

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ И ВЗВЕСЕЙ РЕК ПРИМОРЬЯ
(ДАЛЬНИЙ ВОСТОК РОССИИ)

В.А. Чудаева¹, О.В. Чудаев²

¹Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, ул. Радио 7, г. Владивосток, 699941,
e-mail: valchud@hotmail.com

²Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр. 100-лет Владивостоку 159, г. Владивосток,
690022

Поступила в редакцию 14 января 2010 г.

Обобщены многолетние авторские данные по химическому, прежде всего микроэлементному, составу воды и взвесей рек Приморья. Найдены черты сходства и различий с многочисленными мировыми данными. Регионально установлено уменьшение к западу растворенного Si и увеличение Al, Rb, Sr, Ba и ряда других элементов. Найдена значительная роль коллоидной фазы (0.1–0.45 мкм) в миграции растворенных Al, Fe, Mn, Cr, а соотношение элементов в этой фазе более сходно с распределением во взвешенном веществе, чем в растворе. В реках с заметным загрязнением концентрации элементов в растворе и взвеси существенно возрастают в зависимости от специфики сбросов.

Ключевые слова: химический состав, микроэлементы, речной сток, формы миграции, взвеси, Приморье, Дальний Восток.

Как известно, продукты механической и химической эрозии суши, выносимые речным стоком, являются основой формирования осадочных отложений конечного водоема стока. В значительной степени они зависят от петрографического состава пород, климатических факторов, расчлененности рельефа, антропогенного влияния. Поэтому, несмотря на специфическую миграционную способность отдельных элементов, их концентрации могут варьировать в значительных пределах, в том числе и в Приморье.

В геологическом строении Приморья участвуют разнообразныe породы (рис. 1). С запада на восток Приморья условно можно выделить четыре области, различающиеся преобладанием тех или иных пород. Западное Приморье представлено терригенными осадочными породами, мраморами, кристаллическими протерозойскими сланцами, гнейсами и гранитами. При приближении к Центральному Приморью возрастает роль вулканических пород. Центральное Приморье характеризуется развитием вулканогенно-осадочных пород. Среди вулкаников преобладают основные разновидности. Восточное Приморье слагает Восточно-Сихотэ-Алинский вулканический пояс, состоящий преимущественно из меловых риолитов, андезитов и их туфов. Южное Приморье характеризуется развитием платобазальтов, терригенных осадочных пород, на западе встречаются мета-

морфические породы и граниты, представляющие, скорее всего, осколки Ханкайского массива.

В гидрологическом отношении Приморье разделено горным массивом Сихотэ-Алинь на две части: восточная часть принадлежит водосбору Японского моря, реки здесь в основном небольшие; западная часть – это водосбор р. Уссури, крупного правого притока р. Амур, а территориально это наибольшая часть территории Приморья. К бассейну р. Уссури относится и одно из наиболее крупных озер Дальнего Востока – оз. Ханка, пограничное с Китаем (площадь зеркала >4000 км²; площадь водосбора около 17 тыс. км²), которое в основном находится в пределах российской (Приморской) территории, а вытекающая из озера р. Сунгач впадает в р. Уссури.

Изучение химического состава поверхностных вод Приморья проводилось на протяжении продолжительного периода Приморским отделением Гидрометслужбы [16 и др.], прежде всего основных ионов и биогенов, значительно слабее – микроэлементов. Дополнительные данные по тяжелым металлам опубликованы и рядом других исследователей, в том числе авторами [2, 22–30, 32–34]. Приморье является в целом относительно чистым регионом. Однако ряд водотоков, в основном в южной, наиболее заселенной части, несет достаточно большую разноплановую антропогенную нагрузку.

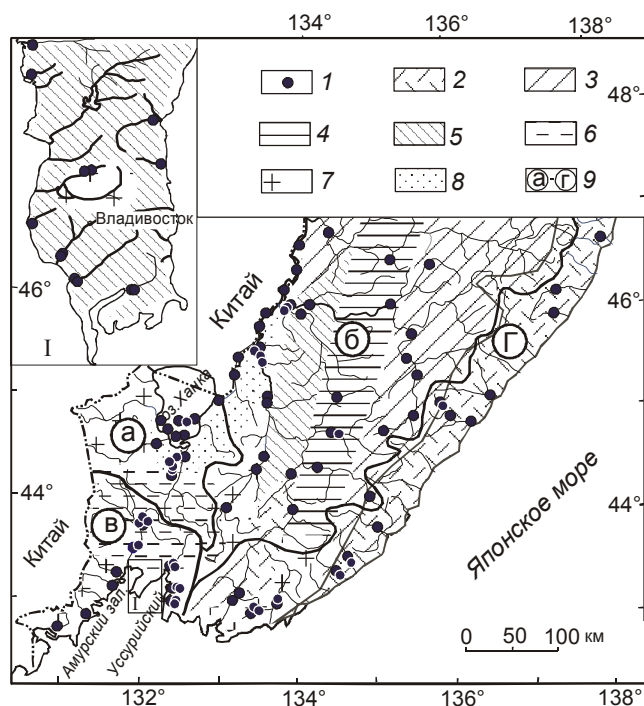


Рис. 1. Упрощенная геологическая карта с точками опробования.

1 – точки отбора водных проб, 2 – вулканические породы (K_2), 3 – вулканические и осадочные породы (K_1), 4 – базальты и осадочные породы (J), 5 – вулканические породы (P), 6 – платобазальты и осадочные породы (песчаники (N)), 7 – граниты, гранодиориты, 8 – осадочные породы (N-Q), 9 – основные водосборы: а – оз. Ханка, б – р. Уссури (без оз. Ханка), в – Амурского и Уссурийского заливов, г – Восточного Сихотэ-Алиня.

Цель данной работы – установить уровни и вариации содержаний элементов, прежде всего микроэлементов, в реках Приморья и их региональные особенности на основании многочисленных авторских данных как по относительно чистым рекам, так и водотокам высокого загрязнения, а также сопоставить их с существующими мировыми значениями.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе приводятся обобщенные авторские сведения, главным образом, по микроэлементному составу поверхностных вод на территории Приморского края, полученные за последние 15 лет с использованием наиболее современных аналитических методов. Места отбора показаны на рис. 1.

В общей сложности отобрано более 150 проб, хотя не во всех пробах был определен полный набор элементов. В процессе отбора, непосредственно на месте, проводилась их фильтрация на мембранных фильтрах с размером пор 0.45 мкм. Таким образом проводилось разделение форм на взвешенную (>

45 мкм) и растворенную (< 0.45 мкм). Кроме того, для 3 проб разных рек на месте отбора проведено их последовательное перефильтровывание на фильтрах 0.1 мкм для установления доли “растворенной” формы, находящейся в виде коллоидного и тонкодисперсного вещества размером 0.1–0.45 мкм. На месте отбора проб определялись также наиболее изменчивые параметры (t, pH, Eh, электропроводность с помощью портативных приборов, а также проводилось титрование HCO_3^-).

Во всех пробах исследовался общий химический состав. Основные ионы определялись в лабораториях ТИГ и ДВГИ ДВО РАН: анионы – колориметрически (КФК-2МП) и ионной хроматографией (LC-10Avp); катионы – атомной абсорбцией (Hitachi-180/70 и A601), с контролем атомно-эмиссионной спектрометрией (Plasmaquant-110) и ионной хроматографией. Фильтры со взвесью перед определением разлагались сильными кислотами.

Определение микроэлементов проводилось масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в Токийском университете на приборе фирмы “Hewlett Packard-4500” в трех параллелях. Дополнительные исследования аналогичным методом выполнены в ДВГИ ДВО РАН на приборе Agilent 7500C.

Кроме того, привлечены полученные ранее данные силикатного анализа проб взвесей и влекомых наносов рек водосбора Японского моря [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общая характеристика вод

Для рек Приморья, не испытывающих заметного антропогенного влияния, минерализация поверхностных вод в целом невелика и составляет первые десятки мг/л, что отражает широкое распространение кристаллических пород на водосборе и, соответственно, невысокую интенсивность химической денудации. Возрастание минерализации отмечается в бассейне оз. Ханка, где имеет место значительная распаханность территории водосбора и некоторое промышленное загрязнение, а также в городских водотоках, в частности, в пределах г. Владивостока и его пригородной зоны, г. Уссурийска, а также в р. Рудной, испытывающей наиболее заметное промышленное горнорудное воздействие. Минерализация возрастала в периоды наиболее низкого уровня, что прослеживается и по результатам длительного мониторинга Гидрометслужбы [16] и другими авторами [29, 30].

Величина pH вод изменялась в основном между 6.5 и 7.5. Из 48 замеренных значений Eh среднее значение было около 200 мв с минимальными (до 36 мв) значениями в сильно загрязненных водотоках. Сред-

нее количество растворенного кислорода составляло 9 мг/л, а средняя электропроводность – 99 мкС/см. Мутность воды в периоды опробования (когда она замерялась) составляла от единиц до десятков мг/л. Однако в периоды больших паводков, особенно тайфунов, она может достигать и сотен мг/л [16].

Среди основных катионов в %-экв форме преобладает кальций или смешанный состав катионов – Ca+Mg+Na (на диаграмме рис. 2 натрий и калий даются совместно, однако содержание $K \ll Na$). Это характерно как для водосбора р. Усури (рис. 2а), так и для водосбора Японского моря (рис. 2б). В водотоках, испытывающих заметное загрязнение, нередко отмечается заметное смещение в область натрия.

В анионном составе подавляющую роль играет гидрокарбонат-ион (рис. 2). Некоторый сдвиг в область сульфат-иона (рис. 2а) обусловлен, в частности, поступлением сульфатных вод в р. Абрамовку (бассейн оз. Ханка) с Павловского угольного разреза. Это, однако, не оказывает заметного воздействия на соотношение анионов непосредственно в оз. Ханка. В водотоках с повышенным загрязнением соотношение анионов нередко смещается в сторону заметного повышения роли SO_4^{2-} , Cl^- (в %-экв. выражении).

Породообразующие элементы (Ca, Mg, Na, K, Al, Si, Fe, Mn)

Указанные выше *главные элементы* состава поверхностных вод, определяющие в основном минерализацию вод (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), являются и основными компонентами твердого вещества. В растворе их соотношение по средним значениям в реках Приморья невысокого загрязнения выглядит как (мг/л) Ca^{2+} (8.5) > Na^+ (5.5) > Mg^{2+} (2.5) > K^+ (1.6) с заметным, порой существенным возрастанием в реках повышенного и высокого загрязнения. При этом роль фракции 0.45–0.1 мкм для растворенного Ca^{2+} , в меньшей мере K^+ и Mg^{2+} , возрастает, главным образом, в условиях повышенного количества органического вещества, что отмечено и в [52], в то время как для Na^+ практически не меняется. Во взвешенном веществе соотношение концентраций элементов несколько отличается. Полученные ранее ([27] и др), дополненные и пересчитанные на элементный состав результаты силикатного анализа твердого вещества рек Япономорского водосбора (табл. 1) показали, что во взвесах в соотношении средних концентраций (вес. %) имеет место увеличение роли калия: Ca (1.2), K (1.1) > Na (0.9), Mg (0.8) – благодаря его связыванию глинистыми минералами и растительными остатками. Это в основном близко к литературным данным [21]. Пониженную в целом концентрацию Ca можно связать с более существенной ролью кислых эффузивных пород водосборов рек,

прежде всего в пределах Восточного Сихотэ-Алиня. Пониженные (иногда ниже $K_{взв}$) концентрации $Ca_{взв}$ отмечаются и в других регионах [37].

Растворенный *алюминий*, аналогично другим регионам [32, 51–53, 62, 63], найден в концентрациях, в основном, единиц и десятков мкг/л, хотя встречаются и значения, выходящие за эти пределы (табл. 2). Несколько повышенные значения отмечены в бассейне оз. Ханка (водосбор р. Усури) и в городских водотоках. В работе [53] показано, что при высоких содержаниях алюминия он в подавляющем количестве связан с гидроксидами железа (фракция < 5 мкм), а его замеренные растворенные концентрации зависят от размеров пор фильтров. В нашем случае около половины $Al_{раств}$ (на основании трех проб) находилось во фракции 0.45–0.1 мкм, т.е. представлена в условно растворенной форме (фильтрат < 0.45 мкм) тонкой предколлоидной или коллоидной, по [53], фракцией. Это позволяет судить о том, что растворенный алюминий имеет в целом более низкие содержания, зависящие в разных случаях и от количества взвешенных веществ, и от их гранулометрического распределения, а также, безусловно, от состава пород водосборной площади, степени выветрелости алюмосиликатных минералов.

Во взвешенном веществе алюминий – один из главных (после кремния) породообразующих компонентов (табл. 1). В окисной форме по результатам силикатного анализа он составляет 16–19 % (табл. 1), во взвесах выше, чем во влекомых наносах. Его содержания во взвеси, полученные более точными методами, составляли 51–103 мг/г (табл. 3), а среднее значение при этом составило 76.7 мг/г, близкое к содержанию в земной коре и прежде всего ее верхней части [4, 8]. Максимальные значения – в бассейне р. Усури (на водосборе оз. Ханка), вероятно потому, что здесь более тонкие взвеси, содержащие больше глинистого, илистого материала (наиболее крупный водоток имеет соответствующее название – р. Илестая). В городских реках разброс величин содержания $Al_{взв}$, аналогично растворенным концентрациям, наибольший, в то время как в р. Рудной, где отмечается устойчивое влияние горнопромышленного техногенеза, два замера в разные годы показывают достаточно близкие значения (57–68 мг/г).

Содержания растворенного *кремния* в основном составляли 3–5 мг/л, что несколько выше, чем в северных реках России [7], и отчасти выше, чем в сибирских и карельских реках [41–43, 53], возможно благодаря температурному фактору химической денудации. Вместе с тем, полученные концентрации $Si_{раств}$ близки к глобальному стоку (цитируется по [5, 7]). Многолетние значения $Si_{раств}$ (или в форме SiO_2),

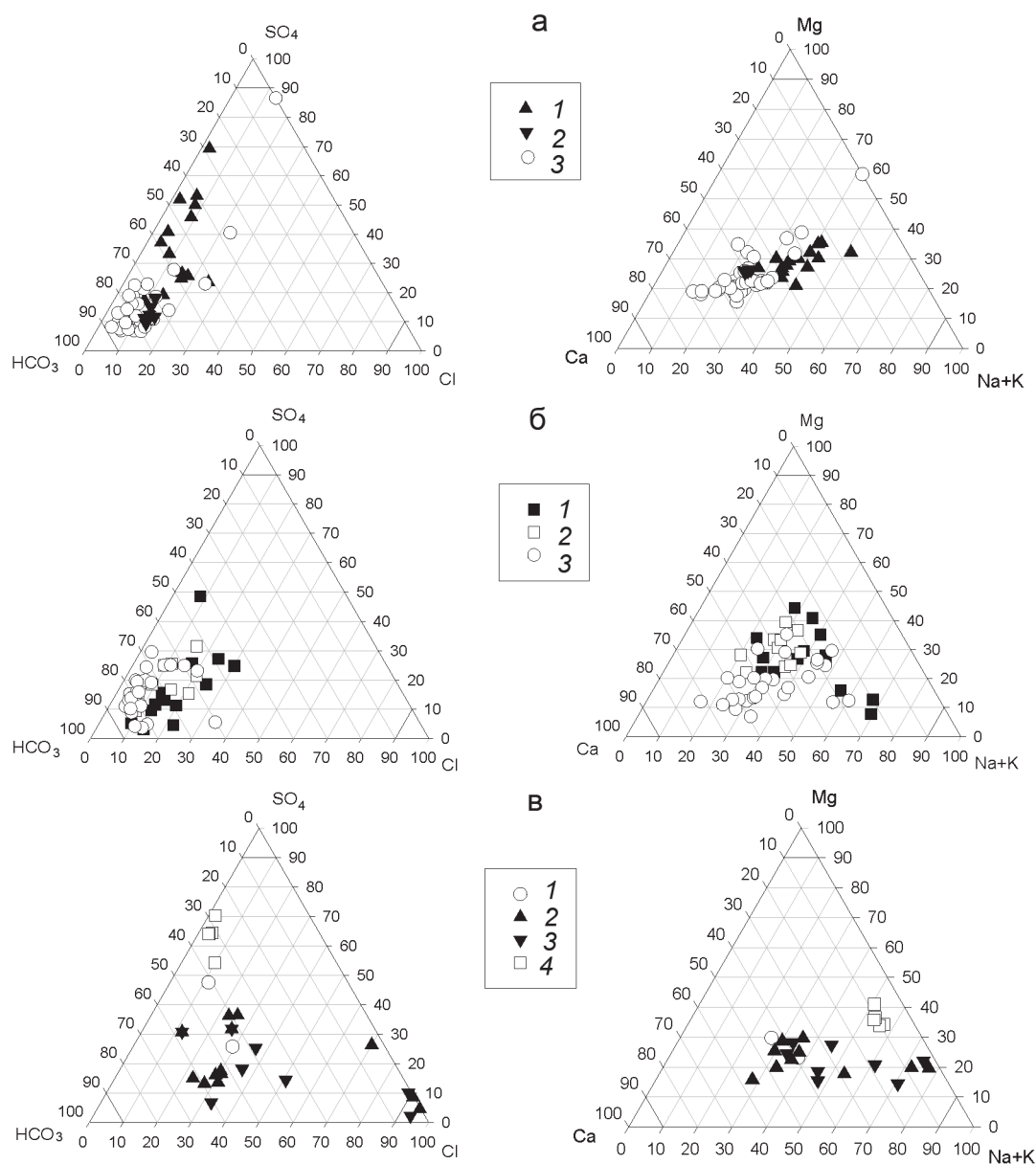


Рис. 2. Соотношение основных ионов в поверхностных водах Приморья, %-экв.

а: 1 – бассейн оз. Ханка, 2 – оз. Ханка, 3 – бассейн р. Усури; б: 1 – реки Амурского залива, 2 – реки Уссурийского залива, 3 – реки Восточного Сихотэ-Алиня; в: 1 – водоток в р-не пос. Малые Лучки, 2 – городские водотоки, 3 – пригород Владивостока; 4 – р. Рудная.

по данным Приморской Гидрометслужбы, в основном находятся в тех же пределах, хотя в отдельных случаях отмечаются значительно более высокие величины. Повышенные до >9 мг/л значения $Si_{\text{раств}}$ для приморских рек приводятся и в [29, 30].

Больших различий в загрязненных водотоках нами не отмечено (табл. 2). Содержание $Si_{\text{раств}}$ во фракции 0.01–0.45 мкм, по нашим данным, составляло менее 10 %. Скорее всего, кремний находится в составе наиболее тонкого коллоидного вещества (<0.1 мкг/л) или поликремниевой кислоты.

Определений кремния во взвешенном веществе приморских рек мало. На основании трех значений, изменяющихся в пределах 107–474 мг/г, можно сказать, что среднее содержание составляло от 277 мг/г или около 28 %, т.е. было близко к содержанию в земной коре [4, 8]. Чуть выше значения, полученные на основании силикатных анализов взвесей, пересчитанных на содержание 8 основных обезвоженных оксидов (табл. 1). Здесь количество кремния в реках водосбора Японского моря составляло 29–30 % или более 60 % – в окисной (SiO_2) форме (табл. 1).

Растворенное железо было определено в максимальных концентрациях в городских загрязненных водотоках (табл. 2), где возрастает и количество промышленно-бытовых сбросов, в том числе органических, связывающих железо в органоминеральные комплексы. Разброс значений концентраций $Fe_{\text{раств}}$ изменялся существенно, при этом средние концентрации в водах невысокого загрязнения составляли десятки мкг/л, возрастая на водосборе оз. Ханка. В целом они соответствовали средним содержаниям, полученным [28] по Приморскому краю и [52] для рек Карелии, хотя несколько выше, чем в российских северных реках [7]. Нами установлено, что аналогично алюминию около половины $Fe_{\text{раств}}$ переносится в виде тонкодисперсной фазы (0.45–0.1 мкм), что хорошо согласуется и с [52], где указывается, что до 60 % $Fe_{\text{раств}}$ в карельских реках находится во фракции 0.22–0.8 мкм.

Во взвеси содержание железа в среднем составляло 4.2 % (2.35–6.8 %), что немного меньше среднемирового значения [19–21], но близко к тем величинам, что были найдены ранее [27]. В то же время, большой разброс значений $Fe_{\text{взв}}$ отмечался в городских водотоках: максимальное значение достигало более 13 %. В р. Рудной, несмотря на горнорудное загрязнение, содержание $Fe_{\text{взв}}$ соответствовало значениям для других рек Восточного Сихотэ-Алиня, где и расположен этот водоток.

Приведенные выше содержания во взвешенном веществе рек нередко являются несколько пониженными по отношению к литосфере. Это отчасти связано с наличием во взвеси органических веществ, органического детрита и структурной воды, которые при использованной методике сушки фильтров со взвесью (80°C) остаются во взвеси, разбавляя минеральную часть. Результаты силикатного анализа показали, что потери при прокаливании проб достигали 15–20 %.

Таблица 1. Содержание основных оксидов в твердом веществе речного стока водосбора Японского моря.

	взвеси		влекомые наносы	
	1 (n=9)	2 (n=6)	1 (n=7)	2 (n=3)
SiO ₂	66.2	62.0	68.5	64.3
Al ₂ O ₃	19.1	19.3	16.5	16.3
Fe ₂ O ₃	6.9	10.1	6.2	10.5
CaO	1.4	1.95	2.0	2.35
MgO	0.8	1.9	1.25	1.9
K ₂ O	3.0	2.3	2.5	2.1
Na ₂ O	2.5	2.3	2.9	2.37
MnO	0.2	0.15	0.15	0.18

Примечание. 1 – Восточный Сихотэ-Алинь, 2 – водосбор Амурского и Уссурийского заливов.

Концентрации растворенного марганца были на порядок ниже, чем $Fe_{\text{раств}}$ и имели более значительные вариации. Литературные данные [3, 37, 53, 55, 59, 62 и др.] также показывают большой разброс в уровнях содержания растворенного марганца (от сотых долей до сотен мкг/л), в том числе и в Приморье [2, 28–30]. Кроме некоторых методических различий в определении, это связано в первую очередь с чувствительностью марганца к изменениям щелочных и окислительно-восстановительных условий, обусловленных как природными процессами (в частности, восстановительными условиями в зимний период, прежде всего подо льдом [10]), так и антропогенным фактором. По нашим данным, более половины $Mn_{\text{раств}}$ приходилось на фракцию 0.1–0.45 мкм, т.е. является коллоидным и тонкодисперсным. Максимальные содержания $Mn_{\text{раств}}$ встречены в водотоках г. Уссурийска и р. Рудной (табл. 2). В первом случае это можно связать с некоторым понижением количества кислорода (минимально до 6.1 мг/л) и увеличением количества бытовой органики, в другом – с горнорудным загрязнением вод: содержание кислорода при максимальном (>60 мкг/л) содержании марганца здесь было достаточно высоким и составляло 11.2 мг/л, а в стоках горнорудных предприятий и дренажных водах горных отвалов, попадающих в реку, содержания $Mn_{\text{раств}}$ превышали 10 мг/л. Повышение концентраций растворенного марганца в речных водах в районах горнорудного производства до десятков и сотен мкг/л отмечалось [51, 52] и др.

Содержание $Mn_{\text{взв}}$ в приморских реках составляло в среднем для 48 проб – 1028 мкг/г, что близко к усредненным мировым значениям по сводке [19] и другим литературным данным [37, 57]. Близкие, но чуть более высокие величины получены нами и на основании силикатного анализа (табл. 1). Вместе с тем, содержание $Mn_{\text{взв}}$ заметно возрастает в водах сильного антропогенного загрязнения (табл. 3), что соответствует и [28]. Прослеживается корреляция Mn и Fe для рек, не испытывающих большого антропогенного пресса (рис. 3).

На основании полученных ранее данных силикатного анализа для рек Восточного Сихотэ-Алиня, приведенных к 100 %, по основным оксидам прослеживается территориальное различие, заключающееся в более низких содержаниях Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO как во взвеси, так и во влекомых наносах в реках Восточного Сихотэ-Алиня относительно водосбора Амурского и Уссурийского заливов и более высоких содержаниях K₂O, Na₂O, SiO₂. При этом во влекомых наносах (более грубом материале) выше в обоих случаях содержания SiO₂, CaO, MgO и ниже –

Таблица 2. Содержание растворенных элементов в реках Приморья (мкг/л, Si – мг/л).

Районы	Водосбор р. Амур	Водосбор Японского моря		Реки высокого загрязнения		
	Бассейн р. Усури (с бассейном оз. Ханка)	Водосбор Амурского и Уссурийского заливов (без город- ских водотоков)	Восточный Сихотэ-Алинь	Городские водотоки (г. Владивосток и г. Уссурийск)	р. Рудная	М. Лучки (бассейн р. Илистой)
Si	<u>0.6–6.7</u> 4.0 (64)	<u>0.71–7.8</u> 4.8 (33)	<u>3.1–7.2</u> 4.8 (24)	<u>0.11–8.5</u> 4.3 (16)	<u>4.9–5.9</u> 5.3 (4)	<u>0.6–3.2</u> 1.9 (2)
Al	<u>1.04–308.3</u> 51.5 (58)	<u>0.2–190</u> 21.8 (31)	<u>0.11–131.7</u> 21.5 (26)	<u>0.17–426.6</u> 35.1 (19)	<u>0.89–82.9</u> 22.9 (6)	<u>1.1–14</u> 7.6 (2)
Fe	<u>4.9–288.5</u> 57.5 (50)	<u>0.2–182.2</u> 27.4 (33)	<u>5–62.3</u> 25.9 (22)	<u>35.9–468.6</u> 131.9 (18)	<u>27.7–325.6</u> 138.1 (4)	<u>47–458</u> 252.5 (2)
Mn	<u>0.05–23.5</u> 2.4 (48)	<u>0.01–8.36</u> 1.12 (32)	<u>0.03–4.25</u> 1.28 (27)	<u>0.02–186.8</u> 32.3 (17)	<u>21.7–67.4</u> 34.8 (3)	<u>0.23–2.6</u> 1.41 (2)
Br	<u>1.8–40.7</u> 18.6 (24)	<u>1.3–23.8</u> 9.45 (14)	<u>3.0–9.7</u> 5.2 (4)	<u>3.1–26630</u> 2078 (13)	7.7 (1)	<u>5.5–17.8</u> 11.7 (2)
I	<u>0.51–7.1</u> 3.1 (26)	<u>0.13–4.4</u> 1.34 (16)	<u>0.15–1.12</u> 0.46 (6)	<u>1.6–15.1</u> 6.9 (13)	1.7 (1)	<u>11.5–15.5</u> 13.5 (2)
Ge	<u>0.04–0.54</u> 0.14 (28)	<u>0.02–0.14</u> 0.08 (16)	<u>0.03–0.13</u> 0.08 (10)	<u>0.06–1.6</u> 0.27 (13)	<u>0.42–0.40</u> 0.30 (2)	<u>0.74–0.87</u> 0.81 (2)
Mo	<u>0.2–1.2</u> 0.37 (28)	<u>0.13–0.78</u> 0.24 (16)	<u>0.21–0.45</u> 0.33 (10)	<u>0.18–3.2</u> 0.79 (13)	<u>0.62–1.61</u> 1.23 (3)	<u>5.7–11.6</u> 8.65 (2)
Sb	<u>0.06–0.3</u> 0.16 (28)	<u>0.01–0.21</u> 0.11 (16)	<u>0.04–0.21</u> 0.15 (10)	<u>0.15–0.7</u> 0.31 (13)	<u>0.39–1.18</u> 0.749 (2)	<u>5.1–3.7</u> 4.4 (2)
As	<u>0.28–2.1</u> 0.8 (63)	<u>0.08–1.6</u> 0.49 (35)	<u>0.19–2.2</u> 0.67 (28)	<u>0.2–16.8</u> 3.2 (19)	<u>5.2–16.0</u> 11.0 (7)	<u>5.3–10.7</u> 8.0 (2)
V	<u>0.06–0.86</u> 0.35 (53)	<u>0.03–1.65</u> 0.41 (35)	<u>0.02–0.63</u> 0.18 (20)	<u>0.06–6.4</u> 1.21 (19)	<u>0.16–0.33</u> 0.19 (6)	<u>0.5–1.2</u> 0.86 (2)
Cr	<u>0.01–0.89</u> 0.29 (42)	<u>0.01–0.74</u> 0.20 (32)	<u>0.01–0.88</u> 0.31 (20)	<u>0.023–7.1</u> 1.6 (19)	<u>0.16–0.59</u> 0.29 (5)	<u>0.03–0.04</u> 0.035 (2)
Co	<u>0.008–0.31</u> 0.11 (46)	<u>0.014–0.45</u> 0.11 (15)	<u>0.02–0.14</u> 0.07 (14)	<u>0.01–1.02</u> 0.21 (18)	<u>0.02–0.19</u> 0.10 (6)	<u>0.23–0.32</u> 0.27 (2)
Ni	<u>0.2–2.3</u> 1.07 (40)	<u>0.01–1.2</u> 0.38 (25)	<u>0.08–0.85</u> 0.41 (24)	<u>0.65–4.8</u> 1.92 (17)	<u>0.78–2.7</u> 1.3 (6)	<u>0.5–2.9</u> 1.7 (2)
Cu	<u>0.3–2.5</u> 1.4 (51)	<u>0.2–2.3</u> 0.93 (28)	<u>0.12–1.28</u> 0.51 (26)	<u>0.9–43.0</u> 5.2 (17)	<u>1.1–2.1</u> 1.5 (6)	<u>3.4–5.6</u> 4.48 (2)
Zn	<u>0.6–8.8</u> 3.0 (59)	<u>0.1–6.0</u> 2.0 (25)	<u>0.1–3.2</u> 1.3 (25)	<u>1.3–27.9</u> 7.8 (18)	<u>66.2–117.0</u> 93.2 (7)	<u>0.5–0.9</u> 0.7 (2)
Cd	<u>0.001–0.1</u> 0.03 (57)	<u>0.02–0.067</u> 0.015 (35)	<u>0.03–0.1</u> 0.029 (24)	<u>0.05–0.08</u> 0.02 (19)	<u>0.23–0.57</u> 0.38 (6)	0.008 (1)
Bi	<u>0.01–0.06</u> 0.041 (23)	<u>0.01–0.06</u> 0.037 (22)	<u>0.01–0.06</u> 0.043 (22)	<u>0.034–0.056</u> 0.047 (13)	<u>0.013–0.036</u> 0.024 (2)	0.054 (1)
Li	<u>0.28–8.0</u> 1.44 (65)	<u>0.05–2.4</u> 0.5 (34)	<u>0.54–1.83</u> 1.14 (28)	<u>0.20–147.4</u> 12.5 (19)	<u>4.4–10.7</u> 7.53 (7)	<u>11.5–15.5</u> 13.5 (2)
Rb	<u>0.26–2.7</u> 1.04 (64)	<u>0.15–0.89</u> 0.37 (33)	<u>0.21–0.94</u> 0.49 (28)	<u>0.3–45.9</u> 8.3 (19)	<u>0.45–1.42</u> 0.87 (7)	<u>6.4–8.0</u> 7.2 (2)
Cs	<u>0.004–0.058</u> 0.011 (50)	<u>0.002–0.06</u> 0.013 (35)	<u>0.003–0.069</u> 0.030 (24)	<u>0.03–0.14</u> 0.043 (19)	<u>0.030–0.069</u> 0.047 (7)	<u>0.03–0.016</u> 0.001 (2)
Sr	<u>33.4–278</u> 67.2 (64)	<u>18.8–141.8</u> 57.1 (33)	<u>16.1–103</u> 42.0 (28)	<u>60.0–2990</u> 536.3 (19)	<u>85.9–198.9</u> 143.5 (7)	<u>639.1–816.1</u> 727.6 (2)
Ba	<u>4.8–38.2</u> 14.5 (64)	<u>3.1–25.2</u> 10.7(35)	<u>0.95–18.7</u> 4.6 (28)	<u>2.8–57.4</u> 21.3 (19)	<u>11.3–29.1</u> 19.9 (7)	<u>38.4–51.9</u> 21.3 (2)
Th	<u>0.001–0.19</u> 0.056 (49)	<u>0.027–0.68</u> 0.033 (23)	<u>0.0015–0.073</u> 0.021 (19)	<u>0.013–0.077</u> 0.033 (15)	<u>0.001–0.066</u> 0.012 (6)	<u>0.019–0.066</u> 0.042 (2)
U	<u>0.005–0.34</u> 0.083 (57)	<u>0.002–0.12</u> 0.023 (21)	<u>0.007–0.16</u> 0.033 (15)	<u>0.026–1.15</u> 0.27 (17)	<u>0.075–0.42</u> 0.26 (7)	<u>5.9–6.5</u> 6.2 (2)

Примечание. В числителе – пределы изменения, в знаменателе – среднее значение, в скобках – количество проб.

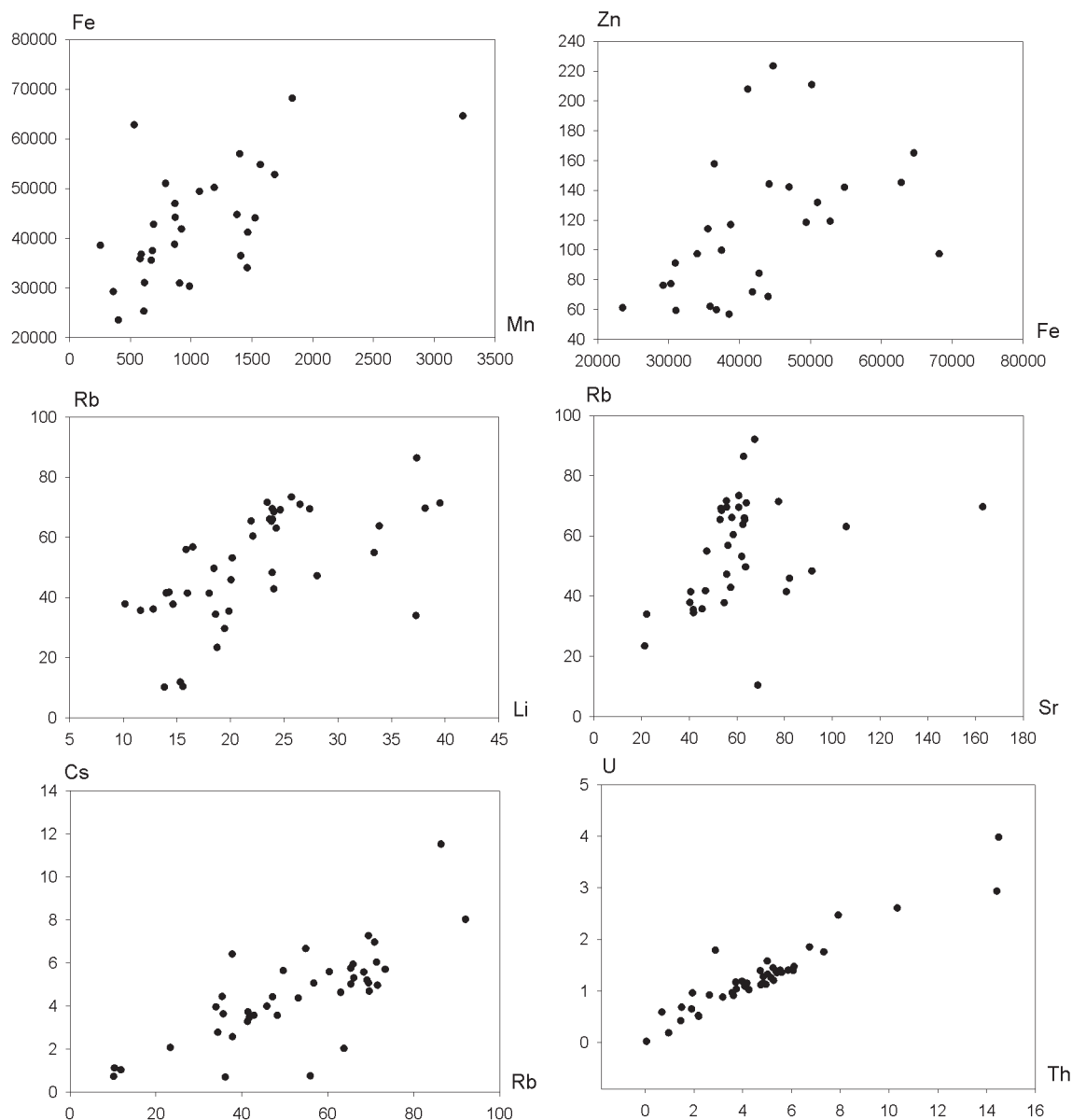


Рис. 3. Выборочные соотношения элементов во взвешенных веществах рек Приморья, мкг/г.

Al_2O_3 , K_2O , Na_2O (табл. 1). Отношения Al_2O_3/Na_2O уменьшаются от взвесей к влекомым наносам, а SiO_2/Al_2O_3 , соответственно, несколько увеличиваются, показывая в первом случае более заметную степень выветривания (переработки) транспортируемого реками материала.

Галогены и анионогены (Br, I, B, F, Ge, Mo, Sb, As, V, Cr)

Содержания брома, йода заметно возрастают в водотоке, дренирующем стоки Ярославского ГОКа в районе пос. Малые Лучки (до 11–15 мкг/л для I и до 60–68 мкг/л для Br, табл. 2) и в бассейне оз. Ханка, там, где более распространены осадочные отложения (это прежде всего бассейн р. Илстой), а также в

загрязненных бытовыми и промышленными отходами водотоках в пределах городов, особенно – в р. - Объяснения, куда дополнительно сбрасываются морские воды, используемые при охлаждении ТЭЦ г. Владивостока. Во взвешенных веществах содержания брома и йода не определены.

Содержание растворенного бора, как правило, было ниже 1–2 мкг/л, лишь в р. Рудной, где добывается датолитовое сырье для производства бора, его концентрации в воде нижнего створа реки составляли 4–6 мкг/л.

Содержания растворенного фтора, который определялся в выборочных пробах, составляли менее 0.1 мг/л.

Таблица 3. Содержание элементов во взвеси рек Приморья, мкг/г.

Районы	Водосбор р. Амур	Водосбор Японского моря		Реки высокого загрязнения		
	Бассейн р. Уссури (с бассейном оз. Ханка)	Водосбор Амурского и Уссурийского заливов (без городских водотоков)	Восточный Сихотэ-Алинь	Городские водотоки (г. Владивосток и г. Уссурийск)	р. Рудная	М. Лучки (бассейн р. Илстой)
Fe (%)	<u>2.4–6.46</u> 4.3 (14)	<u>3.0–6.8</u> 4.1 (12)	<u>3.2–5.5</u> 4.3 (8)	<u>0.5–13.6</u> 5.01 (12)	3.5 (1)	<u>2.3–16.1</u> 9.6 (2)
Mn	<u>252–3236</u> 1004 (28)	<u>580–1832</u> 985 (12)	<u>567–1570</u> 1183 (8)	<u>560–9677</u> 3381 (12)	<u>1755–2200</u> 1978 (2)	<u>219.8–2215</u> 1217 (2)
Al (10 ³)	<u>51.3–102.4</u> 79.8 (14)	<u>53.5–103.2</u> 74.0 (12)	<u>52.7–102.5</u> 74.9 (7)	<u>7.2–94.3</u> 60.5 (12)	<u>57.0–67.6</u> 62.3 (2)	89.3 (1)
Ge	<u>0.57–8.0</u> 3.7 (3)	<u>0.23–2.25</u> 1.06 (9)	<u>0.99–3.36</u> 1.23 (3)	<u>0.32–1.42</u> 0.93 (7)	<u>0.7–1.1</u> 0.9 (2)	1.61 (1)
Mo	<u>0.5–3.0</u> 1.01 (6)	<u>0.52–1.34</u> 0.72 (10)	<u>0.6–1.48</u> 1.07 (6)	<u>0.38–2.65</u> 1.21 (12)	<u>0.65–1.98</u> 1.32 (2)	<u>0.67–1.02</u> 0.85 (2)
Sb	<u>0.74–5.74</u> 2.52 (13)	<u>0.9–5.0</u> 2.3 (12)	<u>0.4–4.6</u> 2.1 (8)	<u>0.77–7.2</u> 3.5 (12)	<u>1.6–5.3</u> 3.5 (2)	-
As	<u>5.2–34.2</u> 13.9 (27)	<u>10.8–27.0</u> 18.5 (12)	<u>10.9–39.4</u> 26.1 (8)	<u>10.6–121.5</u> 47.1 (12)	<u>74.9–231.3</u> 153.1 (2)	<u>2.9–54.0</u> 28.3 (2)
V	<u>20.0–87.2</u> 53.3 (28)	<u>10.9–97.1</u> 55.6 (12)	<u>30.8–93.2</u> 62.5 (8)	<u>8.7–90.6</u> 52.9 (12)	<u>25.1–34.3</u> 29.7 (2)	<u>30.9–47.9</u> 39.4 (2)
Cr	<u>26.7–364</u> 136.5 (28)	<u>50.0–280.5</u> 121.5 (12)	<u>50.4–378.9</u> 145.8 (8)	<u>98.2–570.8</u> 327 (12)	<u>143–246</u> 194.5 (2)	<u>54.1–147.9</u> 101.0 (2)
Co	<u>6.0–17.4</u> 10.1 (28)	<u>5.7–15.4</u> 9.6 (12)	<u>7.5–19.2</u> 13.5 (8)	<u>5.4–28.5</u> 14.7 (12)	<u>13.8–15.9</u> 14.9 (2)	<u>6.3–9.8</u> 8.1 (2)
Ni	<u>18.8–40.2</u> 26.3 (23)	<u>17.8–40.4</u> 30.2 (12)	<u>26.9–49.1</u> 33.2 (8)	<u>22.4–69.7</u> 44.1 (12)	<u>46.7–68.7</u> 57.7 (2)	<u>10.4–15.2</u> 12.8 (2)
Cu	<u>8.8–24.7</u> 16.7 (24)	<u>20.5–54.0</u> 35.6 (12)	<u>25.9–72.0</u> 37.3 (8)	<u>43.4–133.8</u> 72.9 (12)	<u>69–138</u> 104 (2)	<u>10.4–12.4</u> 11.4 (2)
Zn	<u>56.8–212</u> 128.6 (26)	<u>59.7–144.2</u> 91.6 (12)	<u>61.1–225</u> 144.8 (7)	<u>209–560</u> 321 (12)	<u>714–2842</u> 1777 (2)	<u>40.4–56.3</u> 48.4 (2)
Pb	<u>11.5–38.6</u> 18.5 (28)	<u>10.4–44.1</u> 21.4 (12)	<u>11.1–96.2</u> 33.8 (8)	<u>28.2–195.5</u> 69.7 (12)	<u>359–610</u> 485 (2)	<u>12.0–17.4</u> 14.7 (2)
Cd	<u>0.05–1.82</u> 0.442 (21)	<u>0.05–0.5</u> 0.24 (12)	<u>0.18–1.97</u> 0.68 (8)	<u>0.13–2.76</u> 1.06 (12)	<u>13.0–34.9</u> 24.0 (2)	<u>0.12–0.22</u> 0.17 (2)
Bi	<u>0.1–0.87</u> 0.32 (27)	<u>0.11–0.41</u> 0.185 (12)	<u>0.14–0.44</u> 0.23 (7)	<u>0.14–0.54</u> 0.28 (12)	<u>0.6–3.85</u> 2.22 (2)	<u>0.2–1.0</u> 0.6 (2)
Li	<u>10.2–37.2</u> 21.4 (27)	<u>11.6–39.5</u> 22.8 (11)	<u>14.6–41.9</u> 28.4 (7)	<u>11.9–43.2</u> 24.0 (12)	<u>16.3–30.8</u> 23.5 (2)	28.5 (1)
Rb	<u>10.2–92.0</u> 51.9 (28)	<u>34.4–71.3</u> 49.7 (11)	<u>20.5–86.4</u> 46.8 (8)	<u>21.1–80.1</u> 48.9 (12)	<u>46.4–61.4</u> 53.9 (2)	<u>48.5–73.7</u> 61.0 (2)
Cs	<u>0.7–8.2</u> 4.4 (27)	<u>0.7–6.0</u> 3.8 (12)	<u>1.2–11.0</u> 5.5 (7)	<u>0.5–6.4</u> 3.4 (12)	<u>8.8–10</u> 9.4 (2)	<u>4.1–6.6</u> 5.3 (2)
Sr	<u>21.4–68.8</u> 53.3 (23)	<u>41.8–163</u> 77.7 (11)	<u>46.5–97.7</u> 62.9 (6)	<u>31.7–298</u> 103 (12)	<u>35.1–62.9</u> 49.0 (2)	<u>61.6–62.1</u> 61.9 (2)
Ba	<u>140–657</u> 227 (27)	<u>119.8–393</u> 232.2 (12)	<u>168–302</u> 235 (8)	<u>149–684</u> 289 (12)	<u>151–254</u> 203.3 (2)	<u>189.9–248.7</u> 219.3 (2)
Th	<u>2.2–19.4</u> 7.3 (28)	<u>3.6–10.3</u> 5.6 (12)	<u>4.8–12.6</u> 7.74 (8)	<u>1.0–8.6</u> 4.9 (12)	<u>4.1–7.9</u> 6.0 (2)	<u>3.2–7.1</u> 5.1 (2)
U	<u>0.5–4.0</u> 1.4 (26)	<u>0.91–2.6</u> 1.4 (11)	<u>0.9–2.5</u> 1.6 (7)	<u>0.41–8.5</u> 2.27 (12)	<u>1.1–1.66</u> 1.4 (2)	<u>0.93–1.73</u> 1.33 (2)
Tl	<u>0.14–0.75</u> 0.28 (28)	<u>0.14–0.36</u> 11.7 (12)	<u>0.15–0.52</u> 0.31 (6)	<u>0.11–0.29</u> 0.19 (11)	<u>0.20–0.36</u> 0.28 (2)	<u>0.15–0.22</u> 0.19 (2)
In	<u>0.021–0.085</u> 0.049 (7)	<u>0.049–0.465</u> 0.123 (12)	<u>0.037–0.18</u> 0.10 (6)	<u>0.009–0.155</u> 0.06 (12)	<u>0.22–0.64</u> 0.13 (2)	0.07 (1)

Примечание к табл. 3. В числителе – пределы изменения, в знаменателе – среднее значение, в скобках – количество проб.

Германий в растворенной форме в среднем составлял 0.12 мкг/л (пределы изменения в незагрязненных водотоках 0.02–0.54 мкг/л – табл. 2). В его распределении также характерны повышенные значения прежде всего в загрязненных водотоках, с максимальным значением в районе пос. Малые Лучки (0.8 мкг/л) и р. Объяснения (г. Владивосток) – 1.6 мкг/л (табл. 2). В работе [53] указывается на связь растворенного германия с коллоидами железа, а по [62], в реках, богатых органическим веществом, – с органическими коллоидами. В нашем случае до 10 % $Ge_{\text{раств}}$ находится во фракции 0.1–0.45 мкм и в связи с невысоким в целом содержанием органических веществ в приморских реках [14], это, вероятно, прежде всего тонкие гидроксиды железа. В бассейне оз. Ханка присутствие органических углестых отложений, обогащенных Ge (бассейны рек Абрамовки, Илстой), может повышать роль органической коллоидной формы германия.

Во взвеси рек Приморья германий имеет ограниченное количество определений. В 15 не испытывающих заметного загрязнения реках содержание $Ge_{\text{взв}}$ составляло в среднем 1.6 мкг/г (табл. 3). Его содержания повышены до 8 мкг/г в р. Илстой (на водосборе оз. Ханка в бассейне р. Уссури), как указывалось выше, благодаря прежде всего природным факторам. В целом же уровни более соответствуют средним почвенным концентрациям (1 мкг/л), приводимым в [21]. При этом в реках Приморья, несущих значительную антропогенную нагрузку, германий во взвеси, как правило, не имеет заметно повышенных содержаний.

Содержание молибдена в растворенной форме в реках Приморья изменяется в пределах 0.3–1.2 мкг/л в среднем – 0.32 мкг/л. В целом, уровни концентрации соответствуют литературным данным [59, 60, 62], хотя последние [62] показывают более существенные вариации содержаний. В водотоке в районе пос. Малые Лучки (на водосборе оз. Ханка) отмечались наиболее высокие концентрации Mo (в среднем 8.65 мкг/л), имеющие антропогенное происхождение. Повышенные значения Mo найдены и в городских водотоках (табл. 2), прежде всего в р. Объяснения, где происходит разбавление речного стока отработанной морской водой, а также в р. Рудной, где он является специфической составляющей этого района наряду с другими элементами сульфидной группы (см. далее). Повышенные до единиц мкг/л концентрации $Mo_{\text{раств}}$ нередко отмечаются в горнорудных районах [52].

Во взвеси содержания молибдена изменяются в пределах 0.46–3 мкг/г, в среднем 0.94 мкг/г для

рек, не испытывающих существенного загрязнения. Это несколько ниже средних данных для рек Мира, приводимых [21], хотя разброс содержаний $Mo_{\text{взв}}$ по литературным данным имеет весьма широкие пределы. В частности, для разных водотоков бассейна р. Амазонки [37] на обширной территории значения составляют 0.07–2.56 мкг/г, благодаря большому разнообразию пород водосбора, значительным вариациям количества органических веществ во взвеси и др. В реках южной Франции [57], испытывающих некоторое загрязнение рудными элементами, содержание $Mo_{\text{взв}}$ изменялось в периоды средней водности в пределах 1.6–3.7 мкг/г, уменьшаясь в 2–3 раза в период сильных паводков. В загрязненных реках Приморья содержания $Mo_{\text{взв}}$, аналогично растворенным концентрациям, несколько возрастают, но в меньшей степени.

Содержание растворенной сурьмы в реках Приморья в среднем составляло 0.14 мкг/л (вариации для незагрязненных рек были 0.01–0.3 мкг/л), что близко к среднему уровню содержаний $Sb_{\text{раств}}$ [46, 53]. Наиболее высокая концентрация растворенной сурьмы отмечена в водотоке в районе Малые Лучки – в среднем 4.4 мкг/л, что на порядок превышает значения в других, относительно чистых водотоках. Содержания $Sb_{\text{раств}}$ повышены и в городских водотоках (табл. 2). Устойчиво высокое (4–5 мкг/л) загрязнение сурьмой прослеживается и в р. Рудной – это также специфическая составляющая сульфидной минерализации этого района.

Содержание сурьмы во взвеси рек Приморья в среднем (среднее арифметическое из 33 значений) составляло 2.3 мкг/г (изменяясь от 0.4 до 5.7), что соответствует вариациям и среднеарифметическому значению содержания $Sb_{\text{взв}}$ [19]. Полученные [19, 21] среднегеометрические мировые значения содержаний $Sb_{\text{взв}}$ несколько ниже наших. В реках Приморья, испытывающих сильное загрязнение промышленными стоками в пределах городов Владивосток и Уссурийск, а также в р. Рудной, получающей стоки горнодобывающих и перерабатывающих предприятий, уровень сурьмы во взвеси несколько повышается, хотя менее, чем растворенные концентрации.

Концентрация мышьяка составляет в речных водах Приморья в основном десятые доли мкг/л (табл. 2), что соответствует в целом и литературным данным [47, 53]. Величины, превышающие 10 мкг/л, встречены нами в водах промышленного загрязнения. В тонкодисперсной фазе (0.1–0.45 мкм), полученной последовательной фильтрацией, $As_{\text{раств}}$ присутствует незначительно.

Содержание мышьяка во взвеси чистых и относительно чистых рек в среднем составляет 17.1 мкг/г

при разбросе значений 5.2–39 мкг/г (табл. 3), что достаточно близко к среднемировым значениям. При этом содержания мышьяка во взвеси водотоков, протекающих в черте города, существенно возрастает: в г. Уссурийске в водотоках содержание $As_{взв}$ превышало 100 мкг/г, а в твердой фазе сточных вод г. Уссурийска, поступающих в р. Раздольную, содержалось >200 мкг/г As . Высокие содержания $As_{взв}$ найдены и в р. Рудной, где мышьяк является важной составляющей добываемых здесь сульфидных руд: в сточных водах с горнорудного отвала в верховье реки зафиксировано содержание As более 1 мг/г.

Ванадий в растворе (<0.45мкм) в среднем для незагрязненных водотоков (для 110 проб) составлял 0.34 мкг/л, а максимальные значения отмечены в городских водотоках, загрязненных промышленными стоками (табл. 2). Пределы концентрации $V_{раств}$ в целом соответствуют литературным данным [44, 53, 60 и др.]. До трети растворенного ванадия, по нашим данным, переносится в виде тонкодисперсного вещества, вероятнее всего связанного коллоидными оксидами железа, как было найдено [53] для карельских рек с высоким содержанием железа.

Содержание ванадия во взвеси составляло в среднем 55.4 мкг/г; незначительное повышение по средним значениям отмечается в реках Восточного Сихотэ-Алиня (табл. 3). В целом, уровни $V_{взв}$ ниже среднего [19, 21], однако разброс мировых значений [19] также довольно велик. В 6-ти реках юга Франции вариации ванадия во взвеси в период средней водности составляли 52–120 мкг/г, изменяясь незначительно в ту или другую сторону в период больших паводков [57]. В то же время, продолжительные двухлетние наблюдения на одной из рек Франции [49] показали значительные вариации $V_{взв}$ в одном створе (20–133 мкг/г).

Содержание растворенного *хрома* составляло в среднем для 97 проб в реках, не испытывающих заметного загрязнения, 0.27 мкг/л (изменяясь в пределах 0.01–1.2 мкг/л). Наиболее высокое загрязнение хромом отмечено в городских реках, в частности, в одной из рек (р. Объяснения) в трех разновременных опробованиях вариация концентраций составляла 5.4–17.1 мкг/л. Заметного различия содержаний $Cr_{раств}$ во фракциях <0.45мкм и 0.45–0.10 мкм не найдено.

Концентрация хрома во взвесах рек Приморья составляла 134 мкг/г, что несколько выше среднемировых [21], соответственно составляющих для взвешенных и влекомых наносов: 85 и 50 мкг/г – при разбросе значений от десятков до сотен мкг/г (табл. 3). При этом, аналогично $V_{взв}$, содержание взвешенного хрома несколько выше в пределах Восточного Сихотэ-Алиня, а также в р. Рудной, расположенной на

этом водосборе и несущей большую антропогенную горнорудную нагрузку. Его содержания в реках Франции [57] составляли 87–105 мкг/г, с понижением (до 1.5 раза) в период паводка. Еще более существенные вариации (14–449 мкг/г) в пределах одной реки во времени указаны в [49]. Таким образом, полученные нами значения содержаний $Cr_{взв}$ соответствуют вариациям для других регионов, приводимым разными авторами.

Металлы сульфидной группы (Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd)

Растворенный *кобальт* составлял в реках с невысоким загрязнением 0.1–0.45 мкг/л с некоторым возрастанием содержаний в городских водотоках и в районе пос. Малые Лучки. В р. Рудной, несмотря на то, что в сточных водах в верховье реки значения $Co_{раств}$ повышено до первых десятков мкг/л, к устью реки содержания уменьшаются значительно (табл. 2). В целом полученные к настоящему времени значения содержаний кобальта несколько выше авторских данных, приводимых ранее на более ограниченном материале [27]. Вместе с тем они соответствуют мировым литературным данным [52] и, в частности, по рекам Карелии [53].

Во взвеси содержание кобальта изменялось от 5.7 до 19.2 мкг/г (табл. 3) в реках, не несущих заметного загрязнения, в среднем составляя 10.7 мкг/г, что ниже среднемировых данных [19, 21], но соответствует среднему содержанию в почвах (8 мкг/г) [21]. В городских реках разброс данных по $Co_{взв}$ наибольший в связи с поступлением с различных и непостоянных источников загрязнения. Повышенные значения отмечаются и в р. Рудной – это один из специфических компонентов этого района. По литературным источникам, в р. Конго [39] содержания $Co_{взв}$ составляют 10–17 мкг/г, в р. Амазонке [37] концентрация на разных участках водосбора изменяется шире (от 7.2 до 55.8 мкг/г), более стабильные значения отмечены [56] в реках юга Франции: 20–25 мкг/г, хотя в отдельно взятой реке [49] содержания могут меняться и на порядок. Поэтому полученные нами величины и их вариации кажутся вполне достоверными.

Концентрация растворенного *никеля* колебалась в реках Приморья, не испытывающих серьезного изменения, в пределах 0.01–2.3 мкг/л при среднем значении для 91 пробы 0.71 мкг/л, что соответствует одним литературным данным [7, 37, 53] или ниже других [52, 58, 59], хотя в сильно загрязненных реках Европы содержания $Ni_{раств}$ могут повышаться на 2 порядка [38]. В нашем случае некоторое повышение отмечается для водосбора р. Усури, как было отмечено и ранее [23], а максимальное содержание (около 5

мкг/л) – в загрязненных городских реках (табл. 2), что соответствует и работе [28]. В рудничных стоках и дренажных водах горнорудных отвалов в верховье р. Рудной содержание $Ni_{\text{раств}}$, по нашим данным, достигало первых сотен мкг/л, однако в реке никель при слабощелочном pH мигрирует слабо, его концентрация в нижнем створе реки изменялась в пределах 0.8–2.7 мкг/л.

Эксперимент по последовательному перефильтровыванию проб показал, что около 10 % $Ni_{\text{раств}}$ может находиться в тонкодисперсной (коллоидной) фазе (0.1–0.45 мкм).

Содержания никеля во взвеси рек Приморья (в среднем 28.7 мкг/г при общем разбросе в реках невысокого загрязнения от 18 до 49 мкг/г (табл. 3)) несколько ниже, чем последние данные [21] по среднемировым значениям для взвесей и скорее соответствуют концентрациям для влекомых наносов. Превышение величин $Ni_{\text{взв}}$ отмечается лишь в реках антропогенного загрязнения, преимущественно промышленного. Разброс мировых данных по $Ni_{\text{взв}}$ достаточно велик, как можно судить по сводке [19], а также по Амазонке (11–211 мкг/г [37]), одной из рек Франции (41–257 мкг/г [49]), т.е. концентрация может изменяться на порядок даже в пределах одного водосбора. В общих чертах полученные нами результаты по $Ni_{\text{взв}}$ согласуются с другими данными по Приморью [28]. Некоторые различия обусловлены различными створами, периодами отбора, применяемыми методами. Вместе с тем, использование более современных и точных методов позволило уточнить и полученные ранее авторские результаты [23], как по никелю, так и по меди, цинку.

Содержания растворенной меди колебались в реках невысокого загрязнения в основном около 1 мкг/л, что соответствует и многим литературным данным, в том числе по России и Приморью [1, 6, 11, 13, 28, 53, 58, 59], хотя отмечались более высокие и более низкие величины (табл. 2). До 18 % $Cu_{\text{раств}}$ найдено во фракции 0.1–0.45 мкм в составе тонкодисперсной фазы. Максимальные концентрации растворенной меди в нашем случае встречены в городских водотоках, в отдельных случаях до десятков мкг/л (для сравнения – в европейских загрязненных реках $Cu_{\text{раств}}$, по сводке [38], может составлять сотни мкг/л). В р. Рудной, несмотря на высокие концентрации $Cu_{\text{раств}}$ (до 200 мкг/л) в сточных горнорудных водах в верхней части водосбора реки, содержания меди на нижнем створе относительно невысоки (1.3–2.1 мкг/л) в сравнении с промышленным загрязнением, отмеченным на других территориях России [15], что обусловлено слабощелочной реакцией воды.

Во взвеси медь может иметь большие вариации содержаний [19, 37, 49, 57 и др.]. Например, в разных притоках р. Амазонки [37] – 13–99 мкг/г, а в одной из рек Франции временные колебания в одном створе составляли от 0.13 до 1.38 мг/г [49]. Во время паводка содержания чаще уменьшаются, хотя возможна и обратная картина [57], что обусловлено дополнительным смывом с водосбора, прежде всего, загрязненного почвенного покрова. В нашем случае содержания $Cu_{\text{взв}}$ колебались в пределах 9–72 мкг/г в реках невысокого загрязнения со средним (из 44 значений) значением 25.6 мкг/г. Это несколько ниже средних мировых значений для взвеси, хотя соответствует содержанию меди во влекомых наносах, а также близко к кларку в почвах (30 мкг/г) [21]. В целом они соответствуют и результатам [28] для приморских рек. Минимальные содержания $Cu_{\text{взв}}$ отмечены нами в реках бассейна р. Усури, а в городских водотоках и р. Рудной отмечается значительное (в 2-3 раза) повышение $Cu_{\text{взв}}$.

Содержания растворенного цинка колебались в реках Приморья, по нашим данным, в основном в пределах 0.1–8.8 (в среднем 2.3 мкг/л) за исключением загрязненных рек, что соответствует и многим литературным данным для поверхностных вод мира и России [1, 3, 11, 12, 37, 53, 55 и др.], хотя отмечаются и более низкие значения, в том числе и в Приморье [6, 29, 30, 58, 59], что можно отнести и на счет методических приемов авторов. По нашим данным, до 20 % $Zn_{\text{раств}}$ может мигрировать в тонкодисперсной (или крупноколлоидной) форме (0.1–0.45 мкм), что может немного завышать истинно растворенные содержания цинка. Наиболее высокие значения $Zn_{\text{раств}}$ найдены в р. Рудной, где это основной компонент техногенного характера (табл. 2). В этом районе цинк является специфическим элементом сырья и отходов горно-промышленного производства, в связи с чем концентрации растворенного цинка были стабильно высокие в нижнем створе р. Рудной в разные годы отбора (66–105 мкг/л) и соответствовали полученным ранее значениям [9, 27, 28]. Но это ниже, чем в наиболее загрязненных реках, где содержания $Zn_{\text{раств}}$ могут достигать тысяч мкг/л [38, 61 и др.].

Для содержаний цинка во взвеси характерен большой разброс значений [19, 37, 49, 57]. При этом, если в р. Амазонке [37] концентрация $Zn_{\text{взв}}$ колеблется в интервале 45–600 мкг/г, то в одной из рек Франции [49] вариации составляли 0.26–1.6 мг/г. При высоких содержаниях $Zn_{\text{взв}}$ в сотни мкг/г [57] в период больших паводков его концентрация снижается иногда почти на порядок благодаря разбавлению. Полученные нами данные для рек Приморья (табл. 3) показывают, что изменения содержаний цинка во взве-

си незагрязненных рек (57–223 мкг/г, в среднем 121.3 мкг/г) соответствуют как среднемировым значениям [19, 21], так и уровням в северных реках России [7], а также данным [28] по приморским рекам. При этом в опробованных нами городских водотоках содержание $Zn_{взв}$ возрастает в несколько раз (табл. 3), наиболее вероятно за счет сорбированных форм. Наиболее высокие содержания $Zn_{взв}$, как и для растворенной формы цинка, отмечаются во взвеси р. Рудной: на нижнем створе реки содержание может достигать почти 3 мг/г.

Растворенный свинец был определен лишь в ограниченном количестве проб в содержаниях сотые доли мкг/л. Определить его фракционную принадлежность в нашем случае не удалось, хотя согласно [53] $Pb_{раств}$ может быть связан с гидроксидами железа в высокомолекулярных коллоидах и с органическими коллоидами в низкомолекулярных фракциях. В реках высокого загрязнения содержание $Pb_{раств}$ может быть повышено на 3 порядка [38, 61 и др.], хотя в случае р. Рудной в Приморье определенные ранее концентрации $Pb_{раств}$ (40 мкг/л [9]) кажутся в настоящее время несколько завышенными. Определения содержания растворенного свинца, в р. Рудной в последние годы, показали колебания в нижнем створе 0.02–1 мкг/л, хотя в сточных водах в верхней части реки они могут достигать десятков мкг/л.

Среднее содержание $Pb_{взв}$ в реках Приморья, полученное в данной работе, составляло 21.8 мкг/г (10–96.2 – пределы изменения в водотоках невысокого загрязнения). Несколько ниже содержания свинца во взвеси водотоков бассейна р. Усури, больше – на Восточном Сихотэ-Алине (табл. 3). Заметно возрастают содержания в городских реках и в наибольшей степени – в р. Рудной. В целом, данные соответствуют или близки к среднемировым [21]: 25/15 мкг/г, соответственно, для взвесей и влекомых наносов рек, хотя разброс значений может быть большим, что следует и из литературных данных, в том числе по Приморью [19, 28, 39, 49, 57].

Концентрация растворенного кадмия чаще всего составляла сотые и тысячные доли мкг/л (табл. 2), что хорошо согласуется с данными [37], в том числе и по приморским рекам [28]. При этом содержание $Cd_{раств}$ повышается в среднем на порядок в р. Рудной, где кадмий наряду, прежде всего, с цинком является основным элементом техногенного характера, а в рудничных стоках в верховье реки концентрации $Cd_{раств}$ достигают десятков мкг/л и даже более – в дренажных водах горнорудных отвалов, при этом заметно снижаясь в реке за счет разбавления и сорбции взвесью и осадками. По литературным данным [38, 51], в наиболее загрязненных речных водах содержа-

ния $Cd_{раств}$ могут быть еще выше. На примере двух речных проб с низким содержанием $Cd_{раств}$ можно говорить о значительной (до 1/3) доле нахождения растворенного кадмия во фракции 0.1–0.45 мкг/л.

Во взвеси (фракция > 0.45 мкм) содержание кадмия изменялось в пределах 0.05–2 мкг/л (среднее значение 0.43 мкг/л), что соответствует значениям для рек мира [19], хотя вариации в реках могут быть большими. В частности, близкие нашим данным значения – в Амазонии (0.07–1.1 мкг/г [37]), а в реках Франции величины содержаний $Cd_{взв}$ высоки: (1–6 мкг/г) [49] и до >10 мкг/г [57]. В Приморье повышенные содержания $Cd_{взв}$ прослеживается в городских водотоках: по нашим данным – до 2.8 мкг/г, хотя [28] приводит и значительно более высокие значения – до 312 мкг/г – для одного из загрязненных водотоков г. Владивостока. Нами наиболее высокие концентрации $Cd_{взв}$ определены в р. Рудной (табл. 3).

Висмут в растворенной форме был определен в ограниченном количестве проб. Концентрация его находилась в пределах сотых долей мкг/л (табл. 2).

Содержание висмута во взвесах – 0.1–0.87 мкг/г, при среднем значении 0.27 мкг/г, что близко к средней мировой величине [21]. Максимальные концентрации $Bi_{взв}$ найдены в р. Рудной, где наблюдается повышение их во взвеси до единиц мкг/л. Висмут – один из наиболее важных компонентов сульфидных руд, извлекавшихся на плавильном заводе в бассейне р. Рудной, отсюда содержание $Bi_{взв}$ в ручье, дренирующем отстойник завода, составляло >6 мкг/л. В то же время заметного увеличения концентраций $Bi_{взв}$ в водотоках в пределах городов Усурийск и Владивосток не наблюдалось.

Редкие щелочные и щелочноземельные элементы (Li, Rb, Cs, Sr, Ba)

Растворенный литий содержался в речных водах в пределах 0.05–8 мкг/л (табл. 2), и в соответствии с результатами перефильтровывания трех проб лишь около 5 % $Li_{раств}$ находилось в тонкодисперсной форме, что подтверждают и результаты ультрафильтрации [53] для Карельских рек. Повышенные содержания $Li_{раств}$ – единицы и первые десятки мкг/л – найдены в бассейне р. Иистой и оз. Ханка (включая водоток, дренирующий отстойник Ярославского ГОКа). Максимальное значение в одном из городских водотоков (р. Объяснения, куда сбрасываются используемые при охлаждении ТЭЦ морские воды) составляет десятки и более мкг/л. В целом данные по $Li_{раств}$ в Приморье соответствуют имеющимся литературным данным [41, 42, 47, 53, 55], содержания в которых варьируют до порядка величин).

Концентрация лития во взвеси, изменяясь в пределах первых десятков мкг/г, в среднем составляла

22.8 мкг/г (из 45 значений для водотоков, не испытывающих сильного антропогенного пресса). Того же порядка получены содержания $Li_{взв}$ в реках повышенного и высокого загрязнения – в городских реках, в нижнем створе р. Рудной, а также в районе пос. Малые Лучки, получающем стоки с Ярославского ГОКа (табл. 3). Указанные цифры в целом более соответствуют цитируемым данным содержания лития в почвах и во влекомых наносах (более грубом материале) и несколько ниже усредненных для речных взвешей концентраций [21].

Растворенный *рубидий* в пространственном распределении схож с литием, имеет повышенные содержания в бассейне оз. Ханка (водосбор р. Амур) и в р. Объяснения, а в основном содержания $Rb_{раств}$ составляют десятые доли мкг/л (табл. 1), что соответствует или даже ниже данных для других районов [36, 37, 48, 53]. Преимущественно Rb находился в растворенном (менее 0.1 мкм фракции) состоянии, что согласуется и с [53]. Более низкие концентрации для рубидия в сравнении со среднемировыми значениями найдены нами также и во взвесах приморских рек (табл. 3). Значения в одних и тех же точках отбора в разные годы показали достаточно близкие величины, хотя пространственно отмечаются достаточно большие вариации. Большое разнообразие величин концентраций рубидия (17–184 мкг/г) отмечается во взвеси водотоков бассейна р. Амазонки [37], в то время как в одной из рек Франции [49] уровни Rb низки, а колебания в одной точке в течение двухлетних наблюдений (46 значений) составляли лишь 8–33 мкг/г, в то время как в бассейне р. Конго [39], напротив, были в основном >100 мкг/г. Концентрация рубидия в верхней части земной коры заметно выше, чем средние содержания во взвесах и влекомых наносах [19, 21], что указывает на его достаточно высокую подвижность.

Растворенный *цезий* находится в реках Приморья в содержаниях порядка тысячных и сотых долей мкг/л, близко к тому, что получено нами ранее [23], а также к литературным данным [36, 45]. Около половины $Cs_{раств}$ в выборочных пробах находилось во фракции 0.01–0.45 мкм, т.е. в тонкодисперсной форме. В реках Карелии [53] не обнаружено большого различия в содержаниях $Cs_{раств}$ в зависимости от способа фильтрации и размера пор фильтров, а большой разброс концентраций $Cs_{раств}$ (более, чем в реках невысокого загрязнения Приморья), вслед за [56], связывается указанным автором с наличием минерала вермикулита в почвах водосборов.

Содержание цезия во взвеси колебалось в реках Приморья от 0.7 до 11.9 мкг/г (табл. 3), составляя в среднем для 46 проб рек, не испытывающих

антропогенного воздействия, 4.4 мкг/г с максимальным значением – в реках Восточного Сихотэ-Алиня. Здесь же, в р. Рудной, загрязненной стоками горнорудного производства, значения $Cs_{взв}$ также повышены (8–10 мкг/г), что, вероятно, связано с более высоким содержанием его в породах водосбора – широко распространенных здесь кислых эффузивах (в кислых породах содержания цезия возрастают по сравнению с основными). Для сравнения, в загрязненном водотоке в районе пос. Малые Лучки (бассейн оз. Ханка), где имел место активный дренаж с горно-обогачительной фабрики, перерабатывающей флюоритовый концентрат, содержание $Cs_{взв}$ устойчиво ниже (4–6 мкг/г). В целом содержания цезия достаточно близко соответствуют данным, приводимым [19], и усредненным значениям для рек Мира [21].

Концентрация *стронция* в растворенной форме (<0.45 мкм фракции) составляет в основном десятки мкг/л (табл. 2) с максимальным содержанием, аналогично редким щелочам, в бассейне р. Илстой (водосбор оз. Ханка и р. Уссури). Здесь же отмечены высокие содержания $Sr_{раств}$ в водотоке в районе пос. Малые Лучки, находящемся под влиянием дренажных вод Ярославского Гока. Максимальные же и устойчивые во времени концентрации $Sr_{раств}$ – в городском водотоке – р. Объяснения. В целом уровни $Sr_{раств}$ соответствуют данным многих литературных источников как для рек Мира [37, 40, 48, 49, 55 и др.], так и России (реки Карелии [53], реки Сибири [42, 43]), хотя отмечаются и более низкие уровни [37]. Содержание растворенного стронция во фракции 0.1–0.45 мкм, по нашим данным, невысоко (<10 %), что соответствует и результатам [52], т.е. $Sr_{раств}$ максимально связан с истинно растворенной формой.

Накопление стронция во взвесах рек сравнительно низкое (21–163 мкг/г при средней величине 61.4 мкг/г – табл. 3), что указывает на относительную подвижность стронция в условиях гумидного приморского климата и невысокого содержания карбонатных пород. Содержания его заметно ниже приводимых в [21] среднемировых значений, однако литературные данные указывают на их большой разброс. Например, в пределах одного водосбора р. Амазонки колебания $Sr_{взв}$ составляют [37] 0.7–184 мкг/г, а обеднение относительно литосферы, по данным авторов, высоко ($Sr_{взв}/Al_{взв} : Sr_{лит}/Al_{лит} = 0.026$); более высокие значения >300 мкг/г $Sr_{взв}$ приводятся [47], а по [6], в том же бассейне – 95–130 мкг/г. В одной из рек южной Франции [49], дренирующей карбонатные породы, содержание стронция имеет значительно более высокие величины (320–624 мкг/г); в бассейне р. Конго – в среднем 237 мкг/г [48].

Содержание растворенного бария составляет в среднем для 129 проб в реках Приморья, не несущих заметного загрязнения, 11.3 мкг/л (пределы изменения 1–38 мкг/л – табл. 2), что соответствует и данным [2, 37, 40, 52, 59]. Доля бария в коллоидной фракции (0.1–0.45 мкм) составляла для трех проб от 4 до 30 %. Фактор фильтрации при определении общего содержания растворенного бария отмечается и в [53], хотя, в отличие от [62], заметной связи с органическим веществом и железом авторами не выявлено.

Среднее значение содержания бария, найденное для взвесей приморских рек (крупнее 0.45 мкм), составляло 259 мкг/г, с разбросом значений для рек без существенной антропогенной нагрузки 120–658 мкг/г (47 значений), что несколько ниже средних данных для рек Мира [21]. При этом колебания содержаний $В_{взв}$ и средних значений для разных участков территории Приморья (табл. 3) относительно близки и соответствуют мировым вариациям и, в частности, в бассейне р. Амазонки [37] – 93–674 мкг/г.

Прочие рассеянные элементы

Растворенный торий (*Th*) имел относительно низкие содержания, в основном единицы и десятки нг/л (табл. 2), что соответствует или ниже концентраций, отмеченных в [35, 53, 62]. Во взвеси торий в среднем составлял 6.9 мкг/г, изменяясь от 2.2 до 19.4 мкг/г, что лишь немного ниже средних значений для рек Мира – 10 мкг/г [21]. Другие данные показывают, что в реках южной Франции [57] концентрации $Th_{взв}$ изменяются от 8 до 20 мкг/г, а по результатам [49] – от 0.1 до 1.9 мкг/г в пределах одной из рек Франции.

В отличие от тория для растворенного урана высокие относительно всех опробованных вод и устойчивые во времени значения концентрации (около 6 мкг/л $U_{раств}$) определены в водотоке в районе пос. - Малые Лучки, собирающем загрязнение с Ярославского ГОКа (табл. 2). В то же время, в других водотоках, даже загрязненных промышленными отходами, они в основном были ниже 0.2–0.3 мкг/л, т.е. в целом соответствовали или были ниже, чем в других районах Мира [53, 54, 59, 62]. Рост содержаний $U_{раств}$ в отдельных случаях [53] наблюдался в реках, дренирующих осадочные, содержащие карбонаты породы (благодаря образованию карбонатных комплексов) и уменьшение – в случае гранитных пород водосбора. Однако можно предположить, что в случае повышенной радиоактивности гранитов содержание урана в воде будет заметно выше. Растворенный уран, по нашим данным, может до 30% находиться в составе тонкодисперсной фазы (0.1–0.45 мкг/л), вероятнее

всего, в связи с гидроксидами железа. Высокая роль коллоидов в миграции $U_{раств}$ отмечается [54]. Предполагается [53, 54], что при высоком содержании органического вещества уран транспортируется и в виде органических коллоидов, хотя в Приморье это возможно в очень ограниченном количестве.

Содержания урана во взвесах рек Приморья сравнительно низкие, в среднем составляют 1.44 мкг/г, изменяясь в относительно чистых реках от 0.5 до 4.2 мкг/г, что несколько ниже среднемировых значений [21]. По другим литературным источникам, вариации $U_{взв}$ в реках Франции [57] близки к полученным нами данным (1.5–5.2 мкг/л), изменяясь в основном незначительно в период паводка, а для рек бассейна Амазонки [37] вариации больше (1–17 мкг/г). Следует отметить, что, несмотря на относительно низкие содержания, наблюдается довольно значимая корреляция взвешенных содержаний U и Th в водах невысокого загрязнения (рис. 3), что указывает на их сходный природный источник. В нашем случае несколько повышены содержания $U_{взв}$ во взвеси городских водотоков (г. Уссурийск – табл. 2). Здесь и в твердом остатке сточных вод содержание $U_{взв}$ составляет 8 мкг/г.

В ряде проб был найден растворенный таллий в значениях, соответствующих единицам нг/л и ниже. Во взвеси рек Приморья Tl , по нашим данным (по 39 пробам рек невысокого загрязнения), в среднем составляет 0.26 мкг/г (табл. 3), что несколько ниже среднемировых значений [21]. Какой-то закономерности в распределении или заметного увеличения в пробах загрязненных рек проследить не удастся.

Растворенный индий определен в воде рек ограниченно и составлял единицы нг/л. Определений индия во взвеси также было выполнено меньше в связи с его низким содержанием: среднее значение из 25 проб составило 0.1 мкг/г, а пределы изменения – 0.02–0.465 мкг/г. Наиболее низкие средние содержания $In_{взв}$ найдены в бассейне р. Усури, хотя нельзя говорить об этом уверенно, учитывая ограниченное количество анализированного материала при низком содержании элемента. Вместе с тем, прослеживается явное увеличение концентраций $In_{взв}$ в р. Рудной до 0.64 мкг/г (табл.3).

Основные закономерности распределения элементов в реках Приморья

Проведенные для рек Приморья исследования широкого круга элементов позволили установить, что их содержания различны в изученных водах, что определяется, прежде всего, их химической природой. Но для отдельных элементов вариации их содержаний были также достаточно большими, что обус-

ловлено, с одной стороны, особенностями дренируемых пород, а в случае загрязнения вод – различными типами промышленных и хозяйственно-бытовых сбросов. Литературные данные для бассейнов наиболее крупных рек мира, таких как бассейн р. Амазонки с разнообразными породами на разных участках водосбора и обильной растительностью, дают большое разнообразие в содержаниях растворенных микроэлементов даже в пределах одного бассейна. Большие вариации имеют место и во временном ряду, что отмечалось для Приморья [29, 30]. Поэтому говорить о принципиальном отличии в уровнях содержания микроэлементов в реках Приморья от мировых данных нет оснований, хотя гумидность климата, расчлененность рельефа и близость океана накладывают свои черты на процессы подготовки и выноса элементов с водосборов.

Вместе с тем отмечается общее сходство в уровнях содержаний с другими, относительно чистыми районами России, такими как Карелия, где имеются обширные данные по широкому кругу элементов, полученные наиболее современными методами [53], с северными реками по тяжелым металлам [7], по стронцию [41, 42]. Некоторые различия в уровнях содержания тяжелых металлов в реках Приморья у разных авторов [2, 28–30] можно связать как с использованием разных методик разделения фаз, методов концентрирования микроэлементов, так и различием в количестве проб и опробованных створов.

Хотя детальное геологическое описание водосборов отсутствует, но информация по укрупненным блокам позволяет наблюдать различия в составе пород (рис. 1), а обобщенные данные по основным водосборным бассейнам показывают некоторые различия в распределении ряда основных, редких и рассеянных элементов (табл. 1, 2).

В нашем случае в пределах Приморья в реках повышенного загрязнения отмечаются заметные различия в распределении элементов сульфидной группы. Так, наиболее высокие значения одной группы (Zn, Cd, Pb, As) отмечаются в р. Рудной, а другой (Ni, Cu, V, Cr, Br, I, Li, Co, Rb, Sr) – в городских водотоках; в водотоке, дренирующем стоки Ярославского ГОКа, – U, Th, Ba, Sr, Rb, Mo, Ge, Sb. В связи с различиями в источниках поступления тяжелых металлов в водотоки и в целом не найдено их тесной зависимости ни с железом, ни с другими элементами, хотя для одной территории, например, для бассейна р. Рудной, корреляция между рудными элементами была очень высокой ($r = 0.8–0.9$).

Некоторое общее увеличение количества осадочных отложений к западу (в бассейне р. Уссури),

общей щелочности пород и наличие на водосборе редкометалльной минерализации [17, 18] сопровождается уменьшением растворенных содержаний Si и увеличением – Al, Rb, Sr, Ba, Fe, Mn, U, Th, I, Br (табл. 2). Возможно, частично это связано и с их дополнительным переносом с запада, из пустынных районов Китая и Монголии [26].

По увеличению концентрации растворенных элементов (<0.45 мкм) в реках невысокого загрязнения в целом их можно скомпоновать в группы Cd, Cs, Th, Bi, U $<$ Co, Ge, Sb $<$ Cr, Mo, V $<$ As, Ni, Rb $<$ Cu, Li, Mn, Zn $<$ Ba, Al, Fe, Sr.

Как установлено на трех пробах путем последовательного перефильтровывания через фильтры 0.45 и 0.10 мкм, для ряда элементов весьма значимой является тонкодисперсная фаза (0.1–0.45 мкм), т.е. промежуточная между взвешенной и истинно растворенной формами, где элементы находятся в виде собственных гидроксидов или в связанной с ними форме. По уменьшению роли этой фазы элементы образуют ряд (>30 %) Mn, Fe, Al, Cs, Cd, V; (30–10 %) U, Ba, Rb, Cu, Sb; (<10 %) Zn, Ni, Ge, Sr, Th, Li, Mo, I, Bi, Br.

Химический состав взвешенных веществ, исследованный в меньшем объеме, тем не менее, позволяет достаточно уверенно судить об уровнях и распределении широкого спектра микроэлементов в речных взвесах Приморья (табл. 3).

Ранее для ряда элементов рек водосбора Японского моря [10, 23] была установлена их приуроченность к тонким фракциям (<0.01 мм), представленным преимущественно глинистым материалом гидрослюда-хлоритового состава. Микроскопически было установлено наличие Fe-Mn пленок на поверхности более крупных частиц, что также способствует переносу широкого круга элементов в сорбированном на гидроксидах состоянии. Но если корреляция Fe и Mn в нашем случае прослеживается более четко (рис. 3), то их связь с другими микроэлементами, а также микроэлементов между собой, как правило, более размыта, что отражает различное соотношение источников их поступления во взвесь, способности к растворению и др. Наиболее заметные корреляции в сухом веществе прослежены для Rb-Sr (Li, Cs), Zn-Fe(Mn), Th-U (рис. 3).

Полученные данные, несмотря на некоторые отличия в средних содержаниях, в основном близки к обобщенным значениям для рек Мира, полученным по [21], а также по другим многочисленным литературным источникам, приведенным выше.

Найти принципиальные различия в пространственном распределении элементов во взвеси не уда-

лось, хотя в пределах Восточного Сихотэ-Алиня несколько выше средние содержания элементов сульфидной группы, а Ge – в бассейне оз. Ханка. Кроме того, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO, MgO найдены в более низких содержаниях как во взвеси, так и во влекомых наносах в реках Восточного Сихотэ-Алиня относительно водосбора Амурского и Уссурийского заливов, а K_2O , Na_2O , SiO_2 – в более высоких. При этом во влекомых наносах выше в обоих случаях содержания SiO_2 , CaO, MgO и ниже – Al_2O_3 , K_2O , Na_2O (табл. 1).

Отношения Al_2O_3/Na_2O уменьшаются от взвесей к влекомым наносам, а SiO_2/Al_2O_3 – несколько увеличиваются, отражая в случае взвешенных наносов более заметную степень выветривания (переработки) транспортируемого реками материала.

Реки, наиболее загрязненные промышленными и бытовыми стоками, имеют повышенные содержания во взвеси значительного числа элементов (Sr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Bi), которые, вероятно, содержатся в сорбированной форме. Если соотношение во взвесах породообразующих элементов определяется соотношением минералов исходных пород, прежде всего полевых шпатов, кварца, глинистых минералов, поступающих в реки в результате механической эрозии с разных участков водосбора, то многие микроэлементы, прежде всего сульфидной группы, находятся не в составе обломков пород, а в сорбированной в той или иной степени прочности форме. В целом, по увеличению содержания во взвеси элементы выстраиваются в ряд: Al, Fe > Ba, Cr, Zn > V, Rb > Ni, Cu, Pb, Li, As > Th, Cs, Sb, Ge, U > Mo, Cd, Bi, Tl, который заметно отличается от такового для растворенных элементов. Вместе с тем, отмечаются общие черты с накоплением элементов во фракции 0.1–0.45 мкм, т. е. в виде тонкосuspendированного или крупноколлоидного вещества.

Соотношение растворенной и взвешенной форм в миграции отдельных элементов различно и близко к тому, что получено ранее на более ограниченном материале за 2005–2006 гг. [24]. Закономерность распределения остается той же: максимальное участие растворенной фазы характерно для Sr, Mo, Ge, Sc, минимальное – для Al, Cr, Fe, Mn. Та же закономерность в целом была отмечена нами и для атмосферных осадков [26].

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основании обобщения результатов исследования состава речных вод Приморья, полученных за продолжительный период (> 15 лет) с использованием современных методических приемов, установлено, что уровни содержания элементов в реках не-

высокого загрязнения, несмотря на значительные вариации, в основном соответствуют мировым данным для растворенной и взвешенной форм.

2. В связи с изменением к западу состава пород (прежде всего возрастание их основности) в бассейне р. Уссури в целом отмечается уменьшение растворенного Si и увеличение растворенных концентраций Al, Rb, Sr, Ba, Ge, U, Th, Fe, Mn, I, Br, более заметное для отдельных участков (например, в бассейне р. Илостой). Для взвесей увеличение содержаний указанных элементов прослеживается в меньшей степени из-за ограниченного количества материала: несколько выше средние содержания элементов сульфидной группы, а Ge – в бассейне оз. Ханка. Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO, MgO имеют более низкие, а K_2O , Na_2O , SiO_2 более высокие содержания в твердом веществе стока рек Восточного Сихотэ-Алиня относительно водосбора Амурского и Уссурийского заливов. Во влекомых наносах выше содержание SiO_2 , CaO, MgO и ниже – Al_2O_3 , K_2O , Na_2O .

3. Значительная часть «растворенной» формы элементов находится в виде тонкодисперсной (крупноколлоидной) фазы (0.1–0.45 мкм), наиболее характерной для Al, Fe, Mn, Cr. Соотношение элементов в этой фазе более сходно с их распределением во взвешенном веществе, чем в растворенной форме.

4. В реках с заметным загрязнением концентрации элементов в растворе и взвеси существенно возрастают в зависимости от специфики сбросов.

Работа выполнена при финансовой поддержке фондов ДВО РАН 09III-A09-518, 09-III-A-08-414, РФФИ 10-05-91158-ГФЕН, РФФИ 10-05-00658-а и ОНЗ №11. Авторы благодарят также К. Сугимори, М. Матсуо, А. Куно, С.Г. Юрченко, Г.А. Бахарева за помощь в выполнении аналитических работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиева В.И., Ломоносов И.С., Гребенщикова В.И. Динамика поступления техногенных элементов в воды Братского водохранилища // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. 2009. № 3. С. 241–247.
2. Аникеев В.В., Перепелица С.А. Оценка потоков микроэлементов в прибрежную зону Японского моря // Геохимия. 1995. № 3. С. 415–425.
3. Бреховских В.Ф., Катунин Д.Н., Островская Е.А. и др. Процессы переноса и накопления тяжелых металлов на нижней Волге // Вод. ресурсы. 1999. Т. 26, № 4. С. 451–461.
4. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
5. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 159 с.
6. Гордеев В.В., Монин А.С. Геохимия амазонской речной системы // Амазония. М.: Наука, 1984. С. 90–113.
7. Гордеев В.В. Реки Российской Арктики: Потоки осадочно-

- го материала с континента в океан // Новые идеи в океанологии. М.: Наука, 2004. Т. 2. С. 113–167.
8. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия. 2003. № 7. С. 785–792.
 9. Елпатьевский П.В., Чудаева В.А., Зазыкина Е.Ф., Аржанова В.С. Роль техногенного фактора в формировании ионного стока (на примере одной из рек Приморья) // Геохимия зоны гипергенеза и техническая деятельность человека. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976. С. 65–72.
 10. Игнатова В.Ф., Чудаева В.А. Твердый сток рек и осадки шельфа Японского моря. Владивосток: ДВО РАН, 1983. 154 с.
 11. Карнаухова Г.А. Гидрохимия Ангары и водохранилищ Ангарского каскада // Вод/ ресурсы. 2008. Т. 35, № 1. С. 72–80.
 12. Кашин В.К. Цинк в основных компонентах ландшафтов бассейна озера Байкал // Геохимия. 1999. № 1. С. 57–68.
 13. Кашин В.К., Иванов Г.М. Медь в природных водах Забайкалья // Вод. ресурсы. 2008. Т. 35, № 2. С. 239–244.
 14. Луценко Т.Н., Перепелятников Л.В. Органическое вещество в реках Приморья // Фундаментальные проблемы изучения и использования воды и водных ресурсов: Материалы науч. конф., 20–24 сент. 2005, г. Иркутск. Иркутск: Ин-т географии СО РАН, 2005. С. 294–296.
 15. Панин М.С., Сибиркина А.П. Техногенное загрязнение медью водосборной площади бассейна реки Иртыш в пределах территории Казахстана // Геохимия. 2000. № 2. С. 187–198.
 16. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 19. Вып. 3. Приморье. Л.: Гидрометеоздат, 1972. 627 с.
 17. Руб М.Г., Руб А.К. Петрология редкометалльных гранитов Вознесенского рудного узла, Приморье // Петрология. 1994. Т. 2, № 1. С. 43–67.
 18. Руб М.Г., Руб А.К., Кривошеков Н.Н., Ашихмина Н.А. Редкометалльные граниты и руды месторождения Тигровое, центральный Сихотэ-Алинь // Петрология. 1998. Т. 6, № 1. С. 16–29.
 19. Савенко В.С. Химический состав взвешенных наносов рек мира. М.: ГЕОС, 2006. 176 с.
 20. Савенко В.С. Основные закономерности химического состава взвешенных наносов рек Мира // Докл. АН СССР. 2006. Т. 407, № 4. С. 537–541.
 21. Савенко В.С. Химический состав материкового стока твердых веществ // Геохимия. 2007. № 8. С. 889–897.
 22. Чудаева В.А. Некоторые аспекты экологического состояния оз.Ханка // Экологические аспекты развития производительных сил на Дальнем Востоке. Владивосток: ДВО РАН, 1990. С. 107–116.
 23. Чудаева В.А. Миграция химических элементов в водах Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2002. 391 с.
 24. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Юрченко С.Г. Концентрации и вынос микроэлементов с речным стоком в Японское море с территории Приморья // Материалы XVII международной конференции (школы) по морской геологии “Геология океанов и морей”. М.: ГЕОС, 2007. Т. 3. С. 78–80.
 25. Чудаева В.А. Геохимия речных вод // Геосистемы Дальнего Востока на рубеже тысячелетий (Коллективная моногр. Владивосток, 2008. С. 178–194.
 26. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Юрченко С.Г. Особенности химического состава атмосферных осадков на юге Дальнего Востока // Вод. ресурсы. 2008. Т. 35, № 1. С. 1–12.
 27. В.А. Чудаева, О.В. Чудаев, С.Г. Юрченко. Влияние внешних факторов на химический состав рек Абрамовки и Илистой (бассейн оз.Ханка) // Пресноводные экосистемы бассейна реки Амур. Владивосток: Дальнаука, 2008. С. 37–44.
 28. Шулькин В.М., Богданова Н.Н., Киселев В.И. Металлы в речных водах Приморского края // Геохимия. 2007. № 1. С. 79–88.
 29. Шулькин В.М. Изменчивость химического состава речных вод Приморья как индикатор антропогенной нагрузки и ландшафтной структуры водосборов // Вестн. ДВО РАН. 2009. № 4. С. 103–114.
 30. Шулькин В.М., Богданова Н.Н., Перепелятников Л.В. Пространственно-временная изменчивость химического состава речных вод Дальнего Востока РФ // Вод. ресурсы. 2009. Т. 36, № 4. С. 428–439.
 31. Andersson P.S., Wasserburg G.L., Ingry J., Stordal M.S. Strontium, dissolved and particulate loads in fresh and brackish waters: the Baltic Sea and Mississippi Delta // Earth Planet. Sci. Lett. 1994. V. 124. P. 195–210.
 32. Chudaeva V.A., Semikina G.A. Hydrochemistry of Khanka (Xankai) lake and its ecological problems. // Geochemistry of the Earth’s Surface: The fifth Intern. Symp. (GES-5). Reykyavik, 1999. P. 165–168.
 33. Chudaeva V.A., Chudaev O.V., Sugimory K. et al. Distribution of the trace elements in the surface waters of Primorye, Russia // Water-Rock Interaction –10. Rotterdam: Balkema, 2001. P. 969–972.
 34. Chudaev O.V., Chudaeva V.A., Yurchenko S.G. Chemical composition of waters on the Pavlovsky coal quarry (Far East Russia) and surrounding areas // Proc. of the Intern. Symp. “Water Resources and Urban Environment” (Ed. Yanxin Wang). Beijing: China Environmental Science Press, 2003. P. 168–172.
 35. Dupre B., Gaillardet J., Rousseau D., Allegre C. Major and trace elements of river-born material: The Congo Basin // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60, N. 8. P. 1301–1321.
 36. Edmond J.M., Palmer M.R., Measures C.I. et al. The fluvial geochemistry and denudation rate of the Guayana Shield in Venezuela, Colombia, and Brazil // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59, N 16. P. 3301–3325.
 37. Elbaz-Poulichet F., Seyler P., Maurice-Bourgoin L. et al. Trace element geochemistry in the upper Amazon drainage basin (Bolivia) // Chem. Geol. 1999. V. 157. P. 319–334.
 38. Elbaz-Poulichet F., Braungardt Ch., Achterberg E. et al. Metal biogeochemistry in the Tinto-Odiel rivers (Southern Spain) and in the Gulf of Cadiz: a synthesis of the results of TOROS project // Continental Shelf Research. 2001. P. 1961–1973.
 39. Gaillardet J., Dupre B., Allegre C.J. A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin rivers: Erosion rates and continental crust composition // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59, N 17. P. 3469–3485.
 40. Hitchon B., Perkins E.N., Gunter W.D. Introduction to the Ground Water Geochemistry. Sherwood Park, Alberta, Canada: Geoscience Publishing Ltd., 1999. 310 p.
 41. Huh Y., Chan L.H., Edmond J.M. Lithium and isotopes in major world rivers: Implications for weathering and the oceanic budget // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. V. 62, N 12. P. 2039–2051.

42. Huh Y., Panteleyev G., Babich D. et al. The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia: II. Tributaries of the Lena, Omolon, Indigirca, Kolima and Anadyr draining the collisional. Accretionary zone of the Verhoyansk and Chersky ranges // *Geochim. Cosmochim. acta*. 1998. V. 62, N 12. P. 2053–2075.
43. Huh Y., Edmond J.M. The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia: III. Tributaries of the Lena and Anabar draining the basement terrain of the Siberian Craton and the Trans-Baikal Highlands // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63, N 7/8. P. 967–987.
44. Johanneson K.H., Lyons W.B., Graham E.Y., Welch K.A. Oxidation concentrations in Eastern Sierra Nevada Rivers-3. Boron, molybdenum, vanadium, and tungsten // *Aquat. Geochim.* 2000. V. 6. P. 19–46.
45. Kharkar D.P., Turekian K.K., Bertine K.K. Stream supply of dissolved silver, molybdenum, antimony, selenium, chromium, cobalt, rubidium and cesium to the oceans // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1968. V. 32, N 7. P. 285–298.
46. Lyons W.B., Welch K.A. Lithium in waters of a polar desert // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61, N 20. P. 4309–4319.
47. Martin J.M., Meybeck M. Chemical composition of river-born particulates // *Marine chemistry*. 1979. V. 7, N 2. P. 193–206.
48. Negrel Ph., Allegre C.J., Dupre B., Lewin E. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case // *Earth and Planetary Science Letters*. 1993. V. 120. P. 59–76.
49. Negrel Ph., Grosbois C., Kloppmann W. The labile fraction of suspended matter in the Loire River (France): multi-element chemistry and isotopic (Rb-Sr and C-O) systematics // *Chem. Geol.* 2000. 166. P. 271–285.
50. Palmer M.R., Edmond J.M. Uranium in river water // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1993. V. 57. P. 4947–4955.
51. Paulson A.J. Biogeochemical removal of Zn and Cd in the Coeur d'Alene River (Idaho, USA), downstream of a mining district // *The Science of the Total Environment*. 2001. V. 278. P. 31–44.
52. Pettersson U.T., Ingri J. The geochemistry of Co and Cu in the Kafue River as it drains the Copperbelt mining area, Zambia // *Chem. Geol.* 2001. V. 177. P. 399–414.
53. Pokrovsky O.S., Shott J. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia) // *Chem. Geol.* 2002. V. 190. P. 141–179.
54. Porcelli, Andersson P.S., Wasserburg G.J. et al. The importance of colloids and mires for the transport of uranium isotopes through the Kalix River watershed and Baltic Sea // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. V. 36. P. 826–865.
55. Reeder S.M., Hitchon B., Levinson A.A. Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada -1. Factors controlling inorganic composition // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1972. V. 36. P. 826–865.
56. Sawhney B.L. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review // *Clays Miner.* 1972. V. 20. P. 93–100.
57. Schafer J., Blanc G. Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended matter from six rivers in southwest France // *The Science of the Total Environment*. 2002. V. 298. P. 103–118.
58. Shiller A.M., Boyle E.A. Variability of dissolved trace metals in the Mississippi River // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. V. 51. P. 3273–3277.
59. Shiller A.M. Dissolved trace elements in the Mississippi River: Seasonal, interannual, and decadal variability // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997. V. 61, N 20. P. 4321–4330.
60. Shiller A.M., Mao L. Dissolved vanadium in rivers: effect of silicate weathering // *Chem. Geol.* 2000. V. 165. P. 13–22.
61. Sponda D., Karaoglu N. Environmental geochemistry and pollution studies of Aliaga metal industry district // *Environment International*. 2002. V. 27. P. 541–553.
62. Viers J., Dupre B., Polve M. et al. Chemical weathering in the drainage basin of the tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): Comparison between organic-poor and organic-rich waters // *Chem. Geol.* 1997. V. 140. P. 181–206.
63. Viers J., Dupre B., Braun J.J. et al. Major and trace abundance, and strontium isotopes in the Nyong basin rivers (Cameroon): constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments // *Chem. Geol.* 2000. V. 169. P. 211–241.

Рекомендована к печати А.И. Ханчуком

V.A. Chudaeva, O.V. Chudaev

Specific features of chemical composition of the water and suspended matter of Primorye rivers (Far East Russia)

The authors' data accumulated over many years on the chemical composition of the waters and suspended matter of Primorye rivers, first of all microelements, were summarized. A westward regional decrease in dissolved Si and an increase in Al, Rb, Sr, Ba and some other elements were ascertained. The important role of colloids in migration of dissolved Al, Fe, Mn, Cr was established. The relations of elements in this phase are more typical of suspensions than of solutions. In the rivers with appreciable pollution, concentrations of elements in solutions and suspended matter increase essentially depending on the specifics of contaminated discharge.

Key words: chemical composition, microelements, river run-off, forms of migration, suspended matter, Primorye, Far East Russia.