УДК 556:644.61:546.49

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ПРИМОРЬЯ

© 2015 г. В.М. Шулькин, С.Г. Юрченко, Д.И. Иевлев

*ФГБУН «Тихоокеанский институт географии Дальневосточного отделения
Российской академии наук», г. Владивосток***Ключевые слова:** ртуть, подземные воды, Приморский край.

В.М. Шулькин

С.Г. Юрченко

Д.И. Иевлев

Впервые на территории Приморья охарактеризованы особенности уровней концентрации ртути в подземных водах в зависимости от их химического состава и глубины горизонта опробования. Показано, что в грунтовых водах южного Приморья концентрация ртути колеблется от 0,3 до 17,0 нг/л, демонстрируя положительную зависимость от минерализации. Обнаружено, что вследствие антропогенной нагрузки грунтовые воды колодцев содержат больше сульфатов и хлоридов, а также нитратов по сравнению с подземными водами из более глубоких горизонтов тех же районов. В то же время на территории с заведомо меньшей антропогенной нагрузкой содержание ртути в подземных водах может быть выше, чем в районах со значительным антропогенным прессом.

Ртуть входит в список приоритетных загрязняющих веществ в большинстве стран мира. Это обусловлено высокой миграционной способностью данного металла, в т. ч. в атмосфере, явной токсичностью ртути и способностью к накоплению по трофической цепи. Интерес к биогеохимии ртути особенно активизировался в последнее десятилетие, после того как в 2003 г. ЮНЕП (Программа ООН по окружающей среде) признала ртуть веществом, оказывающим значительное неблагоприятное воздействие на здоровье человека. В результате совместной работы международных экспертов в 2013 г. принята Конвенция Минамата [1], направленная на охра-

ну здоровья человека и окружающей среды от антропогенных выбросов и поступления ртути, а также ее соединений. В настоящее время Конвенция подписана многими странами, включая США, Японию и Российскую Федерацию. Реализация положений Конвенции Минамата подразумевает всестороннее изучение цикла ртути в зоне гипергенеза. При этом значение имеет как концентрирование ртути в средах-депозитариях (почве, донных отложениях, организмах, растениях), так и содержание металла в воде и воздухе – средах, в которых происходит основная миграция вещества в зоне гипергенеза и которые непосредственно влияют на здоровье человека.

Для воздуха данные по концентрации ртути весьма обширны и достоверны, хотя и изменчивы в зависимости от действия природных и антропогенных факторов. Для природных вод анализ малых концентраций ртути (менее 1 нг/л) до сих пор остается проблемой для многих лабораторий, ведущих мониторинг качества вод, хотя очевидно, что надежное определение растворенных форм ртути является ключевым моментом и для характеристики качества вод, и для определения потоков ртути в экосистемах. В связи с этим особый интерес представляет изучение содержания ртути в природных водах, используемых для водоснабжения, к которым относятся поверхностные и подземные воды.

В ходе предыдущих исследований [2] было показано, что концентрация растворенных форм ртути в реках Приморья находится в интервале от 0,5 до 2,9 нг/л, что соответствует уровню незагрязненных рек мира [3]. Антропогенная нагрузка на ряд рек Приморья сопровождается значительным увеличением минерализации и содержания ряда биогенных веществ и металлов [4], но на концентрацию растворенной ртути влияет в минимальной степени. Наиболее вероятная причина – легкость перехода ртути в атмосферу и/или эффективная сорбция на взвеси и донных отложениях. Повышение концентрации ртути во взвеси антропогенно нарушенных рек г. Владивостока до 0,24–0,71 мкг/г, что соответствует загрязненным донным отложениям прилегающих морских акваторий Амурского залива [5], подтверждает важную роль сорбции ртути как механизма самоочистки вод.

Концентрация растворенной ртути в грунтовых водах, отобранных в колодцах окрестностей г. Владивостока, была более изменчива и колебалась от фоновых 0,5–2,2 до 14–16 нг/л. В колодцах центрального Приморья (Яковлевский район), где общая антропогенная нагрузка заведомо ниже, чем в районе г. Владивостока, содержание растворенной ртути достигало 73–83 нг/л, что указывало на ее вероятное эндогенное поступление по тектоническим нарушениям. При этом концентрация растворенной ртути превышала ПДК для пресноводных рыбохозяйственных водоемов, равное 10 нг/л [6], но не достигала ПДК для вод питьевого назначения – 500 нг/л [7].

Учитывая возможность накопления растворенной ртути в подземных водах и широкое использование подземных вод для локального водоснабжения Приморья, необходимо более детально изучить содержание в них растворенной ртути и определить главные контролирующие факторы. Целью данной работы является характеристика изменчивости концентрации растворенной ртути в подземных водах верхних водоносных горизонтов, вскрытых на разной глубине, в центральных и южных районах Приморья в связи с вариациями химического состава вод, геоморфологическими и геологическими особенностями строения осадочного чехла и уровнем антропогенной нагрузки.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Для характеристики пространственного распределения ртути в водах зоны активного водообмена были отобраны грунтовые воды в колодцах центрального (Яковлевский район, 19 колодцев) и южного районов Приморья (окрестности городов Владивосток и Находка, 23 колодца). Колодцы глубиной от 3 до 20 м расположены на территории с различной антропогенной нагрузкой: Яковлевский район и окрестности г. Находки – территории сельских поселений, Владивосток и его окрестности – район городской застройки, что подразумевает более интенсивную антропогенную трансформацию территории. Для оценки сезонной изменчивости ряд колодцев опробовали и зимой, и в теплое время года. Всего проанализировано 65 проб грунтовых вод.

Для характеристики химического состава и концентрации ртути в подземных водах опробованы неглубокие (до 100 м) скважины в центральном Приморье (Черниговский район, 16 скважин) и 10 на юге края в окрестностях г. Владивостока (рис. 1).

Владивосток и его окрестности расположены на юге Западной Сихотэ-Алинской гидрогеологической провинции [8]. Характерный тип подземных вод для этой территории – грунтовые воды верхней трещиноватой зоны. Подчиненное значение имеют артезианские трещинно-жильные воды, поровые воды наложенных кайнозойских структур и аллювиальных отложений [8].

Скважины в окрестностях г. Владивостока широко используются для индивидуального водоснабжения коттеджей и поставляют воду с дебитом 0,6–1,5 м³/ч с глубины от 13 до 47 м в зависимости от рельефа. Можно полагать, что это порово-пластовые воды верхнего водоносного слоя, а не грунтовые воды зоны активного водообмена. Водоносный горизонт, используемый для централизованного водоснабжения Черниговского района, расположен в пределах Приморского артезианского бассейна и приурочен к толще аллювиальных верхнечетвертично-современных, средне-нижнечетвертичных отложений и к отложениям усть-давыдовской свиты неогена [9]. Изученные

Рис. 1. Схема расположения точек отбора воды в колодцах (1) и скважинах (2) на территории Приморья (3 – тектонические разломы первого порядка: I – Арсеньевский, II – Западный Сихотэ-Алинский, III – Уссурийский).

скважины поставляют воду с дебитом 3–10 м³/с с глубины 50–100 м. Всего проанализировано 26 проб подземных вод.

Пробы воды отбирали в 2012–2014 гг., фильтровали на месте отбора через капсульный фильтр GWV Pall™ с размером пор 0,45 мкм при помощи перистальтического насоса. Параллельно отбирали пробы нефильтрованной воды для определения суммарного содержания ртути. В статье приведены данные по суммарному содержанию ртути в подземных водах. Грунтовые воды отбирали из колодцев и анализировали без фильтрации, поскольку взвеси в них было очень мало – менее 0,1 мг/л [2]. Таким образом, грунтовые воды характеризуются по суммарной концентрации ртути. Величину рН и электропроводность вод определяли на месте при помощи анализатора YSI Professional™. Концентрации сульфатов, хлоридов и нитратов определяли методом ионной хроматографии на приборе Shimadzu LC-10AVP, катионов Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu 6800.

Пробы для определения ртути подкисляли до рН = 1 концентрированной соляной кислотой квалификации ОСЧ «особо чистый» непосредственно на месте отбора проб или в лаборатории в течение дня отбора во избежание потерь ртути за счет возгонки и сорбции на стенках. Для отбора проб использовали тщательно отмытую герметично закрывающуюся стеклянную посуду.

Содержание ртути определяли методом атомно-флуоресцентной спектрометрии холодного пара по методике US EPA 245.7. Методика подробно описана в [2] и включает предварительное 30-минутное окисление уже подкисленных проб 5 мл раствора соляной кислоты (1:1) и 1 мл бромат-бромидной смеси. При этом образуется соединение BrCl, переводящее все формы ртути, включая элементарную ртуть и комплексы с органическим веществом, в ионные формы. После этого проводили измерение содержания ртути в образцах на приборе Tekran 2600. В качестве восстановителя использовался 2 % раствор хлорида олова в 10 % растворе соляной кислоты. Нижний предел обнаружения метода составлял 0,5 нг/л ртути в пробе. В ходе пробоподготовки и анализа использовали HCl «ОСЧ», дополнительно очищенную дистилляцией, деионизованную воду и прокаленные KBr «ОСЧ» и KBrO₃ «ОСЧ». Прибор калибровался непосредственно перед проведением измерений с использованием стандартов 3, 5, 10, 25 и 50 нгHg/л. Ошибка определения, оцененная с помощью метода стандартных добавок, составила 5–8 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по концентрации ртути и химическому составу изученных подземных вод в сравнении с водами крупных рек Приморья и подземными водами лесных и лесостепных ландшафтов умеренной зоны [9] приведены в таблице.

Таблица. Концентрация ртути и химические характеристики подземных вод Приморья и некоторых других регионов

Места отбора проб	Число проб, n	SEC	Hg, нг/л	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Na ⁺	NO ₃ – N
Колодцы г. Владивостока и г. Находки	30	418 / 58–722	2,6 / 0,1–14,5	48,4 / 6,2–129,6	45,5 / 2,3–187	35,8 / 5,5–57,4	19,4 / 3,1–37,1	8,1 / 0,6–38,2
Колодцы (Яковлевский район)	45	424 / 160–674	21 / 0,5–103,5	13 / 3,2–52	58 / 1,2–155	31 / 3,4–73,2	28 / 8,2–45,8	13 / 0,2–38,8
Скважины в окрестностях г. Владивостока	10	328 / 147–606	< 0,5	22,8 / 1,4–56,2	22,8 / 4,6–63,4	30,5 / 7,6–50,9	28,9 / 10,7–83,7	2,1 / 0–9,7
Скважины Черниговского района	15	374 / 153–522	19,5/7,8* 0,1–183	5,3 / 1,3–20,1	7,1 / 0,8–33	49 / 12,9–108	15,6 / 4,4–33,3	0,4 / 0–3,3
Реки Приморья		41–158**	4,4–9,3**	10,5–21***	2,0–6,4***	8,0–18,7***	5,0–9,4***	0,4–0,8***
Подземные воды: лесных ландшафтов ^{5°}		231****	23	13	13,3	26,7	16,1	5,3
южно-таежных ландшафтов ^{5°}		457****	26	8,0	12,4	49,8	32,3	1,09
лесостепных ландшафтов ^{5°}		638****	68	40,7	29,8	65,3	51,2	1,87
ПДК питьевых вод ^{6°}		н.о.	500/10 ^{7°}	500	350	н.о.	200	10

Примечание: SEC – электропроводность, мкС/см; макро-ионы и нитраты в мг/л, в числителе – среднее, знаменателе – диапазон концентраций; н.о. – не определено; * – без учета аномального значения 183 нг/л; ** – реки Уссури, Раздольная, Туманная по [2]; *** – реки Уссури, Раздольная, Туманная по [4]; **** – минерализация, мг/л; ^{5°} – по [10]; ^{6°} – ГН 2.1.5.1315; ^{7°} – ПДК для водоемов рыбохозяйственного значения [6].

Очевидно, что если воды рек Приморья являются ультрапресными с гидрокарбонатно-кальциевой минерализацией в соответствии с преобладающим типом питания за счет атмосферных осадков, подземные воды более минерализованы, хотя также могут быть отнесены к пресным с электропроводностью менее 700 мкС/см. Соответственно, концентрация макро-ионов в подземных водах значительно выше, чем в речных (см. таблицу). Активная реакция (pH) изученных подземных вод составляет 6,7±0,2, т. е. близка к нейтральной. Гидрокарбонатно-кальциевый

характер минерализации сохраняется для усредненных данных по грунтовым водам (см. таблицу), однако в некоторых колодцах, расположенных вблизи моря и/или в зоне влияния сточных вод, концентрация хлоридов повышается до 60–187 мг/л, а сульфатов до 60–130 мг/л (рис. 2 а, б) и анионный состав этих грунтовых вод становится сульфатно-гидрокарбонатным или хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатным.

В грунтовых водах г. Владивостока и его окрестностей содержание хлоридов и сульфатов в большинстве случаев коррелирует между собой и с величиной общей минерализации (см. рис. 2 а, б). В колодцах центрального Приморья (Яковлевский район) связь с минерализацией наблюдается только для хлоридов (см. рис. 2 а), а содержание сульфатов колеблется от 2,7 до 52 мг/л, но в среднем значительно меньше, чем в колодцах юга Приморья.

Содержание кальция в грунтовых водах Приморья закономерно увеличивается при возрастании минерализации, демонстрируя близкое распределение в обоих районах (см. рис. 2 в). Концентрация Na^+ в грунтовых во-

дах юга Приморья также определяется минерализацией, однако в колодцах центрального Приморья концентрация ионов натрия зависит от общей минерализации только при низкой минерализации. При электропроводности более 250 мкС/см концентрация натрия остается на уровне от 23 до 41 мг/л (см. рис. 2 з). Значимых различий между районами по концентрации Ca^{2+} в грунтовых водах не обнаружено, но среднее содержание Na^+ в грунтовых водах центрального Приморья оказалось выше, чем на юге (см. таблицу).

Средняя концентрация нитратов в колодцах в окрестностях г. Владивостока и центральном Приморье значимо не отличается вследствие высокой изменчивости внутри районов (см. таблицу). При этом, несмотря на вариабельность, наблюдается значимая корреляционная связь между содержанием нитратов и электропроводностью, которая является мерой общей минерализации (рис. 3 а).

Рис. 3. Зависимость концентрации нитратов от электропроводности в грунтовых (а) и подземных водах более глубоких горизонтов (б) в окрестностях г. Владивостока (1) и центральном Приморье (2), а также нитратов от содержания хлоридов (в).

Минерализация изученных подземных вод несколько ниже, чем грунтовых, но значительно выше, чем речных вод региона. Среднее значение величины рН в подземных водах $7,2 \pm 0,4$ близко к нейтральному. Характер минерализации подземных вод гидрокарбонатно-кальциевый в централь-

ном Приморье и гидрокарбонатно-кальциево-натриевый в подземных водах окрестностей г. Владивостока. Содержание хлоридов в подземных водах окрестностей г. Владивостока и особенно центрального Приморья в 2–8 раз ниже, чем в грунтовых водах (см. таблицу), хотя корреляция с минерализацией сохраняется (рис. 4 а).

Понижение концентрации в подземных водах относительно грунтовых наблюдается и для сульфатов. При этом сохраняется тенденция повышенного содержания сульфатов в водах скважин вокруг г. Владивостока по сравнению с центральными районами Приморья, которая наблюдалась для грунтовых вод (см. таблицу). Концентрация макрокатионов в изученных подземных водах варьирует в соответствии с общей минерализацией, но в отличие от анионов не обнаруживает значимых различий между районами. Можно лишь отметить, что подземные воды центрального Приморья характеризуются доминированием Ca^{2+} , а в скважинах в окрестностях г. Владивостока в половине проб преобладает Na^+ .

Содержание нитратов в изученных подземных водах колеблется от 0 до 9,7 мгN/л в окрестностях г. Владивостока и до 3,3 мгN/л в скважинах Черниговского района. Средняя концентрация нитратов в подземных водах

г. Владивостока также значительно выше. Однако в обоих районах содержание нитратов в подземных водах, отобранных в скважинах, существенно меньше, чем в грунтовых водах (см. таблицу, рис. 3 а, б).

Концентрация ртути в грунтовых водах в окрестностях г. Владивостока, как правило, была меньше 5 нг/л, особенно в теплое время года, т. е. близка к уровню, наблюдавшемуся в малозагрязненных реках региона. Лишь в двух колодцах в зимнее время концентрация ртути достигала 14–16 нг/л. Несмотря на разброс данных, в окрестностях г. Владивостока наблюдалась значимая корреляция между содержанием ртути и минерализацией грунтовых вод независимо от сезона (рис. 5 а). В колодцах центрального Приморья концентрация ртути варьировала в гораздо более широких пределах: 0,5–103,5 нг/л зимой и 1,6–83,8 нг/л в теплое время года. При этом независимо от сезона выделялись колодцы, где содержание ртути колебалось от 0,5 до 20–30 нг/л и наблюдалась значимая корреляция с минерализацией, и колодцы, где концентрация ртути повышалась до 38,5–103,5 нг/л без какой-либо связи с минерализацией (рис. 5 б).

Рис. 5. Зависимость концентрации ртути от минерализации вод в колодцах окрестностей г. Владивостока (а) и центрального Приморья (б) зимой (1) и в теплый период (2); подземных вод (в) центрального Приморья (3) и окрестностей г. Владивостока (4), а также связь концентрации ртути в колодцах центрального Приморья с гипсометрическим положением уровня подземных вод (г).

Концентрация ртути в изученных подземных водах в окрестностях г. Владивостока оказалась ниже предела обнаружения метода 0,5 нг/л. В подземных водах центральной части Приморья концентрация ртути колеблется от 0,35 до 21,8 нг/л и только в одной скважине с минимальной проводимостью вод 221 мкС/см концентрация ртути была повышена до 182,7 нг/л (см. таблицу). При этом, даже без учета этой аномальной пробы, наблюдается значимая обратная корреляционная связь концентрации ртути и минерализации подземных вод (рис. 5 в).

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Повышенная минерализация изученных подземных вод по сравнению с речными водами региона укладывается в общую схему формирования химического состава подземных вод за счет взаимодействия ультрапресных атмосферных осадков с почвами, почвогрунтами и верхним слоем подстилающих горных пород, в ходе которого происходит выщелачивание химических элементов из твердых фаз в воду [10]. При этом катионный состав грунтовых и подземных вод Приморья соответствует наблюдаемому в подземных водах смешанно-лесных и южно-таежных ландшафтов [10]. Однако анионный состав и грунтовых, и подземных вод Приморья имеет особенности. Во-первых, концентрация сульфатов в подземных водах, отобранных в скважинах, и особенно в грунтовых водах, отобранных в колодцах, в окрестностях г. Владивостока значительно (в 2–5 раз) выше, чем уровень сульфатов, характерный для подземных вод лесных ландшафтов умеренной зоны (8,0–13,0 мг/л) и ближе к содержанию сульфатов в подземных водах лесостепных ландшафтов 40,7 мг/л [10]. В подземных водах центрального Приморья содержание сульфатов 5,3–13,0 мг/л полностью соответствует фоновому, хотя превышение концентрации сульфатов в грунтовых водах относительно подземных наблюдается и здесь. Снижение концентрации сульфатов с увеличением глубины горизонта отбора указывает на почвенные процессы как источник сульфатов, поскольку низкая минерализация вод и гумидность климата не позволяют считать аутигенное минералообразование фактором, контролирующим снижение сульфатов в изученных подземных водах. Общий повышенный уровень сульфатов в подземных водах в окрестностях г. Владивостока обусловлен, вероятно, более высоким уровнем антропогенной нагрузки, обеспечивающим поступление в ландшафт повышенного количества растворимых сульфатов. Концентрация хлоридов в грунтовых водах и центрального, и южного Приморья также значительно (в 3–5 раз) выше, чем в подземных водах лесных ландшафтов умеренной зоны 13 мг/л и даже превышает содержание хлоридов в подземных водах лесостепных и степных ландшафтов 29,8 мг/л [9]. В подземных водах, отобранных в скважинах южного Приморья, концент-

рация хлоридов снижается в два раза по сравнению с грунтовыми водами, отобранными в колодцах, но продолжает оставаться выше фона. И только в скважинах центрального Приморья содержание хлоридов уменьшается до уровня, наблюдаемого в подземных водах лесных ландшафтов умеренной зоны (см. таблицу). Учитывая инертность хлорид-иона в процессах аутигенного минералообразования в слабоминерализованных водах [11], а также низкое содержание хлоридов в атмосферных осадках региона 0,03–9,1 мг/л [12], можно предположить, что вследствие антропогенной нагрузки в пределах селитебных территорий на поверхность ландшафта поступают растворимые соединения, обеспечивающие увеличение хлоридов в грунтовых водах. Относительно повышенное содержание хлоридов в грунтовых водах отмечалось и ранее как для Приморья [12], так и для других регионов [13]. Антропогенным источником хлоридов могут быть автомобильные выбросы [14] и коммунально-бытовые стоки [15].

Несмотря на то, что концентрации хлоридов, как и других макро-ионов, в грунтовых и подземных водах Приморья не превышают ПДК, сам по себе факт значимого повышения концентрации хлоридов и отчасти сульфатов в грунтовых водах заслуживает внимания и позволяет оценить уровень антропогенной нагрузки.

Изменение уровня содержания нитратов в изученных водах из различных источников аналогично хлоридам: максимальная концентрация наблюдается в грунтовых водах южного и центрального Приморья. В подземных водах концентрация нитратов снижается: в 4–6 раз в окрестностях г. Владивостока, в 20–30 раз в подземных водах центрального Приморья (см. таблицу). Содержание нитратов уменьшается до уровня, наблюдаемого в малозагрязненных крупных реках региона. В отличие от ионов макросостава, концентрация нитратов в 55 % проб грунтовых вод превышала ПДК для питьевых вод 10 мгN/л. При этом в колодцах, расположенных в пределах крупных селитебных территорий (г. Владивосток и окрестности), доля таких проб составляла 70 %, а в мелких поселках и деревнях снижалась до 20 %. Подобное распределение указывает на поступление нитратов из поверхностных зон селитебных ландшафтов и на антропогенный источник этого поступления.

Таким образом, химический состав грунтовых вод Приморья демонстрирует тенденцию увеличения концентрации хлоридов и в меньшей степени сульфатов по сравнению с подземными водами более глубоких горизонтов, отобранных в скважинах. Это позволяет предположить антропогенное влияние причиной данного увеличения, поскольку катионный состав грунтовых вод соответствует фоновым подземным водам. Концентрация нитратов имеет корреляционную связь как с общей минерализацией, так и с содержанием хлоридов, что подтверждает единую антропогенную природу их повышенных концентраций.

ПРИЧИНЫ ИЗМЕНЧИВОСТИ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В ГРУНТОВЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Среднее содержание ртути в грунтовых водах в окрестностях г. Владивостока ($2,6 \pm 2,5$ нг/л) соответствует уровню концентрации растворенной ртути в реках Приморья (см. таблицу), а также в других сравнительно мало-загрязненных реках бассейна Тихого и Северного Ледовитого океанов, например, р. Макензи $2,72 \pm 2,03$ нг/л [16]. Отсутствие явного сезонного тренда и наличие хотя и несильной, но значимой корреляции с минерализацией (рис. 5 а), указывает на то, что в грунтовых водах южного Приморья концентрация ртути, как и других растворенных компонентов, определяется степенью изменения атмосферных осадков в ходе их трансформации в грунтовые при просачивании через почвогрунты. Антропогенная нагрузка в пределах г. Владивостока явно влияет на макросостав грунтовых вод, однако не ведет к сколь-либо значительному их загрязнению ртутью. Известные в окрестностях Владивостока (на о. Попова) природные аномалии ртути, вызванные, как полагают [17, 18], эндогенным поступлением по тектоническому разлому, проходящему вдоль восточного берега Амурского залива, и ведущие к увеличению содержания ртути в подземных водах до 990 нг/л и в донных отложениях до 1800 нг/г [18], имеют локальный характер. Во всяком случае, в подземных водах западной части п-ова Муравьева-Амурского повышенной концентрации ртути не обнаружено.

Другая ситуация наблюдается в грунтовых водах Яковлевского района центрального Приморья (рис. 5 б). Здесь также имеются грунтовые воды с концентрацией ртути от 0,5 до 17 нг/л, демонстрирующие корреляционную связь с минерализацией. Как и на юге края, уровень содержания ртути в этих водах обусловлен взаимодействием атмосферной влаги с почвогрунтами при ее трансформации в грунтовую воду. Однако кроме этого здесь обнаружены колодцы, в которых концентрация ртути повышена до 40–100 нг/л независимо от минерализации. В то же время для этих колодцев наблюдается положительная, но нелинейная связь между содержанием ртути и гипсометрическим положением уровня отбора подземных вод (рис. 5 г). Исследуемый район совпадает с зоной тектонических нарушений глубинного залегания – Арсеньевским разломом [8], можно предположить, что источником повышенной концентрации ртути в подземных водах являются глубинные разломы, что неоднократно отмечалось для других регионов [19]. Уменьшение концентрации ртути в грунтовых водах, отобранных на более низком гипсометрическом уровне, логично объясняется большим участием в них слабо трансформированных вод поверхностного стока по сравнению с грунтовыми водами, отобранными выше.

Все изученные грунтовые воды Приморья содержат ртуть в количестве на 1,5–2,0 порядка меньше ПДК (500 нг/л) для питьевых вод. Вариации содержания ртути в грунтовых водах прямо коррелируют с общей минерализацией, что указывает на взаимодействие атмосферной влаги с почвами как на главный фактор, контролирующий концентрацию ртути в грунтовых водах [20]. Вместе с тем, в отдельных районах концентрация ртути возрастает до 50–100 нг/л, что превышает ПДК 10 нг/л, установленное для рыбохозяйственных водоемов. При этом связь с минерализацией исчезает (рис. 5 б). Вероятная причина – эндогенное поступление ртути по тектоническим разломам.

Минимальная концентрация ртути в подземных водах неглубокого (13–47 м) залегания в окрестностях г. Владивостока отражает отсутствие значительных эндогенных и антропогенных источников поступления ртути в области их питания. Учитывая, что в грунтовых и речных водах этого района концентрация ртути была выше, чем в подземных водах, отобранных из скважин (см. таблицу, [2]), можно предположить, что кроме отсутствия дополнительных источников действуют эффективные механизмы, связывающие ртуть в твердой фазе в системе вода–порода. Концентрация ртути в более глубоких подземных водах (53–120 м) водоносных горизонтов центрального Приморья повышена до 20–40 нг/л и в одной из скважин даже до 183 нг/л. При этом наблюдается значимая отрицательная связь с электропроводностью, т. е. с увеличением минерализации концентрация ртути снижается (рис. 5 в). В этих же водах с увеличением электропроводности возрастает доля Са и уменьшается доля Na (в эквивалентных процентах) (рис. 6 а). Это указывает на трансформацию катионного состава подземных вод при увеличении минерализации.

Рис. 6. Изменение эквивалентной доли Са при увеличении электропроводности (а) и зависимость концентрации ртути от эквивалентных долей Са и Na (б) в подземных водах центрального Приморья.

Можно предположить, что в образующихся в итоге более «жестких» водах подвижность ртути меньше, и концентрация растворенной ртути снижается, а в более «мягких» водах, обогащенных Na, увеличивается (рис. 6 б). Вероятно, этим и объясняется уменьшение концентрации ртути с возрастанием минерализации (рис. 5 в).

По итогам исследования можно сделать следующие выводы. Концентрация ртути в подземных водах Приморья значительно меньше ПДК для вод питьевого назначения, но в отдельных источниках центрального Приморья превышает ПДК для пресноводных объектов рыбохозяйственного значения.

В грунтовых водах г. Владивостока и его окрестностей концентрация ртути ниже, чем в грунтовых водах центрального Приморья (Яковлевский район), где общая антропогенная нагрузка заведомо ниже. Наиболее вероятно это объясняется эндогенным поступлением ртути по тектонически-активным разломам центрального Приморья.

Химический состав грунтовых вод Приморья, особенно в его южной части, демонстрирует повышенную концентрацию хлоридов, сульфатов и нитратов по сравнению с подземными водами, отобранными из нижележащих водоносных горизонтов, что обусловлено антропогенной нагрузкой в пределах селитебных территорий, которая на юге Приморья больше.

В грунтовых водах за пределами влияния эндогенного поступления концентрация ртути пропорциональна их минерализации, что указывает на процессы в почвогрунтах как на главный контролирующий фактор. В подземных водах Приморья наблюдается обратная связь концентрации ртути с минерализацией, что объясняется трансформацией катионного состава вод от Na–Ca до Ca при возрастании минерализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минаматская конвенция о ртути / офиц. сайт ЮНЕП, ООН (октябрь 2013). Режим доступа: <http://mercuryconvention.org/Convention> (дата обращения 17.04.2015).
2. Шулькин В.М., Иевлев Д.И. Новые данные по содержанию ртути в реках Приморья // Вестник ДВО РАН. 2013. № 2. С. 98–105.
3. Coquery M., Cossa D. & Martin J.-M. The distribution of dissolved and particulate mercury in three Siberian estuaries and adjacent coastal water // Water Air Soil Pollut., 1995. Vol. 80. P. 653–664.
4. Шулькин В.М., Богданова Н.Н., Перепелятников А.В. Пространственно-временная изменчивость химического состава речных вод юга Дальнего Востока РФ // Водные ресурсы. 2009. № 4. С. 428–439.
5. Аксентов К.И., Астахов А.С. Антропогенное загрязнение ртутью донных осадков залива Петра Великого // Вестник ДВО РАН. 2009. № 4. С. 115–121.

6. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения [Электронный ресурс]: Приказ Росрыболовства от 18.01.2010 № 20 (Зарег. в Минюсте РФ 09.02.2010 №16326). Доступ из справочно-правовой системы «КонсультантПлюс».
7. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Минздравсоцразвития. М. 2003. 24 с.
8. Рышков В.С. Подземные воды Дальнего Востока: уч. пос. / под ред. С.А. Хмелева. Владивосток: ДВПИ, 1988. 88 с.
9. Генеральный план Черниговского сельского поселения. Т. 2 // 0918-МО. ПЗ / ОАО «Приморгражданпроект», Владивосток. 2013. 176 с.
10. Шварцев С.А. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 366 с.
11. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 320 с.
12. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Юрченко С.Г. Химический и изотопный состав грунтовых вод центрального и южного Приморья // Тихоокеанская геология. 2008. Т. 27. № 6. С. 57–64.
13. Белецкая Н.П., Пузанов А.В., Лиходумова И.Н., Бабошкина С.В., Горбачева И.В., Балыкин Д.Н. Некоторые особенности химического состава питьевых вод Северо-Казахстанской области // Мир науки, культуры, образования. 2009. № 2 (14). С. 13–17.
14. Negrel P. & Roy S. Chemistry of rainwater of the Massif Central (France): strontium isotope and major element study // Applied Geochemistry, 1998. Vol. 13. No. 8. P. 941–952.
15. Джоши Б.К. Биогенные вещества в родниках Алиора-Бинсар в индийской части центральных Гималаев // Водные ресурсы. 2006. Т. 33. № 1. С. 94–103.
16. Leitch D. R., Carrie J., Lean D, Macdonald R.W., Stern G.A. & Wang F.Y. The delivery of mercury to the Beaufort Sea of the Arctic Ocean by the Mackenzie River // Science of the Total Environment, 2007. Vol. 373. P. 178–195.
17. Лучшеева Л.Н. Содержание ртути в компонентах экосистемы бухты Алексева (залив Петра Великого Японского моря) // Биология моря. 1995. Т. 21. № 6. С. 412–415.
18. Колесник О.Н., Колесник А.Н., Аксентов К.И. Геоэкологический мониторинг содержания ртути в компонентах морских и прибрежных экосистем Южного Приморья (на примере о. Попова) // Геология морей и океанов: мат. XVII междунар. науч. конф. М.: ГЕОС, 2007. С. 237–239.
19. Фурсов В.З. Наложенные ореолы ртути при поисках слепых и погребенных месторождений // Прикладная геохимия. Вып. 3: Прогноз и поиски / сб. статей. М., ИМГРЭ. 2002. С. 613–625.
20. Barringer J.L., Szabo, L.J., L.J.Kauffman Barringer T.H, Stackelberg P.E, Ivahnenko T., Rajagopalan S. & Krabbenhoft D.P. Mercury concentrations in water from an unconfined aquifer system, New Jersey coastal plain // Science of the Total Environment, 2005. Vol. 346. Issues 1–3. P. 169–183.

Сведения об авторах:

Шулькин Владимир Маркович, д-р геогр. наук, заведующий лабораторией геохимии, ФГБУН «Тихоокеанский институт географии Дальневосточного отделения Российской академии наук», 690041, г. Владивосток, ул. Радио, д. 7; e-mail: shulkin@tig.dvo.ru

Юрченко Светлана Григорьевна, канд. геогр. наук, научный сотрудник, лаборатория геохимии, ФГБУН «Тихоокеанский институт географии Дальневосточного отделения Российской академии наук», 690041, г. Владивосток, ул. Радио, д. 7; e-mail: yurchenko@tig.dvo.ru

Иевлев Дмитрий Игоревич, старший инженер, лаборатория геохимии, ФГБУН «Тихоокеанский институт географии Дальневосточного отделения Российской академии наук», 690041, г. Владивосток, ул. Радио, д. 7