (а) и концентрации металлов во взвеси, мкг/г (б) в р. Вторая Речка (г. Владивосток) от истоков к устью, октябрь 2004 г.

трация растворенного Zn повышена до 1000 раз, Pb, Cd, Mn – в 10 раз, Cu – в 2–3 раза [5, 13].

Особенностью миграции металлов в речных водах является большая роль взвешенных форм, то есть, значительная часть металлов мигрирует в составе взвеси, а не в растворе. Характеристика роли и поведения взвешенных форм металлов возможна на основе данных по количеству металлов во взвеси, содержащейся в единице объема воды (мкг/л), либо на основе данных по концентрации металлов на единицу массы взвеси (мкг/г).

В табл. 3 приведены уровни содержания взвешенных форм металлов в основных реках Приморья: р. Раздольной, р. Уссури и р. Туманной, а также в малозагрязненных реках юго-западного Приморья при средневзвешенной концентрации взвеси, а на рис. 5 – соотношение растворенных и взвешенных форм в балансе металлов. Очевидно, что несмотря на высокую изменчивость содержания взвешенных форм металлов, для большинства металлов характерно преобладание взвешенных форм в общем потоке металлов, переносимых реками. Лишь для незагрязненных рек с малой мутностью (менее 5–10 мг/л) наблюдается преобладание растворенных форм для Cd, Cu, одинаковая роль раствора и взвеси для Mn и Zn, и доминирование взвешенных форм Pb и Fe (рис. 5).

В случае большего содержания взвеси для более равнинных рек или при паводках преобладание взвешенных форм в миграции металлов становится очевидным (рис. 5). Практически во всех реках металлы образуют один ряд по увеличению роли взвешенных форм в миграции: $Cd < Cu < Mn < Zn < Pb < Fe$, независимо от содержания взвеси.

В отличие от содержания взвешенных форм металлов, рассчитываемых на единицу объема (мкг/л), и поэтому пропорциональных количеству взвеси в воде (мутности), удельная концентрация металлов во взвеси, рассчитываемая на единицу массы взвеси (мкг/г), меньше зависит от гидрологического режима в период опробования и более явно характеризует антропогенную нагрузку и/или геохимическую специализацию водосбора. В табл. 4 приведены средние и пределы изменчивости концентрации металлов во взвеси рек Приморья. За исключением аномальной р. Вторая Речка, средняя концентрация металлов в речной взвеси различается не сильно, хотя во взвеси р. Туманной концентрация Pb и Cu все же в 1.5–2 раза выше, чем в остальных реках. Наряду с этим, микроэлементный состав речной взвеси достаточно изменчив. Главным природным фактором, влияющим на концентрацию металлов во взвеси, является ее гранулометрический

Таблица 3. Концентрация взвешенных форм металлов (мкг/л) в некоторых реках Приморья при среднем уровне содержания взвеси (мг/л)

| Река | Взвесь | Fe | Mn | Zn | Cu | Pb | Cd |
|-------------|--------|------|------|------|------|------|-------|
| Туманная* | 124 | 7576 | 494 | 17.6 | 6.90 | 8.08 | 0.056 |
| Раздольная* | 73 | 3464 | 121 | 7.6 | 2.0 | 2.14 | 0.018 |
| Уссури | 27 | 1542 | 51.2 | 3.55 | 0.73 | 1.06 | 0.017 |
| “Фон”** | 9.6 | 454 | 12.8 | 1.43 | 0.33 | 0.24 | 0.007 |

* Нижнее течение;

** “Фон” – реки юго-западного Приморья.

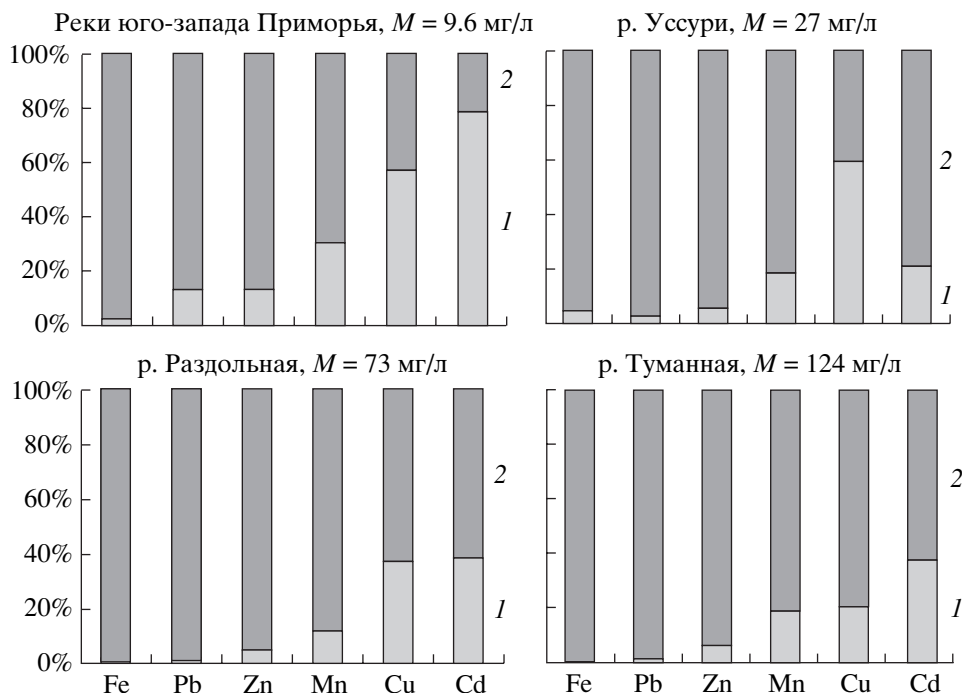


Рис. 5. Соотношение растворенных (1) и взвешенных (2) форм миграции металлов в типичных реках Приморья при среднем уровне содержания взвеси, M, мг/л.

состав, который в свою очередь, контролируется содержанием взвешенного материала: при паводках взвесь грубее, а в межень – тоньше. Соответственно, в отсутствие сильного антропогенного

влияния концентрации металлов по взвеси при малой мутности должна быть выше, а при паводках – ниже. Для рек Приморья эта тенденция уже отмечалась [5]. Наши данные подтверждают это.

Таблица 4. Уровень концентрации металлов во взвеси рек Приморья и некоторых других рек с различным уровнем антропогенной нагрузки

| Река | N | Fe | Mn | Zn | Cu | Pb | Cd | Ni |
|----------------------------|-----|--------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|--------------------|
| Туманная* | 6 | $\frac{6.12}{4.32-7.72}$ | $\frac{3992}{947-10014}$ | $\frac{142}{122-162}$ | $\frac{56}{33-100}$ | $\frac{65}{33-128}$ | $\frac{0.45}{0.04-0.77}$ | $\frac{37}{23-48}$ |
| “Фон”*** | 6 | $\frac{4.73}{3.60-6.44}$ | $\frac{1335}{816-1719}$ | $\frac{149}{118-176}$ | $\frac{34}{26-39}$ | $\frac{25}{12-48}$ | $\frac{0.71}{0.53-0.97}$ | $\frac{36}{22-62}$ |
| Раздольная* | 12 | $\frac{5.38}{3.5-7.63}$ | $\frac{1529}{717-3605}$ | $\frac{116}{65-164}$ | $\frac{32}{23-42}$ | $\frac{42}{21-98}$ | $\frac{0.35}{0.08-0.91}$ | $\frac{54}{34-77}$ |
| Реки бассейна р. Уссури*** | 20 | $\frac{5.78}{3.55-8.93}$ | $\frac{1866}{1027-4511}$ | $\frac{128}{87-191}$ | $\frac{26}{18-34}$ | $\frac{41}{26-67}$ | $\frac{0.56}{0.19-0.87}$ | $\frac{43}{27-49}$ |
| р. Вторая Речка | 4 | $\frac{4.27}{1.05-6.77}$ | $\frac{1921}{271-2522}$ | $\frac{504}{342-709}$ | $\frac{287}{45-784}$ | $\frac{125}{31-220}$ | $\frac{84.8}{2.41-312}$ | $\frac{48}{8-109}$ |
| р. Миссисипи [11] | | 4.5–5.5 | 1620 | 130 | 38 | 33 | 0.41–0.9 | 45 |
| р. Лена [14] | 5.5 | 5.5 | 1243 | 180–217 | 26–39 | 31–37 | 0.14–1.42 | 24–37 |
| р. Шельда [17] | | – | – | 540–1133 | 125–192 | 125–132 | 6.3–12.7 | 33–67 |

* Только нижнее течение;

** Взвесь рек юго-западного Приморья;

*** Включая бассейн о. Ханка. N – число проб, числитель – среднее, знаменатель – диапазон концентраций, Fe – в %, остальные металлы – в мкг/г.

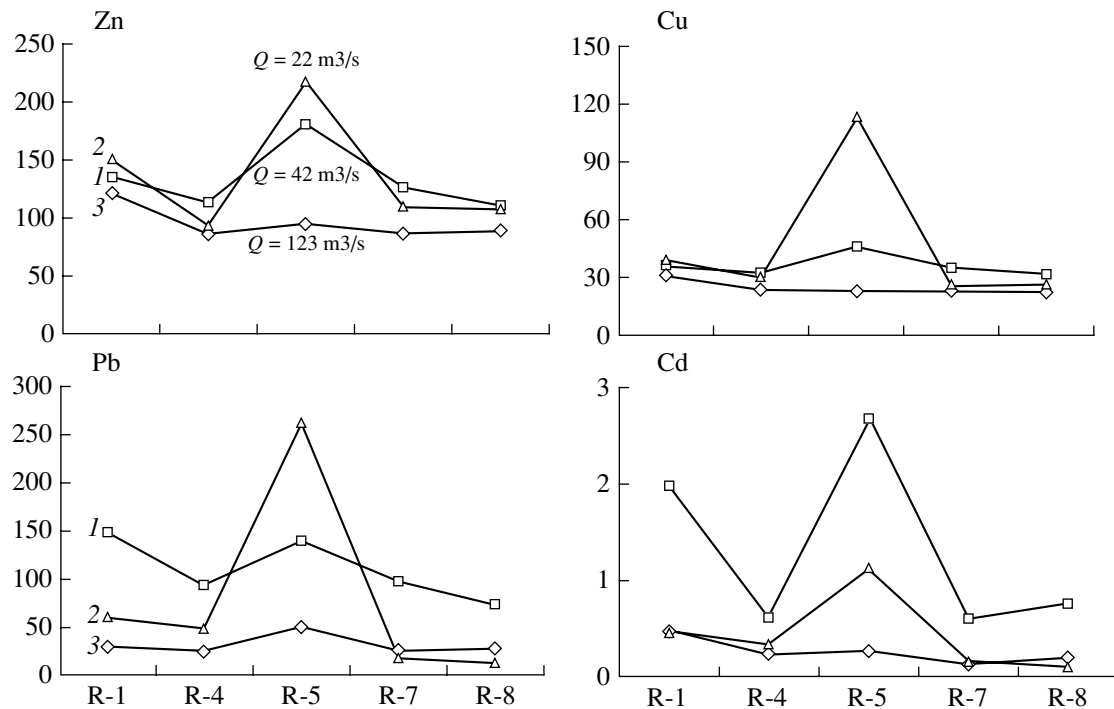


Рис. 6. Изменение концентрации (мкг/г) халькофильных металлов во взвеси р. Раздольной от верховьев (ст. R-1) до нижнего течения (ст. R-8) при различных гидрологических режимах (условные обозначения см. рис. 3).

Анализ изменчивости концентрации металлов во взвеси р. Раздольной и других рек Приморья показывает (табл. 4), что природные вариации гранулометрического состава взвеси и особенности дренируемого водосбора могут сопровождаться изменением концентрации Zn – от 80 до 140 мкг/г, Cr – от 18 до 42 мкг/г, Pb – от 15 до 98 мкг/г, Cd – от 0.08 до 0.87 мкг/г, Ni – от 34 до 77 мкг/г, при содержании Fe и Mn во взвеси от 2.77 до 8.93% и от 320 до 5700 мкг/г, соответственно. При этом средние концентрации металлов во взвеси рек Раздольная и Уссури достаточно близки данным по взвеси низовьев рек Лена или Миссисипи [11, 14]. Концентрация металлов больше вышеуказанной, однозначно свидетельствует о дополнительном антропогенном поступлении металлов в реку.

Концентрация металлов во взвеси на участках рек, находящейся под умеренной антропогенной нагрузкой (например, р. Раздольная около г. Уссурийска), повышается (рис. 6). Степень техногенного влияния таких “точечных” источников зависит от гидрологического режима: при повышении расхода воды в реке, концентрация металлов во взвеси ниже антропогенных стоков существенно уменьшается (рис. 6) за счет разбавления загрязненным природным материалом. Как уже отмечалось ранее [15], в верховьях р. Раздольной, особенно при низких расходах воды, наблюдается увеличение концентрации Zn, Pb и Cd во взвеси (рис. 6), отражающее, вероятно антропогенное

воздействие на водосбор в пределах КНР. Концентрация Pb достигает при этом 150 мкг/г, а Cd – 2 мкг/г, что превышает уровень природной изменчивости микроэлементного состава взвеси в регионе. Для Cd и Pb антропогенная природа этого повышения подтверждается возрастанием содержания растворенных форм (рис. 3д, е).

Значительное снижение концентрации металлов во взвеси и в растворе в нижнем течении р. Раздольная (рис. 3, 6) указывает на достаточную емкость самоочистки реки.

Микроэлементный состав взвеси водотоков находящихся под влиянием промышленных стоков (р. Рудная и р. Вторая Речка), определяется промышленной специализацией. В случае р. Рудной, дренирующей водосбор в средней части Сихотэ-Алиня с развитой горно-рудной промышленностью, промышленные стоки ведут к увеличению концентрации в речной взвеси Zn, Pb, Cd на полтора-два порядка выше фона [13, 16]. Для р. Вторая Речка, дренирующей один из районов г. Владивостока – это машиностроение с гальваническим производством в среднем течении, а также коммунальные стоки вблизи устья. Соответственно, при фоновой концентрации металлов во взвеси верховьев водотока, концентрация Pb, Ni, Zn во взвеси среднего течения увеличивается в 5–7 раз, Cu – в 20 раз, а Cd – в 1000 раз. К устью Второй Речки концентрация металлов во взвеси снижается по Ni и Pb до фоновой, но продолжает оставаться повы-

шенной в 5 раз по Cu и Zn, и на порядок по Cd (рис. 4б). Уровень загрязнения взвеси р. Вторая Речка соответствует, а по Cd превышает концентрацию металлов во взвеси одной из наиболее загрязненных рек Европы – р. Шельды [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Корректное определение фоновой концентрации металлов в речных водах имеет решающее значение для правильной оценки антропогенной нагрузки на водотоки. Минимальные фоновые уровни растворенных металлов, наблюдаются в реках Приморья, дренирующих зеленные гористые малонаселенные водосборы, и составляют 0.1–0.5 мкг/л Zn и Ni, 0.3–0.7 мкг/л Cu, 0.01–0.04 мкг/л Pb и Cd, 2–20 мкг/л Fe и Mn. Равнинные реки с большим уровнем общей антропогенной нагрузки, но без значительного специфического загрязнения (р. Раздольная и р. Уссури), содержат в 2 раза больше растворенных Cu и Ni, и в 5–7 раз больше растворенных Fe и Mn. При увеличении антропогенной нагрузки возрастание может достигать 2–5 раз относительно фона по растворенным Zn, Pb и Cu, и 20 раз по растворенному Mn (р. Туманная). В водотоках, находящихся под влиянием промышленных стоков, обогащение растворенными формами металлов зависит от специализации стоков и может достигать 2–3 порядков.

Влияние гидрологического режима на концентрацию растворенных металлов в речных водах Приморья, изученное на примере р. Раздольной, однозначно сказывается на участках ощутимой антропогенной нагрузки. В среднем течении на участке влияния стоков г. Уссурийска, увеличение расхода воды ведет к разбавлению антропогенной составляющей и к уменьшению контрастности антропогенной аномалии по растворенным Zn и Mn. Влияние стоков на концентрацию растворенных металлов сильно ослабевает уже в 5 км ниже по течению. Тем не менее только в 40 км вниз по течению, концентрация Zn и Mn уменьшается до уровня, наблюдаемого выше г. Уссурийска. В верхнем течении р. Раздольной дополнительное поступление растворенного Pb с территории КНР также наиболее ощутимо при низком расходе воды и достаточно быстро нивелируется.

Уровень концентрации металлов во взвеси рек Приморья, не подтвержденных специфической промышленной антропогенной нагрузке, близок среднемировым данным. Наблюдаемые природные вариации обусловлены, прежде всего, изменением гранулометрического состава, и составляют 80–140 мкг/г Zn, 18–42 мкг/г Cu, 15–98 мкг/г Pb, 34–77 мкг/г Ni, 0.08–0.87 мкг/г Cd при содержании Fe и Mn во взвеси от 2.77 до 8.93% и от 320 до 5700 мкг/г, соответственно. Концентрация металлов больше вышеуказанной, свидетельствует о дополнительном антропогенном поступлении металлов в реку.

При неспецифической антропогенной нагрузке (преимущественно бытовые стоки) наблюдается возрастание концентрации во взвеси Zn, Cu, Pb, Cd, Ni в 1.5–3 раза относительно максимальной природной. При этом степень возрастания зависит от гидрологического режима: максимальна в межень и минимальна при повышенном расходе воды. Независимо от гидрологического режима антропогенное влияние на микроэлементный состав взвеси р. Раздольной нивелируется на протяжении 5–10 км.

Влияние промышленных стоков на концентрацию металлов в речной взвеси зависит от специализации стоков. Наблюдаемое увеличение концентрации во взвеси водотоков, принимающих стоки гальванического производства достигает 5–20 раз по Pb, Ni, Zn, Cu и 3 порядков по Cd. Влияние горно-рудной промышленности сопровождается увеличением концентрации Pb, Zn, Cd на 1–2 порядка.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта “Проект АПН 2004-18-НМУ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. СПб.: Крисмас+, 1998. 851 с.
2. Папина Т.С. Отбор проб как важная составляющая экоаналитического контроля речных экосистем // Экологическая химия. 2004. № 4. С. 229–235.
3. Benoit G., Hunter K.S. and Rozan T.F. Sources of trace metal contamination artifacts during collection, handling, and analysis of freshwaters // Anal. Chem. 1997. V. 69. P. 1006–1011.
4. Wagner G. Basic approaches and methods for quality assurance and quality control in sample collection and storage for environmental monitoring // Sci. Total Environ. 1995. V. 176. P. 63–71.
5. Чудаева В.А. Миграция химических элементов в водах Дальнего Востока. Владивосток. Дальнаука, 2002. 392 с.
6. Шулькин В.М. Металлы в экосистемах морских мелководий. Владивосток. Дальнаука, 2004. 276 с.
7. Niel C., Robson A.J. A summary of river water quality data collected within the Land-Ocean Interaction Study: core data for eastern UK rivers draining to the North Sea // Science Total Environment. 2000. V. 251/252. P. 585–665.
8. Многолетние данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши. Т.1, вып.21. Бассейн р. Уссури и рек Японского моря. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 387 с.
9. Chelation / Solvent Extraction System for the determination of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn in natural waters. Applied Geochemistry Research Group. Technical Communication. L. Imperial College of Science and Technology. 1975. V. 62. P. 1–24.
10. Martin J.M., Guan D.M., Elbaz-Poulichet F. et al. Preliminary assessment of the distribution of some trace elements (As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn) in a pristine

- aquatic environment: the Lena River estuary (Russia) // *Mar. Chem.* 1993. V. 43(1–4). P. 185–200.
11. *Shiller A.M.* Dissolved trace elements in the Mississippi river: Seasonal, interannual, and decadal variability // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 4321–4330.
 12. *Church T.M. and Scudlark J.R.* Trace metals in estuaries: A Delaware Bay synthesis. В кн. *Metals in Surface Waters*. Eds. H.E. Allen, W.A. Garrison and G.W. Luther, III. N.Y.: Ann Arbor Press. 1997. P. 1–21.
 13. *Шулькин В.М., Богданова Н.Н.* Поведение Zn, Cd, Pb, Cu при взаимодействии речной взвеси с морской водой // *Геохимия.* 2004. № 8. С. 874–883.
 14. *Nolting R.F., Van Dalen M., Helder W.* Distribution of trace and major elements in sediment and pore waters of the Lena Delta and Laptev Sea // *Mar. Chem.* 1996. V. 53. P. 285–299.
 15. *Шулькин В.М., Богданова Н.Н., Русских А.А.* Растворенные и взвешенные формы металлов в реках юга Приморского края и их использование для оценки антропогенной нагрузки на водотоки. Труды Международной конференции *Фундаментальные проблемы современной гидрогеохимии*. Томск: Изд. НТЛ, 2004. С. 115–119.
 16. *Игнатова В.Ф., Чудаева В.А.* Твердый сток рек и осадки шельфа Японского моря. Владивосток: Изд. ДВНЦ АН СССР, 1983. 154 с.
 17. *Raucot H., Wollast R.* Transport and transformation of trace metals in the Scheldt estuary // *Mar. Chem.* 1997. V. 58. P. 229–244.