

УДК 556.314

ОСНОВНОЙ СОЛЕВОЙ СОСТАВ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ КАК ИНДИКАТОРЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ РЕК ЮЖНОГО ПРИМОРЬЯ

Вах Елена Александровна^{1,2},
Adasea@mail.ru

Павлова Галина Юрьевна²,
pavlova@poi.dvo.ru

Михайлик Татьяна Александровна²,
tatyana_libra@mail.ru

Тищенко Павел Яковлевич²,
tpavel@poi.dvo.ru

Семкин Павел Юрьевич²,
Pahno@list.ru

¹ Дальневосточный федеральный университет,
Россия, 690091, г. Владивосток, ул. Суханова, 8.

² Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43.

Актуальность работы. Редкоземельные элементы (РЗЭ) и параметры общего солевого состава (ОСС) являются индикаторами экологического состояния речных вод и могут применяться в системе мониторинга за водными объектами.

Цель работы: комплексное исследование РЗЭ и параметров ОСС для выявления антропогенной нагрузки на бассейны рек юга Приморья.

Методы исследований. Концентрации макро ионов (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) были измерены методом ионно-обменной хроматографии (Shimadzu LC-20A), РЗЭ – масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (Thermo Finnigan Element 2). рН измеряли потенциометрическим методом, общую щелочность анализировали прямым титрованием по методу Бруевича, общая минерализация речной воды (Σn) определялась как сумма вкладов макро ионов.

Результаты. Сезонные гидрохимические исследования основного солевого состава рек южного Приморья показали, что речные воды ультрапресные, среднегодовые значения Σn не превышали 100–150 мг/л. Обнаружено значительное увеличение доли сульфат-ионов в реках: Кневичанке, Раздольной и Артемовке, в период весеннего половодья, что связано со сжиганием топлива в зимний сезон, бытовыми и канализационными стоками. Региональный уровень суммарных концентраций растворенных форм редкоземельных элементов в изученных пресных поверхностных водах изменяется от 0,16 до 2,72 мкг/л. Интервал колебаний содержания РЗЭ в водах отдельных рек составляет от 0,20 до 0,56 мкг/л. Повышенные содержания растворенных редкоземельных элементов и растворенных солей в поверхностных водах рек Раздольной, Артемовки, Кневичанки и Шкотовки определяется антропогенной нагрузкой на бассейны этих рек.

Ключевые слова:

Река, редкоземельные элементы, основной солевой состав, гидрохимия, Южное Приморье.

Введение

Реки, как наиболее подвижная часть гидросферы, очень восприимчивы к внешним условиям: составу геологических пород на водосборе, климатическим и погодным изменениям, биологическим процессам, антропогенному воздействию. Исследования основного солевого состава (ОСС) с целью выяснения механизмов формирования химического состава речных вод широко обсуждаются в литературе [1–6]. Реки Приморского края являются уникальным объектом исследований в экологическом отношении, поскольку они имеют низкую способность к самоочищению из-за особенностей гидрологического режима и малой протяженности [7]. Сезонные гидрохимические исследования в некоторых реках Приморья показали, что параметры ОСС позволяют оценить вклад структурно-

ландшафтных особенностей и антропогенной нагрузки в изменчивость химического состава речной воды [8–11].

Интерес к исследованию редкоземельных элементов (РЗЭ) в водах связан с тем фактом, что профиль распределения РЗЭ в воде в целом повторяет профиль распределения этих элементов в водовмещающих породах [12], т. е. РЗЭ могут быть использованы для выяснения процессов происхождения и эволюции вод [13, 14]. Кроме того, в последние годы появились работы по изучению редкоземельных элементов как одного из новых и малоизученных химических загрязнителей окружающей среды [15–19]. Редкоземельные элементы обладают токсичными свойствами и отрицательно влияют на здоровье человека [20]. В отечественной практике установлено ПДК для питьевой воды только для

Eu (0,3 мг/л) и Sm (0,024 мг/л) [20]. Основными источниками антропогенного загрязнения поверхностных водотоков редкоземельными элементами являются фосфорные удобрения, золоотвалы крупных ТЭЦ, месторождения сульфидных руд, отходы горнодобывающих и горноперерабатывающих предприятий, а также неочищенные хозяйственно-бытовые стоки урбанизированных территорий [21, 22].

В этой связи особую актуальность приобретает комплексное изучение ОСС и РЗЭ в речных водах. В данной работе приведены новые данные по ОСС и РЗЭ в устьевых областях восьми рек юга Приморья.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны восемь разнопорядковых рек юга Приморья, суммарная площадь водосбора которых равна 15 % площади Приморского края (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1. Краткая характеристика изученных рек

Table 1. Brief description of the studied rivers

Область Region	Река River	Площадь бассейна, км ² Basin area, km ²	Средний расход, м ³ /с Average rate, m ³ /s
II	Цукановка/Tsukanovka	170	3,9
	Гладкая/Gladkaya	458	2,5
I-B	Амба/Amba	242	6,1
	Раздольная/Razdolnaya	16800	71,9
III-B	Кневичанка/Knevichanka	476	3,4
	Артемовка/Artemovka	1460	9,2
	Шкотовка/Shkotovka	714	7,0
	Партизанская/Partizanskaya	4140	42

Примечание. Реки южной части Приморья изучались в трех гидрогеологических областях: Маньчжурской (I); Южно-Приморской (II) и Южно-Сихотэ-Алинской (III) [23]

Note: Rivers of south Primorye were studied in three hydrogeological regions: Manchurian (I); Southern Primorye (I-B) and South Sikhote-Alin (III-B) [23]

Химический состав поверхностных вод Приморья отражает, с одной стороны, различия в составе дренируемых пород, а с другой – особенности гидрогеологического зонирования территории [24]. В пределах Южного Приморья были выделены следующие основные гидрогеологические области [23]:

I – Маньчжурская область – самый южный район Приморского края и всего Дальнего Востока. Реки этой области находятся вблизи российско-китайской границы и многие из них впадают в бухту Экспедиции залива Посыета Японского моря. На территории области присутствуют небольшие наложенные межгорные кайнозойские депрессии, в которых сформированы малые артезианские бассейны, содержащие поровые пластовые напорные воды. Подземные воды, за исключением прибрежных участков, пресные. Поверхност-

ные речные воды подвержены незначительной антропогенной нагрузке.

II – Южно-Приморская область расположена в центральной части Западно-Приморской равнины – Приханкайской низменности от г. Усурийска до пос. Хороль. Реки имеют равнинный характер, располагаются в пределах Ханкайского массива, сложенного преимущественно протерозойскими метаморфическими толщами и палеозойскими гранитоидами [24]. Древние породы Ханкайского массива на значительной территории перекрыты четвертичными, неогеновыми и палеогеновыми рыхлыми отложениями, которые слагают серию впадин мощностью до 1500 м. Водные среды подвержены значительной антропогенной нагрузке из-за широко развитой на данной территории сельскохозяйственной деятельности.

III – Южно-Сихотэ-Алинская область простирается от системы Восточно-Маньчжурских гор до залива Петра Великого Японского моря. Реки имеют незначительную длину и относительно небольшой водосборный бассейн. Основной объем бассейна этих рек сложен комплексом палеозойских осадочных и магматических пород, а также молодыми палеогеновыми базальтами. Для рек этой области характерен быстрый водообмен в системе «вода-порода» и относительно низкая минерализация [23].

Пробы воды для определения ОСС были отобраны в каждой реке 4 раза в год с 2011 по 2015 гг. в наиболее значимые гидрологические режимы: зимнюю межень (январь–март), весенний паводок (май), летнюю (июль–август) и осеннюю межень (сентябрь–октябрь). Концентрация ионов Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ была измерена методом ионно-обменной хроматографии на хроматографе LC-20A Shimadzu. В качестве концентрации гидрокарбонатного иона принималась величина общей щелочности (ТА). рН измеряли потенциометрическим методом [25], общую щелочность (total alkalinity – ТА) анализировали прямым титрованием по методу Бруевича [26]. Общая минерализация речной воды (Σn) определялась как сумма вкладов макрокомпонентов:

$$\Sigma n = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{HCO}_3^-]. \quad (1)$$

Обобщенные данные ОСС изученных рек приведены в табл. 2.

Пробы речной воды для определения РЗЭ были отобраны в октябре 2013 г. Сразу после отбора пробы фильтровались и подкислялись азотной кислотой. В работе используются данные только по растворенным формам РЗЭ, в данном случае это содержание элементов в воде, получено при фильтрации через фильтр 0,45 мкм. Анализы воды на РЗЭ были выполнены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) в Университете г. Шанхая (East China Normal University).

ty, в State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research,) на приборе Element 2 фирмы Thermo Finnigan. Для нормализации полученных величин использовали концентрации РЗЭ в стандартном северо-американском сланце (NASC) [27].

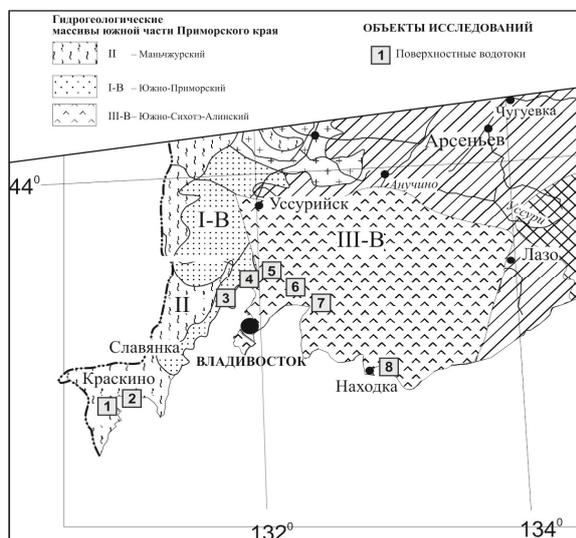


Рис. 1. Карта-схема гидрогеологического районирования (по данным А.Н. Челнокова, 1994) и объектов исследования. Поверхностные водотоки южной части Приморья изучались в трех областях: II – Маньчжурская область (1 – р. Цукановка; 2 – р. Гладкая); I-B – Южно-Приморская область (3 – р. Амба; 4 – р. Раздольная); III-B – Южно-Сихотэ-Алинская область (5 – р. Кневичанка; 6 – р. Артемовка; 7 – р. Шкотовка; 8 – р. Партизанская)

Fig. 1. Schematic map of hydrogeological zoning (according to A.N. Chelnokov, 1994) and research facilities. Rivers of the Southern Primorye were studied in three regions: II – Manchurian (1 is the Tsukanovka; 2 is the Gladkaya); I-B – Southern Primorye (3 is the Amba, 4 is the Razdolnaya); III-B – South Sikhote-Alin (5 is the Knevichanka; 6 is the Artemovka; 7 is the Shkotovka; 8 is the Partizanskaya)

Результаты и их обсуждение

Основной солевой состав

Анализ полученных данных показал, что в 7-ми из 8-ми рассмотренных рек поверхностные воды ультрапресные. Среднегодовые значения Σn в реках Партизанской, Амба, Шкотовке, Цукановке и Гладкой не превышали 100 мг/л, Раздольной и Артемовке – 150 мг/л. Исключение составляет р. Кневичанка, в водах которой среднегодовая величина Σn превышала 250, а в зимнюю межень – 450 мг/л (табл. 2). Минимальные величины Σn для этих 7-ми рек, равные в среднем 58 ± 12 мг/л, наблюдались в период весеннего половодья, когда речные воды были разбавлены слабо минерализованными тальными водами и ультрапресными атмосферными осадками. Максимальные величины Σn во всех рассмотренных реках обнаружены зимой (табл. 2). При этом в реках Шкотовке, Цукановке и

Гладкой Σn возрастала по сравнению с весенним половодьем на 20–40 %, Амбе и Партизанской – почти в 2 раза, Артемовке, Раздольной и Кневичанке – в 3,5 раза. Рост Σn в периоды минимального расхода рек авторы данной работы объясняют усилением роли высоко минерализованного грунтового питания и антропогенной нагрузкой.

По содержанию органического вещества ультрапресные воды южного Приморья достаточно однородны: среднее содержание органического углерода равно $4,1 \pm 0,4$ мг/л, а гуминовых веществ – $2,6 \pm 0,8$ мг/л. Исключение составляет р. Кневичанка, в водах которой концентрация органического углерода и гуминовых веществ в 1,5–2 раза выше, а зимой возрастает до 20 и 12 мг/л, соответственно [28]. Мы полагаем, что дополнительный вклад в величину Σn в р. Кневичанка вносят продукты бактериального разложения комплексов щелочных и щелочноземельных металлов со слабыми органическими кислотами (гуминовыми, полиуроновыми) [29]. Высокие величины ТА ($3,3$ мг-экв/л) и очень низкая концентрация растворенного кислорода (59 мкмоль/л) в р. Кневичанке в период зимней межени являются аргументом в пользу этого механизма.

Таким образом, выявленное сезонное увеличение количества растворенных солей в р. Кневичанке, бассейн которой находится под воздействием муниципальных стоков г. Артема и его окрестностей, является результатом значительной антропогенной нагрузки.

Для того чтобы оценить роль антропогенного фактора в трансформации главных ионов в реках Южного Приморья, мы рассмотрели также сезонное изменение типа минерализации речных вод. Для сравнения разнопорядковых рек использовали содержание ионов в процентах эквивалентов от общей суммы ионов в данной воде, приняв сумму анионов и катионов за 100 %. Анализ полученных данных показал, что во все периоды наблюдений тип минерализации для большинства рек существенно не изменялся: речные воды были гидрокарбонатно-кальциевыми (Раздольная, Партизанская, Шкотовка, Амба и Цукановка) или гидрокарбонатно-натрий-кальциевыми (Артемовка, Кневичанка, Гладкая). Этот результат говорит об однородности источников питания рек юга Приморья, а также характеризует антропогенную нагрузку на их бассейны, которая для большинства рассмотренных рек была минимальной в исследуемый период. В этой связи следует обратить внимание на значительное увеличение доли сульфат ионов в реках Кневичанке, Раздольной и Артемовке в период весеннего половодья. Среднегодовое относительное содержание сульфат ионов во всех рассмотренных реках южного Приморья равно $7,33 \pm 0,56$ % экв., что в 5 раз ниже относительной концентрации гидрокарбонатного иона. Весной доля сульфат ионов в реках Кневичанке, Раздольной и Артемовке возрастает до 14–16 % экв., что отра-

жает влияние антропогенной нагрузки на бассейны этих рек. Разное влияние человеческой деятельности на увеличение концентраций сульфат ионов в речных водах перечислено в работе [30]. В отношении исследуемых нами рек наиболее важными являются два фактора: сжигание угля и нефти на тепловых электростанциях г. Уссурийска (бассейн р. Раздольной) и Артема (бассейн рек Артемовки и Кневичанки) в зимний сезон и сброс коммунально-бытовых стоков от этих же городов в бассейны рек. Одним из продуктов сжигания угля и нефти является двуокись серы, которая выпадает в бассейне этих рек в виде аэрозоля, с дальнейшим образованием сульфат иона. В период снеготаяния и весенних дождей эти сульфаты попадают в речную воду. В период ледостава в местах канализационных стоков образуются гипоксические условия, при этом сера, содержащаяся в органическом веществе, переходит в малоподвижную сульфидную форму. В период весенней аэрации вод сульфидная форма серы превращается в сульфат ион. Таким образом, два человеческих фактора – сжигание топлива и канализационный сток – приводят к увеличению концентрации сульфат ионов в весенний паводок в реках Кневичанке, Раздольной и Артемовке.

Редкоземельные элементы

Региональный уровень суммарных концентраций растворенных форм РЗЭ в речных водах южной части Приморья в трех рассматриваемых ги-

дрогеологических областях изменяется от 0,16 до 2,72 мкг/л (табл. 3). Интервал колебаний содержания РЗЭ в водах отдельных рек составляет от 0,20 до 0,56 мкг/л. Общепринято, что к группе РЗЭ относятся элементы, входящие в 3-ю группу таблицы Менделеева от La до Lu (всего 14 элементов). Их делят на две группы: легкие РЗЭ (LREE) – La, Ce, Pr, Nd, Sm и тяжелые РЗЭ (HREE) – Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, иногда на три: легкие (La–Pr), средние (Nd–Gd), тяжелые (Tb–Lu) [6]. В соответствии с этим делением, в табл. 3 приведены также суммарные концентрации легкой группы РЗЭ (LREE) и тяжелой группы РЗЭ (HREE). Показатель (La/Yb)_n – отношение La к Yb, нормированное к стандартному северо-американскому сланцу [27], используется для определения характера обогащения тяжелыми РЗЭ (Yb) относительно легких (La). Для характеристики величины европия предпочтительно использовать величину европиевой аномалии (Eu/Eu*), которая рассчитывается на основании содержания европия и его соседей: самария и гадолиния, нормированных к стандартному северо-американскому сланцу (табл. 3) [31].

Наиболее высокие концентрации РЗЭ характерны для рек, водосборные бассейны которых расположены в пределах Южно-Приморской области, наиболее низкие были получены для вод Маньчжурской гидрогеологической области. Во всех изученных водотоках концентрации легких РЗЭ в значительной степени выше, чем тяжелых, и колеблются от 81 до 91 % от суммы всех

Таблица 2. TA (мг-экв/л), Σn и параметры ОСС (мг/л) в речных водах юга Приморья

Table 2. TA (mEq/l), Σn and concentrations of BSC (mg/l) in rivers of Southern Primorye

Показатель Indicators	Реки/ Rivers							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Σn	53–87 69(10)	40–59 52(13)	65–126 82(24)	54–198 145(48)	135–454 255(6)	69–239 147(5)	52–72 68(11)	75–133 98(20)
TA	0,36–0,48 0,43	0,29–0,42 0,37	0,53–1,34 0,75	0,40–1,70 1,22	0,75–3,30 1,77	0,43–0,82 0,68	0,43–0,64 0,56	0,62–1,32 0,90
Cl ⁻	6,4–15,3 10,0	5,2–7,5 6,3	5,3–9,1 6,5	5,4–17,2 12,1	18–104 47,3	7,6–66,4 32,5	2,8–7,8 4,7	3,5–5,5 4,5
SO ₄ ²⁻	6,1–7,2 6,8	4,0–4,6 4,3	5,5–7,2 6,2	11,7–15,1 14,5	23,6–36 29,7	12,8–46,2 24,2	5,7–8,0 7,0	7,6–12,5 9,0
Na ⁺	5,8–12,2 8,5	6,4–7,4 6,9	5,7–9,4 6,9	5,2–23,9 14,7	18,4–76 37,9	9,6–44,9 24,1	3,9–5,3 4,4	8,2–13,4 9,7
K ⁺	0,58–1,1 0,84	0,50–0,52 0,51	0,87–1,06 0,96	1,3–2,6 2,0	4,5–12,6 7,2	1,2–3,6 2,1	0,63–0,86 0,75	0,91–0,96 0,93
Ca ²⁺	6,4–7,4 6,8	4,0–6,0 5,0	6,5–12,7 8,3	8,0–25,3 17,8	13,2–26 18,8	7,7–21,0 13,3	7,6–9,1 8,2	9,1–16,5 11,7
Mg ²⁺	1,9–2,8 2,3	1,1–1,7 1,4	3,0–6,1 3,8	2,6–10,0 6,2	4,3–9,1 6,1	2,7–7,6 5,0	2,3–2,7 2,5	2,8–4,4 3,4
Si ⁺	5,5–6,7 6,2	4,3–6,2 5,5	2,7–9,6 7,1	3,0–7,1 5,5	3,8–6,7 4,9	5,5–6,6 5,9	6,1–8,7 7,4	4,7–6,7 5,5
pH _{in situ}	6,51–7,22 6,78	6,46–6,83 6,63	6,55–7,51 7,03	6,87–7,59 7,09	7,1–8,13 7,41	6,89–7,53 7,22	7,52–8,07 7,68	6,90–7,44 7,26

Примечание: 1 – Цукановка, 2 – Гладкая, 3 – Амба, 4 – Раздольная, 5 – Кневичанка, 6 – Артемовка, 7 – Шкотовка, 8 – Партизанская; числитель – пределы изменения, знаменатель – среднее значение, в скобках – число проб).

Note: 1 – Tsukanovka, 2 – Gladkaya, 3 – Amba, 4 – Razdolnaya, 5 – Knevichanka, 6 – Artemovka, 7 – Shkotovka, 8 – Partizanskaya; numerator – the range of variation, denominator – average value, number of samples is in brackets).

РЗЭ, особенно это относится к водотокам Южно-Сихотэ-Алинской области. Такой же диапазон значений по концентрациям легких РЗЭ наблюдаются для большинства водотоков Приморского края (80,7 %) и для рек мира (83,2) (табл. 3).

В пределах Маньчжурской области изучен характер распределения РЗЭ в наиболее крупных реках: Цукановке и Гладкой. Выявлено, что содержание растворенных форм РЗЭ в этих реках изменяется в относительно узких пределах: от 0,16 до 0,32 мкг/л (табл. 3). При этом наиболее высокие концентрации РЗЭ характерны для р. Гладкой, а наиболее низкие – для р. Цукановки. Доля легких РЗЭ находится в пределах от 81 до 85 % от общего состава. Профили распределения РЗЭ в водах водотоков Маньчжурской области, нормированные по отношению к северо-американскому сланцу [27], схожи и сопоставимы между собой по конфигурации, что, скорее всего, связано с низкой антропогенной нагрузкой на эти водотоки (рис. 2). Показатель соотношений La/Yb_n (от 0,57 до 0,84) отражает небольшое обогащение вод тяжелыми РЗЭ.

Все спектры имеют четко выраженную отрицательную цериевую аномалию ($Ce/Ce^* - 0,44-0,71$). В р. Гладкая четко проявлена отрицательная европиевая аномалия ($Eu/Eu^* - 0,55$), а для р. Цукановка – положительная европиевая аномалия ($Eu/Eu^* - 1,01$). Для обеих рек отмечается выраженная положительная аномалия диспрозия ($Dy/Dy^* - 1,19-1,33$).

В водах Южно-Приморской области содержание растворенных РЗЭ изменяется в широких пределах: от 0,31 до 2,72 мкг/л (табл. 3). При этом высокие концентрации РЗЭ характерны для рек Раздольной, Артемовки, Шкотовки, а низкие – для р. Амба. Доля легких РЗЭ по отношению к их суммарным концентрациям изменяется от 81 до 88 %, что в целом выше, в сравнении с реками Маньчжурской области. Профили распределения РЗЭ в водах водотоков Южно-Приморской области, нормированные по отношению к северо-американскому сланцу, относительно однотипны и характеризуются обогащением РЗЭ в области неодима – эрбия (рис. 2). Показатель соотношений La/Yb_n изме-

Таблица 3. Содержание растворимых форм редкоземельных элементов в поверхностных водах (мкг/л) южной части Приморского края

Table 3. Concentration of REE in surface water (ug/l) of the Southern Primorye

Области Areas	II		I-B		III-B				9	10
	1	2	3	4	5	6	7	8		
La	0,032	0,069	0,057	0,536	0,115	0,078	0,075	0,030	0,120	0,086
Ce	0,053	0,076	0,087	1,037	0,256	0,138	0,134	0,055	0,262	0,099
Pr	0,008	0,020	0,013	0,134	0,021	0,020	0,021	0,005	0,040	0,025
Nd	0,034	0,076	0,072	0,561	0,075	0,083	0,108	0,086	0,152	0,111
Sm	0,010	0,021	0,019	0,110	0,017	0,022	0,020	0,005	0,036	0,027
Eu	0,002	0,002	0,002	0,017	0,001	0,003	0,003	0,000	0,010	0,007
Gd	0,004	0,016	0,017	0,107	0,032	0,024	0,021	0,008	0,040	0,028
Tb	0,001	0,002	0,003	0,015	0,003	0,004	0,003	0,001	0,006	0,004
Dy	0,008	0,016	0,016	0,094	0,018	0,021	0,017	0,003	0,030	0,021
Ho	0,001	0,003	0,003	0,016	0,004	0,004	0,003	0,001	0,007	0,004
Er	0,005	0,009	0,006	0,042	0,007	0,008	0,009	0,002	0,020	0,012
Tm	0,001	0,001	0,001	0,006	0,001	0,001	0,001	0,000	0,003	0,002
Yb	0,004	0,012	0,009	0,039	0,008	0,011	0,010	0,003	0,017	0,011
Lu	0,000	0,002	0,001	0,006	0,002	0,002	0,001	0,000	0,002	0,002
LREE	0,139	0,264	0,249	2,396	0,485	0,344	0,361	0,182	0,620	0,353
HREE	0,023	0,060	0,057	0,325	0,077	0,074	0,066	0,018	0,125	0,085
$\Sigma=L+H(REE)$	0,162	0,323	0,306	2,721	0,562	0,418	0,426	0,200	0,745	0,438
LREE %	85,6	81,5	81,5	88,2	86,3	82,2	84,6	91,1	83,2	80,7
HREE %	14,4	18,5	18,5	11,8	13,7	17,8	15,4	8,9	16,8	19,3
Y	0,043	0,079	0,070	0,408	0,090	0,096	0,100	0,023	отс	отс.
$(La/Yb)_n$	0,847	0,57	0,63	1,22	1,32	0,71	0,70	1,12	0,68	0,74
Eu/Eu*	1,01	0,55	0,59	0,69	0,12	0,64	0,55	0,14	1,16	1,07
Ce/Ce*	0,71	0,44	0,69	0,84	1,12	0,76	0,73	0,93	0,81	0,46
Dy/Dy*	1,33	1,19	0,81	0,96	0,79	0,83	0,97	0,56	0,76	0,84

Примечание. ΣREE – общая сумма РЗЭ; LREE – сумма легких РЗЭ; HREE – сумма тяжелых РЗЭ; $Eu/Eu^*=2*Eu^*/(Sm^*+Cd^*)$; $Ce/Ce^*=2*Ce^*/(La^*+Pr^*)$; $Dy/Dy^*=2*Dy^*/(Tb^*+Ho^*)$; II – Маньчжурская область (1 – р. Цукановка; 2 – р. Гладкая); I-B – Южно-Приморская область (3 – р. Амба; 4 – р. Раздольная); III-B – Южно-Сихотэ-Алинская область (5 – р. Кневичанка; 6 – р. Артемовка; 7 – р. Шкотовка; 8 – р. Партизанская); 9 – средние значения РЗЭ в мире [32]; 10 – средние значения РЗЭ по Приморскому краю [33]

Note: ΣREE is the total amount of REE; LREE is the sum of light REE; HREE is the sum of heavy REE; $Eu/Eu^*=2*Eu^*/(Sm^*+Cd^*)$; $Ce/Ce^*=2*Ce^*/(La^*+Pr^*)$; $Dy/Dy^*=2*Dy^*/(Tb^*+Ho^*)$; II is the Manchurian region (1 is the Tsukanovka; 2 is the Gladkaya.); I-B is the Southern Primorye region (3 is the Amba, 4 is the Razdolnaya); III-B is the South Sikhote-Alin region (5 is the Knevichanka; 6 is the Artemovka; 7 is the Shkotovka; 8 is the Partizanskaya); 9 is the average value of REE in the world [32]; 10 is the average value of REE for Primorye [33]

няется в значительных пределах от 0,63 до 1,22, что отражает весьма неравномерный характер обогащение вод тяжелыми и легкими РЗЭ. Важной особенностью спектра распределения РЗЭ в этих водах является наличие четко выраженной отрицательной цериевой аномалии ($Ce/Ce^* = 0,69-0,84$) и отрицательной европиевой ($Eu/Eu^* = 0,59-0,69$). В отличие от рек Маньчжурской области спектры распределений РЗЭ вод Южно-Приморской области очень схожи и характеризуются наличием отрицательной аномалии диспрозия ($Dy/Dy^* = 0,81-0,96$).

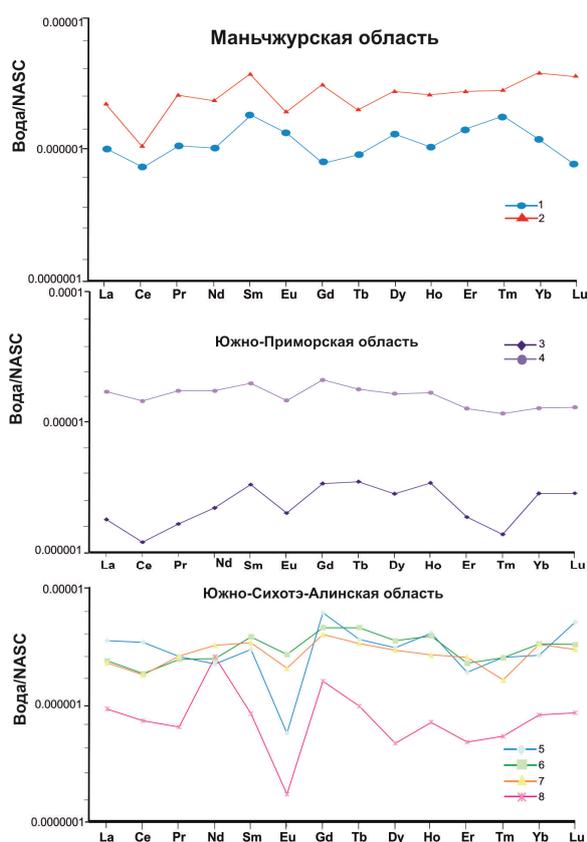


Рис. 2. Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в поверхностных водотоках юга Приморья, нормированные для трех областей: II – Маньчжурская (1 – р. Цукановка; 2 – р. Гладкая); I-B – Южно-Приморская (3 – р. Амба; 4 – р. Раздольная); III-B – Южно-Сихотэ-Алинская (5 – р. Кневичанка; 6 – р. Артемовка; 7 – р. Шкотовка; 8 – р. Партизанская)

Fig. 2. Distributions of profile of rare earth element concentrations in surface waters of southern Primorye, normalized for 3 regions: II – Manchurian (1 is the Tsukanovka; 2 is the Gladkaya); I-B – Southern Primorye (3 is the Amba, 4 is the Razdolnaya); III-B – South Sikhote-Alin (5 is the Knevichanka; 6 is the Artemovka; 7 is the Shkotovka; 8 is the Partizanskaya)

Особенности водотоков Южно-Сихотэ-Алинской области нашли свое отражение на характере распределений РЗЭ в водных средах. Содержание растворенных форм РЗЭ в водах изученных водо-

токов изменяется от 0,20 до 0,56 мкг/л (табл. 3). При этом наиболее высокие концентрации РЗЭ характерны для р. Кневичанки, а наиболее низкие – для р. Партизанской. Доля легких РЗЭ в общем составе изменяется в широких пределах от 82 до 91 %, что в целом выше по содержанию с реками Южно-Приморской области. Профили распределения РЗЭ в водотоках Южно-Сихотэ-Алинской области, нормированные по отношению к северо-американскому сланцу, отчетливо могут быть разделены на два типа по характеру фракционирования РЗЭ. Первый тип – это воды с высокими концентрациями РЗЭ и обогащенные легкими РЗЭ ($La/Yb_n = 1,12-1,32$). Для вод с низкими концентрациями РЗЭ профили распределения РЗЭ, нормированные к северо-американскому сланцу, характеризуются увеличением тяжелых РЗЭ ($La/Yb_n = 0,70$). Все воды этой области имеют ярко выраженную отрицательную европиевую аномалию ($Eu/Eu^* = 0,12-0,64$). Все спектры вод данной области, кроме реки Кневичанки, имеют четко выраженную отрицательную цериевую аномалию ($Ce/Ce^* = 0,73-0,96$). Положительная Се аномалия реки Кневичанки связана, скорее всего, с сильным загрязнением. Также обнаружена отрицательная аномалия диспрозия ($Dy/Dy^* = 0,56-0,97$).

Уровень содержания растворенных РЗЭ в поверхностных водах зависит от содержания РЗЭ в породах водосборного бассейна, временем взаимодействия вода–порода и влиянием антропогенной нагрузки территории. Эти особенности поведения РЗЭ в пресных поверхностных водах позволяют корректно подойти к оценке регионального фона содержания РЗЭ в растворенном речном стоке отдельных областей Приморья.

Сравнение усредненных значений РЗЭ по областям юга Приморья и данных по распределению РЗЭ по всему Приморскому краю и по рекам мира, нормированных по отношению к североамериканскому сланцу, показало, что профили Южно-Приморской и Южно-Сихотэ-Алинской областей похожи между собой (рис. 3). Отличие профиля Маньчжурской области от профилей других областей связано, скорее всего, с влиянием прибрежной морской акватории и проникновением в русло рек морской воды. Также идет накопление группы средних редкоземельных элементов, что характерно для рек всего Приморского края. Если рассматривать все профили с усредненными значениями по рекам Приморского края, мира и южной части Приморья, то везде выявлена Се-аномалия. В целом профили отличаются друг от друга. А усредненные профили Приморского края и мира очень схожи между собой.

Для всех исследуемых областей южного Приморья характерно наличие отрицательной аномалии Eu. Предполагается, что степень концентрации Eu в поверхностных водах определяется его концентрациями в составе пород водосборного бассейна и косвенно отражает общий геохимический

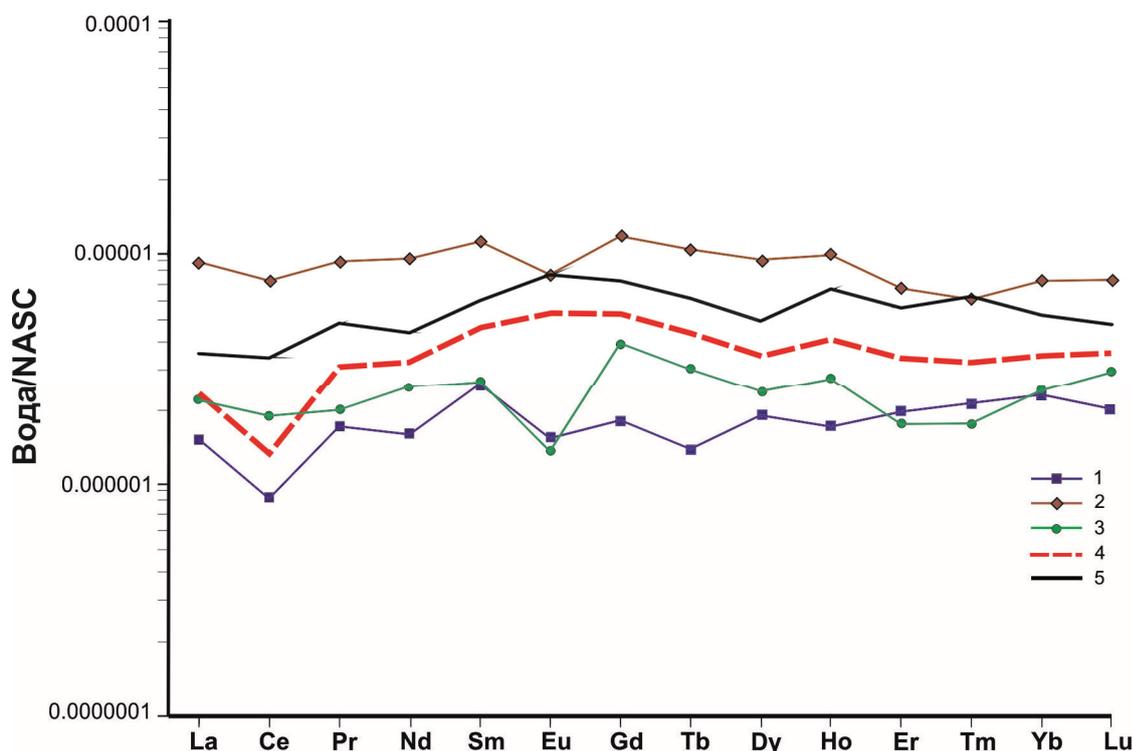


Рис. 3. Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в водах поверхностных водотоков трех гидрогеологических провинций юга Приморья, нормированные по отношению к северо-американскому сланцу (NASC). Основные гидрогеологические области: 1 – Маньчжурская (среднее из 2 анализов); 2 – Южно-Приморская (среднее из 2 анализов); 3 – Южно-Сихотэ-Алинская (среднее из 4 анализов); 4 – среднее по водотокам Приморья [33]; 5 – среднее по водотокам мира [32]

Fig. 3. Profile distributions of rare earth element concentrations in surface waters of three hydrogeological provinces of Southern Primorye, normalized with respect to the North American shale (NASC). Basic hydrogeological regions: 1 – Manchurian (average over 2 tests); 2 – South-Maritime (average over 2 tests); 3 – South Sikhote-Alin (average over 4 analyzes); 4 – average over the rivers of Primorye [33]; 5 – average over the rivers of the world [32]

фон концентраций РЗЭ зоны гипергенеза определенных территорий [33].

Заключение

1. Сезонные гидрохимические исследования основного солевого состава рек южного Приморья показали, что речные воды ультрапресные, среднегодовые значения Σn не превышали 100–150 мг/л. Тип минерализации для большинства рек существенно не изменялся: речные воды были гидрокарбонатно-кальциевыми или гидрокарбонатно-натрий-кальциевыми. Полученные результаты указывают на однородность источников питания рек юга Приморья, а также характеризуют антропогенную нагрузку на их бассейны, которая для большинства рассмотренных рек была минимальной в исследуемый период.
2. Обнаружено усиление роли антропогенного фактора в трансформации главных ионов в водах рек Кневичанка, Раздольная и Артемовка. Усиление антропогенной нагрузки на бассейны этих рек в период их максимального расхода проявляется в увеличении более чем в 2 раза до-

- ли сульфат ионов. Показано, что увеличение количества растворенных солей до 450 мг/л в бассейне р. Кневичанка в период минимального расхода реки обусловлено воздействием муниципальных стоков г. Артема и его окрестностей.
3. Региональный уровень концентраций растворенных форм в изученных пресных поверхностных водах изменяется от 0,16 до 2,72 мкг/л при интервале колебаний содержания РЗЭ в водах отдельных рек от 0,20 до 0,56 мкг/л. Наиболее высокие концентрации РЗЭ характерны для рек, водосборные бассейны которых расположены в пределах Южно-Приморской области. Наиболее низкие концентрации РЗЭ отмечены в водах Маньчжурской гидрогеологической области.
4. Содержание РЗЭ в растворенном стоке пресных вод юга Приморья отражается накоплением РЗЭ средней группы. Во всех водах проявлена отрицательная цериевая аномалия, которая меняет степень окисления с 3^+ на 4^+ , что способствует образованию малорастворимых форм и его быстрому удалению из состава растворов, и

отрицательная аномалия европия, которая обусловлена, скорее всего, его концентрациями в составе пород водосборного бассейна и косвенно отражает общий геохимический фон концентраций РЗЭ в зоне гипергенеза определенных территорий.

5. Высокие содержания растворенных РЗЭ и увеличение количества растворенных солей в поверхностных водах рек, находящихся под воз-

действием муниципальных стоков крупных населенных пунктов – г. Уссурийска (р. Раздольная), г. Артема (реки Артемовка и Кневичанка), пос. Шкотово (р. Шкотовка), – авторы объясняют антропогенной нагрузкой на бассейны этих рек.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов: SKLEC-201308, №13-05-91150-ГФЕН_а, РФФИ №16-35-60098 мол_а_док.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu M.-H., Stallard R.F., Edmond J.M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers // *Nature*. – 1982. – V. 298. – P. 550–553.
2. Stallard R.F., Edmond J.M. Geochemistry of the Amazon 2. The influence of geology and weathering environment on dissolved load // *J. Geophys. Res.* – 1983. – V. 88. – P. 9671–9688.
3. Gordeev V.V., Sidorov I.S. Concentrations of major elements and their outflow into the Laptev Sea by the Lena River // *Marine Chemistry*. – 1993. – V. 43. – P. 33–45.
4. Zhang J., Huang W.W., Letolle R.C. Jussierand Major element chemistry of the Huanghe (Yellow River), China-weathering processes and chemical fluxes // *J. Hydrol.* – 1995. – V. 168. – P. 173–203.
5. Han Y., Huh Y. A geochemical reconnaissance of the Duman (Tumen) River and the hot springs of Mt. Baekdu (Changbai): weathering of volcanic rocks in mid-latitude setting // *Chemical Geology*. – 2009. – V. 264. – P. 162–172.
6. Behavior of major and minor elements in a temperate river estuary to the coastal sea / S. Patra, C.Q. Liu, F.S. Wang, S.L. Li, B.L. Wang // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* – 2012. – V. 9. – P. 647–654.
7. Никаноров А.М., Брызгалов В.А. Реки России. Ч. IV. Реки Дальнего Востока (гидрохимия и гидроэкология) // Монография. – Ростов/Д: НОК, – 2011. – 324 с.
8. Шулькин В.М., Богданова Н.Н., Перепелятников Л.В. Пространственно-временная изменчивость химического состава речных вод Дальнего Востока РФ // *Водные ресурсы*. – 2009. – Т. 36. – № 4. – С. 428–439.
9. Гидрохимический режим эстуария реки Раздольной (Амурский залив, Японское море) / Г.Ю. Павлова, П.Я. Тищенко, Т.А. Михайлик и др. // *Вода: химия и экология*. – 2014. – № 12 (78). – С. 16–25.
10. Гидрохимический режим эстуария реки Партизанской (залив Находка, Японское море) / Г.Ю. Павлова, П.Я. Тищенко и др. // *Водные ресурсы*. – 2015. – Т. 42. – № 4. – С. 396–405.
11. Тарасенко И.А., Зиньков А.В., Оводова Е.В. Инженерно-экологические изыскания при оценке последствий ликвидации шахт в Раздольненском каменноугольном бассейне Приморского края // *Инженерные изыскания*. – 2013. – № 3. – С. 28–37.
12. Sholkovitz E.R. The aquatic geochemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // *Aquat. Geochem.* – 1995. – V. 1. – P. 1–34.
13. Rare earth contents of high pCO₂ groundwaters of Primorye, Russia: mineral stability and complexation controls / P. Shand, K.H. Johannesson, O. Chudaev, V. Chudaeva, W.M. Edmunds // *Rare earth elements in groundwater flow system.* / Ed. K. Johannesson. – Netherlands: Springer, 2005. – Ch. 1. – P. 161–186.
14. Shannon W.M., Wood S.A. The analysis of pictogram quantities of rare earth elements in natural waters // *Rare earth elements in groundwater flow system* / Ed. K. Johannesson. – Netherlands: Springer, 2005. – Ch. 1. – P. 1–37.
15. Protano G., Riccobono F. High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu-Pb-Zn mining area // *Environmental Pollution*. – 2002. – V. 117. – P. 499–514.
16. Фракционирование редкоземельных элементов в реках Восточного и Южного Сихотэ-Алиня в условиях природных и антропогенных аномалий / О.В. Чудаев, Г.А. Челноков, И.В. Брагин и др. // *Тихоокеанская геология*. – 2015. – Т. 34. – № 6. – С. 34–44.
17. Moller P., Dulski P. Rare earth elements and Yttrium in mineral and geothermal waters // *Geochemistry of the Earth's Surface: Proc. on conference*. – Gerstenberger: Balkema, 1999. – P. 527–530.
18. Lawrence M.G., Jupiter S.D., Kamber B.S. Aquatic geochemistry of the rare earth elements and Yttrium in the Pioneer River catchment, Australia // *Marine & Freshwater Res.* – 2006. – V. 57. – P. 725–736.
19. Xu Zh., Han G. Rare earth elements (REE) of dissolved and suspended loads in the Xijiang River, South China // *Applied geochem.* – 2009. – V. 24. – P. 1803–1816.
20. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп: Справ. изд. / А.Л. Бандман, Г.А. Гудзовский, Л.С. Дубейковская, Б.А. Ивин. – Л: Химия, 1988. – 512 с.
21. Баренбойм Г.М., Авандеева О.П., Коркина Д.А. Редкоземельные элементы в водных объектах (экологические аспекты) // *Вода: химия и экология*. – 2014. – № 5. – С. 42–55.
22. Kulaksiz S., Bau M. Rare earth elements in the Rhine river, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere // *Environ. Intern.* – 2011. – V. 37. – P. 973–979.
23. Результаты региональной оценки прогнозных ресурсов минеральных вод Приморского края за 1991–94 гг. / А.Н. Челноков, Б.И. Челнокова, М.В. Дружинина, О.И. Алексеев // ПТГП Гидрогеологической экспедиции. – Владивосток: Фонды Приморгеолкома, 1994. – 500 с.
24. Вах Е.А. Геохимия редкоземельных элементов в природных и техногенных водах юга Дальнего Востока России. – Владивосток: Дальневост. федерал. ун-т, 2014. – 168 с.
25. Измерение pH воды с помощью ячейки безжидкостного соединения / П.Я. Тищенко, Ч.Ш. Вонг, Г.Ю. Павлова и др. // *Океанология*. – 2001. – Т. 41. – № 4. – С. 849–859.
26. Интеркалибрация метода Бруевича для определения общей щелочности в морской воде / Г.Ю. Павлова, П.Я. Тищенко, Т.И. Волкова и др. // *Океанология*. – 2008. – Т. 48. – № 3. – С. 477–483.
27. The «North American shale composite»: its composition, major and trace element characteristics / L.P. Gromet, R.F. Dumeck, L.A. Haskin, R.L. Korotev // *Geochim. Et Cosmochim. Acta*. – 1984. – V. 48. – P. 2469–2482.
28. Продукционно-деструкционные процессы в эстуариях рек Артемовка и Шкотовка (Уссурийский залив) в летний сезон / П.Ю. Семкин, П.Я. Тищенко, Н.Д. Ходоренко и др. // *Водные ресурсы*. – 2015. – Т. 42. – № 3. – С. 311–321.

29. Тищенко П.Я., Павлова Г.Ю., Шкирникова Е.М. Щелочность Японского моря. Новый взгляд // *Океанология*. – 2012. – Т. 52. – № 1. – С. 26–39.
30. Berner R.A. Worldwide Sulfur Pollution // *J. Geophys. Res.* – 1971. – V. 76. – № 27. – P. 6597–6600.
31. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. – М.: Наука, 2006. – 360 с.
32. Вах Е.А., Харитонов Н.А., Вах А.С. Основные закономерности поведения редкоземельных элементов в поверхностных водах Приморья // *Вестник ДВО РАН*. – 2013. – № 2. – С. 90–97.
33. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in rivers waters // *Treatise on Geochemistry*. – 2003. – V. 5 – P. 225–272.

Поступила 08.12.2016 г.

Информация об авторах

Вах Е.А., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник кафедры безопасности в чрезвычайных ситуациях и защиты окружающей среды Дальневосточного федерального университета; старший научный сотрудник лаборатории гидрохимии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Павлова Г.Ю., кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гидрохимии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Михайлик Т.А., научный сотрудник лаборатории гидрохимии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Тищенко П.Я., доктор химических наук, заведующий лабораторией гидрохимии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Семкин П.Ю., младший научный сотрудник лаборатории гидрохимии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук.

UDC 556.314

BASIC SALT COMPOSITION AND RARE EARTH ELEMENTS AS INDICATORS OF ECOLOGICAL STATE OF THE RIVERS OF SOUTHERN PRIMORYE

Elena A. Vakh^{1,2},

Adasea@mail.ru

Galina Yu. Pavlova²,

pavlova@poi.dvo.ru

Tatyana A. Mikhaylik²,

tatyana_libra@mail.ru

Pavel Ya. Tishchenko²,

tpavel@poi.dvo.ru

Pavel Yu. Semkin²,

Pahno@list.ru

¹ Far Eastern Federal University,
8, Sukhanova Street, Vladivostok, 690950, Russia.

² V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute,
43, Baltiyskaya Street, Vladivostok, 690041, Russia.

Relevance. Rare earth elements (REE) and parameters of the basic salt composition (BSC) are the indicators of the ecological state of river waters and they can be used for water subjects monitoring system.

The aim of the research is a comprehensive study of the REE and BSC to identify the factors determining the anthropogenic load on the basins of the rivers of southern Primorye.

Research methods. Concentration of major ions (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) were analyzed by ion chromatography (Shimadzu LC-20A), and REE were studied by mass spectrometry with an inductively coupled plasma (Thermo Finnigan Element 2). pH was measured by potentiometric method, total alkalinity was analyzed by direct titration by Bruyevich method, and total mineralization (Σn) is the total concentration of major ions.

Results. Seasonal hydrochemical study of the BSC of southern Primorye rivers showed that river water is low-mineralized, average annual Σn does not exceed 100–150 mg/l. The investigation detected the significant increase in a part of sulfate ions in rivers Knevichanka, Razdolnaya and Artemovka during the spring flood, which is associated with fuel combustion in winter season, and household sewage. Regional level of total concentration of dissolved REE in the studied surface water varies from 0,16 to 2,72 mg/l. REE interval fluctuations in the water of some rivers is from 0,20 to 0,56 mg/l. High concentration of rare earth elements and dissolved salts in surface water of Razdolnaya, Artemovka, Knevichanka and Shkotovka rivers is associated with anthropogenic load on the basins of these rivers.

Key words:

River, rare earth elements, basic salt composition, hydrochemistry, Southern Primorye.

The research was financially supported by the grants SKLEC-201308, no. 13-05-91150-ГФЕН_а, RFBR 16-35-60098 мол_а док.

REFERENCES

1. Hu M.-H., Stallard R.F., Edmond J.M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers. *Nature*, 1982, vol. 298, pp. 550–553.
2. Stallard R.F., Edmond J.M. Geochemistry of the Amazon 2. The influence of geology and weathering environment on dissolved load. *J. Geophys. Res.*, 1983, vol. 88, pp. 9671–9688.
3. Gordeev V.V., Sidorov I.S. Concentrations of major elements and their outflow into the Laptev Sea by the Lena River. *Marine Chemistry*, 1993, vol. 43, pp. 33–45.
4. Zhang J., Huang W.W., Letolle R.C. Jusserand Major element chemistry of the Huanghe (Yellow River), China-weathering processes and chemical fluxes. *J. Hydrol.*, 1995, vol. 168, pp. 173–203.
5. Han Y., Huh Y. A geochemical reconnaissance of the Duman (Tumen) River and the hot springs of Mt. Baekdu (Changbai): weathering of volcanic rocks in mid-latitude setting. *Chemical Geology*, 2009, vol. 264, pp. 162–172.
6. Patra S., Liu C.Q., Wang F.S., Li S.L., Wang B.L. Behavior of major and minor elements in a temperate river estuary to the coastal sea. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2012, vol. 9, pp. 647–654.
7. Nikanorov A.M., Bryzgalov V.A. *Reki Rossii* [Rivers of Russia]. Rostov/D, NOK Publ., 2011. 324 p.
8. Shulkin V.M., Bogdanova N.N., Perepelyatnikova L.V. Spatial and temporal variability of chemical composition of river waters of the Russian Far East. *Water Resources*, 2009, vol. 36, no. 4, pp. 428–439. In Rus.
9. Pavlova G.Yu., Tishchenko P.Ya., Mikhaylik T.A., Semkin P.Yu., Tishchenko P.P., Shkirnikova E.M. *Gidrokhimicheskiy rezhim estuariya reki Razdolnoy (Amurskiy zaliv, Yaponskoe more)* [Hydrochemical regime of the river estuary Razdolnaya (Amur Bay, Sea of Japan)]. *Woda: khimiya u ekologiya*, 2014, no. 12 (78), pp. 16–25.
10. Pavlova G.Yu., Tishchenko P.Ya., Semkin P.Yu., Shkirnikova E.M., Mikhaylik T.A., Barabanshchikov Yu.A. Hydrochemi-

- cal regime of estuary of Partizanskaya river, Nakhodka bay, the Sea of Japan. *Water Resources*, 2015, vol. 42, no. 4, pp. 396–405. In Rus.
11. Tarasenko I.A., Zinkov A.V., Ovodova E.V. Engineering-ecological survey when estimating the consequences of liquidation of the Razdolnenskiy Coalfield mines in Primorskiy Krai. *Inzhenerye izyskaniya*, 2013, no. 3, pp. 28–37. In Rus.
 12. Sholkovitz E.R. The aquatic geochemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquat. Geochem.*, 1995, vol. 1, pp. 1–34.
 13. Shand P., Johannesson K.H., Chudaev O., Chudaeva V., Edmunds W.M. Rare earth contents of high pCO₂ groundwaters of Primorye, Russia: mineral stability and complexation controls. *Rare Earth Elements in Groundwater Flow System*. Ed. K. Johannesson. Netherlands, Springer, 2005. pp. 161–186.
 14. Shannon W.M., Wood S.A. The analysis of pictogram quantities of rare earth elements in natural waters. *Rare earth elements in groundwater flow system*. Ed. K. Johannesson. Netherlands, Springer, 2005. Ch. 1, pp. 1–37.
 15. Protano G., Riccobono F. High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu-Pb-Zn mining area. *Environmental Pollution*, 2002, vol. 117, pp. 499–514.
 16. Chudaev O.V., Chelnokov G.A., Bragin I.V., Kharitonova N.A., Blokhin M.G., Aleksandrov I.A. REE fractionation in the rivers of Eastern and Southern Sikhote Alin with natural and anthropogenic anomalies. *Russian journal of pacific geology*, 2015, vol. 34, no. 6, pp. 34–44. In Rus.
 17. Moller P., Dulski P. Rare earth elements and uttrium in mineral and geothermal waters. *Proceeding on conference Geochemistry of the Earth's Surface*, 1999, pp. 527–530.
 18. Lawrence M.G., Jupiter S.D., Kamber B.S. Aquatic geochemistry of the rare earth elements and yttrium in the Pioneer River catchment, Australia. *Marine & Freshwater Res.*, 2006, vol. 57, pp. 725–736.
 19. Xu Zh., Han G. Rare earth elements (REE) of dissolved and suspended loads in the Xijiang River, South China. *Applied geochem.*, 2009, vol. 24, pp. 1803–1816.
 20. Badman A.L., Gudzovskiy G.A., Dubeykovskaya L.S., Ivin B.A. *Vrednye khimicheskie veshchestva. Neorganicheskie soedineniya elementov I–IV grupp* [Harmful chemicals. Inorganic compounds of elements of groups I-IV]. Leningrad, Khimiya Publ., 1988. 512 p.
 21. Barenboym G.M., Avandeeva O.P., Korkina D.A. Redkozemelnye elementy v vodnykh obektakh (ekologicheskie aspekty) [Rare earth elements in water bodies (environmental aspects)]. *Woda: khimiya u ekologiya*, 2014, no. 5, pp. 42–55.
 22. Kulaksiz S., Bau M. Rare earth elements in the Rhine river, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. *Environ. Intern.*, 2011, vol. 37, pp. 973–979.
 23. Chelnokov A.N., Chelnokova B.I., Druzhinina M.V., Alekseenko O.I. Rezultaty regionalnoy otsenki prognoznykh resursov mineralnykh vod Primorskogo kraya za 1991–94 gg. [The results of regional assessment of probable resources of mineral waters of Primorye Territory for 1991–1994.]. PGGP *Gidrogeologicheskoy ekspeditsii*, Vladivostok, Fondy Primorgeolkomu, 1994. 500 p.
 24. Vakh E.A. *Geokhimiya redkozemelnykh elementov v prirodnykh i tekhnogennykh vodakh yuga Dalnego Vostoka Rossii* [Geochemistry of rare earth elements in natural and technogenic waters in the south of the Russian Far East]. Vladivostok, Far East Federal University Press, 2014. 168 p.
 25. Tishchenko P.Ya., Pavlova G.Yu., Wong C.S., Johnson W.K., Kang D.-J., Kim K.-R. Measurement of Ph values in seawater using a cell without a liquid junction. *Oceanology*, 2001, vol. 41, no. 4, pp. 849–859. In Rus.
 26. Pavlova G.Yu., Tishchenko P.Ya., Volkova T.I., Dickson A., Wallmann K. Intercalibration of Bruevich method to determine total alkalinity in seawater. *Oceanology*, 2008, vol. 48, no. 3, pp. 477–483. In Rus.
 27. Gromet L.P., Dumek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. The «North American shale composite»: its composition, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochm. Acta.*, 1984, vol. 48, pp. 2469–2482.
 28. Semkin P.Y., Tishchenko P.Y., Khodorenko N.D., Zvalinskii V.I., Mikhailik T.A., Sagalae S.G., Stepanova V.I., Tishchenko P.P., Shvetsova M.G., Shkirknikova E.M. Production-destruction processes in estuaries of the rivers of Artemovka and Shkotovka (Usuri Bay) in summer. *Water Resources*, 2015, vol. 42, no. 3, pp. 311–321. In Rus.
 29. Tishchenko P.Y., Pavlova G.Y., Shkirknikova E.M. A new look at the alkalinity of the Sea of Japan. *Oceanology*, 2012, vol. 52, no. 1, pp. 26–39. In Rus.
 30. Berner R.A. Worldwide Sulfur Pollution. *J. Geophys. Res.*, 1971, vol. 76, no. 27, pp. 6597–6600.
 31. Dubinin A.V. *Geokhimiya redkozemelnykh elementov v okeane* [Geochemistry of rare earth elements in the ocean]. Moscow, Nauka Publ., 2006. 360 p.
 32. Vakh E.A., Kharitonova N.A., Vakh A.S. Principal regularities of behaviour of rare-earth elements in surface water of Primorye. *Vestnik DVO RAN*, 2013, no. 2, pp. 90–97. In Rus.
 33. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in rivers waters. *Treatise on Geochemistry*, 2003, vol. 5, pp. 225–272.

Received: 8 December 2016.

Information about the authors

Elena A. Vakh, Cand. Sc., researcher, Far Eastern Federal University; senior researcher, V.I. Ilichev Pacific Oceanological Institute.

Galina Yu. Pavlova, Cand. Sc., leading researcher, V.I. Ilichev Pacific Oceanological Institute.

Tatyana A. Mikhailik, researcher, V.I. Ilichev Pacific Oceanological Institute.

Pavel Ya. Tishchenko, Dr. Sc., head of the laboratory, V.I. Ilichev Pacific Oceanological Institute.

Pavel Yu. Semkin, junior researcher, V.I. Ilichev Pacific Oceanological Institute.