

## ВЛИЯНИЕ КОЛЬМАТИРОВАНИЯ ФИЛЬТРОВ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСТИННО-РАСТВОРЕННЫХ И КОЛЛОИДНЫХ ФОРМ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕЧНЫХ ВОДАХ

© 2022 г. В. М. Шулькин<sup>а, \*</sup>, Н. Н. Богданова<sup>а</sup>, Е. В. Еловский<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Тихоокеанский институт географии ДВО РАН,  
Владивосток, 690041 Россия

<sup>б</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,  
Владивосток, 690022 Россия

\*e-mail: shulkin@tigdvo.ru

Поступила в редакцию 04.10.2020 г.

После доработки 03.07.2021 г.

Принята к публикации 27.07.2021 г.

Охарактеризовано влияние кольматирования мембранных фильтров на химический состав фильтратов при последовательной фильтрации от 100 до 500 мл речной воды с шагом 100 мл. Работа проведена на примере типичных рек южной части Дальнего Востока, опробованных при различных водных режимах и содержании взвеси от 23 до 270 мг/л. Концентрация сульфатов, хлоридов, растворенного органического углерода, нитратов и таких элементов, как Li, B, Si, Ni, Cu, As, Sr, Rb, Mo, Ba, U, V, практически не зависела от степени кольматирования фильтра. В то же время для редкоземельных элементов и элементов гидролизатов (Hf, Zr, Nb), а также Mn и Co обнаружено значимое (на 30–60%) снижение концентрации в фильтрате по мере фильтрации 500 мл пробы. Особенно значительно влияние кольматирования на концентрацию Fe, Al, Ti, Pb, которая уже после фильтрации 200 мл снижалась на 70–90% по сравнению с данными после первых 100 мл или после капсульного фильтра. Недооценка содержания коллоидных форм ряда металлов в речных водах – наиболее очевидное следствие игнорирования эффекта кольматирования. Обсуждены возможные способы минимизации влияния кольматирования.

*Ключевые слова:* речные воды, артефакты фильтрации, растворенные и коллоидные формы металлов, качество вод.

DOI: 10.31857/S0321059622010163

### ВВЕДЕНИЕ

Доминирующая роль взвешенных и коллоидных форм многих химических элементов – главная особенность миграции вещества в речных водах [2, 12]. Поэтому надежное разделение между этими формами и растворенными – одно из условий для правильной оценки качества речных вод, особенностей сезонной изменчивости их химического состава, потоков химических элементов с речным стоком. Фильтрация через мембранные или капсульные фильтры с размером пор 0.45 или 0.22 мкм – наиболее часто используемый метод разделения растворенных и взвешенных форм [6, 35]. При этом в “растворенную” фракцию, по определению, входит большинство коллоидных форм (0.001–0.45 мкм), а во взвешенную – часть крупных коллоидов (0.45–1 мкм).

При использовании фильтрации как метода разделения взвешенных и коллоидных/растворенных форм миграции элементов возникает ряд

методических проблем. Проблема загрязнения растворенной фазы в процессе отбора, фильтрации и анализа в основном преодолена внедрением “чистых” методов отбора, обработки и анализа вод [9, 17, 20], хотя методическое совершенствование продолжается по сей день [30]. Следующая проблема, связанная с разделением коллоидных и растворенных форм, успешно решается применением различных вариантов ультрафильтрации, особенно в сочетании с диализом [23, 24, 33].

Третья проблема связана с неопределенностью разделения взвешенных частиц и крупных коллоидов при фильтрации через фильтры с размером пор 0.45/0.22 мкм за счет кольматирования пор. При этом уменьшается фильтрующая способность и часть крупных коллоидов размером <0.45/0.22 мкм задерживается на фильтре, а концентрация химических элементов, связанных с этими коллоидами, в фильтрате снижается. Это явление активно обсуждалось более 20 лет назад



Рис. 1. Картограмма района работ. 1 – места отбора проб речных вод.

[13, 16, 17, 20, 32, 35], однако, судя по последней сводке [15], окончательного решения проблемы до сих пор не найдено. Это объясняется тем, что степень коагулирования зависит не только от характеристики фильтров и способов фильтрации, которые могут быть стандартизованы, но и от свойств взвешенного и коллоидного материала, которые могут меняться от реки к реке, а в пределах одной реки и по сезонам. В качестве способа уменьшения влияния коагулирования рекомендовано использовать капсульные фильтры со значительно большей фильтрующей способностью [17, 35]. Тангенциальная фильтрация [21] и использование фильтровальных ячеек с перемешиванием [23] не сопровождаются коагулированием, однако технически более сложны и могут вести к нарушению соотношения коллоидных форм [33]. Другое решение – минимизация объема фильтруемой воды [25, 30]. Показано, что при пропускании через фильтр с размером пор 0.45 мкм 50 мл речной воды с содержанием взвеси 20–200 мг/л концентрация Fe, Cu, Zn, U в фильтрате значимо не менялась [25]. Однако, как правило, фильтруется 0.5–1.0 л речной воды через фильтры 0.45/0.22 мкм, и первые 100–300 мл порции фильтрата используются для ополаскивания фильтровальной системы и посуды [22, 24, 33]. Таким образом, не исключено, что при этом для дальнейшего изучения распределения металлов по коллоидным фракциям используется вода с уже уменьшенным содержанием крупных коллоидов. Задача настоящей работы – оценка влияния

коагулирования на концентрацию в фильтратах широкого круга элементов: Fe, Al, Ti, Pb, PЗЭ, Hf, Zr, Nb, Mn, Co, а также Li, B, Si, Ni, Cu, As, Sr, Rb, Mo, Ba, U, V – при фильтрации проб речных вод объемом 100–500 мл через мембранные фильтры с размером пор 0.45 мкм. Такая оценка могла бы способствовать оптимизации схемы разделения взвешенных и коллоидных/растворенных форм химических элементов при проведении мониторинга и оценки качества речных вод. Химический состав фильтратов после мембранных фильтров сравнивали с таковым после капсульных фильтров с тем же размером пор, но с большей площадью фильтрации, которые являются альтернативой мембранным [35].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### *Характеристика исследованных рек*

Для решения поставленной задачи использовали пробы воды типичных средних по размеру рек в южной части Приморского края – Раздольной и Туманной, подверженных ощутимой, но не экстремальной антропогенной нагрузке, а также рек Бикин и Большая Уссурка (Б. Уссурка) (рис. 1), дренирующих таежные относительно мало освоенные водосборы.

Раздольная – одна из главных рек Приморского края РФ со среднемноголетним расходом воды 75 м<sup>3</sup>/с и площадью водосбора 16 830 км<sup>2</sup> [4]. При этом 60% бассейна расположено на территории КНР. Достаточно высокая степень хозяйственной освоенности территории водосбора обуславливает повышенное содержание в речных водах биогенных веществ [3] и ряда металлов [7]. Водный режим р. Раздольной характеризуется зимним минимумом расхода (5–10 м<sup>3</sup>/с) в период ледостава, весенним половодьем (250–350 м<sup>3</sup>/с) в апреле–мае, летними муссонными паводками (до 440–510 м<sup>3</sup>/с) в августе–сентябре с последующим уменьшением расхода воды до 20–30 м<sup>3</sup>/с во второй половине осени. Сезонная изменчивость содержания взвеси в р. Раздольной также весьма велика: от 3–6 мг/л зимой до 300–400 мг/л в паводки при среднем 73 мг/л [7], что достаточно близко к имеющейся оценке 55 мг/л по данным Росгидромета [4]. Пробы р. Раздольной, использованные в данной работе, отбирали в нижнем течении (43°18.2′ с.ш., 131°47.6′ в.д.) в теплый период года при различных водных режимах (табл. 1).

Туманная – самая крупная река на западном побережье Японского моря с водосбором (41 200 км<sup>2</sup>), принадлежащим КНР (70%) и Северной Корее (30%). Только на последних 17 км в нижнем течении (42°17.6′ с.ш., 130°41.8′ в.д.) в июле 2017 г. в период муссонного паводка (табл. 1). Водный режим

**Таблица 1.** Гидрохимические параметры рек Раздольной (R-80, R-83, R-91), Туманной (Т-66), Б. Уссурка (U-2) и Бикин (U-3) во время отбора проб для изучения роли кольматирования (TP – общий растворенный фосфор, DSi – растворенный Si, SS – содержание взвеси; проводимость EC – мкС/см, остальные параметры – мг/л)

| Проба | Дата       | EC   | SS   | pH   | DOC  | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | P-TP  | DSi  |
|-------|------------|------|------|------|------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|-------|------|
| R-80  | 16.08.2018 | 98   | 270  | 7.20 | 8.0  | 4.4             | 8.4                           | 0.56                           | 0.035 | 10.1 |
| R-83  | 20.11.2018 | 116  | 23   | 7.87 | 4.6  | 5.2             | 10.8                          | 0.84                           | 0.025 | 11.4 |
| R-91  | 25.07.2019 | 73   | 110  | 7.25 | 8.5  | 1.9             | 5.1                           | 0.47                           | 0.031 | 8.8  |
| Т-66  | 25.07.2019 | 116  | 341  | 7.55 | 4.3  | 4.9             | 9.9                           | 1.04                           | 0.047 | 8.3  |
| U-2   | 13.08.2019 | 49.8 | 32.4 | 7.21 | 7.4  | 0.8             | 2.9                           | 0.32                           | 0.016 | 5.5  |
| U-3   | 13.08.2019 | 38.4 | 30.4 | 7.09 | 14.7 | 0.6             | 3.9                           | 0.14                           | 0.019 | 5.6  |

р. Туманной подобен таковому р. Раздольной. По данным ближайшей к устью станции по измерению расхода воды, расположенной в 70 км от устья, среднемноголетний расход воды р. Туманной составляет 215 м<sup>3</sup>/с [34]. Содержание взвеси в р. Туманной колеблется от 3–6 мг/л зимой до 40–50 мг/л весной и до 180–540 мг/л в периоды летнего муссона. Вода р. Туманной, исследуемая в данной работе, отобрана в июле 2019 г. в период высокой воды при содержании взвеси 341 мг/л.

По сравнению с р. Раздольной, р. Туманная содержит заметно большую концентрацию соединений азота и фосфора (табл. 1) в соответствии с большей плотностью населения и более интенсивной антропогенной, в том числе агропромышленной, нагрузкой. Плотность населения на территории бассейна р. Раздольной составляет 38.6 чел/км<sup>2</sup> в РФ, и 29.8 чел/км<sup>2</sup> в китайской части водосбора; а на территории бассейна р. Туманной – 53.4 чел/км<sup>2</sup> [5, 10].

Реки Б. Уссурка (водосбор 29 500 км<sup>2</sup>, среднемноголетний расход 283 м<sup>3</sup>/с) и Бикин (водосбор 22 300 км<sup>2</sup>, среднемноголетний расход 238 м<sup>3</sup>/с) обеспечивают 2/3 водного стока р. Уссури – главного правого притока р. Амур на территории РФ. Водный режим рек Б. Уссурка и Бикин близок к таковому рек Раздольной и Туманной: зимняя межень, невысокое половодье, летние дождевые паводки. В отличие от водосборов рек Раздольной и Туманной, большая часть водосборов рек Б. Уссурка и Бикин покрыты тайгой. Залесенность бассейна р. Б. Уссурка составляет >90%. Для водосбора нижнего течения р. Бикин, кроме того, характерны обширные заболоченные поймы – “мари”. Доля агроландшафтов в северной части Приморского края, где расположены водосборы рек Б. Уссурка и Бикин, – 5–7%. Плотность населения на территориях бассейнов этих рек составляет в среднем 0.8–1.6 чел/км<sup>2</sup> [5], т.е. весьма невелика. Точки отбора проб – в нижнем течении рек (рис. 1). Отбор проб проводился в период летнего паводка, однако даже в этих условиях содержание взвеси составляло 30–32 мг/л при

пониженной концентрации макро-ионов и биогенных элементов (N, P, Si), но при повышенном содержании растворенного органического углерода, особенно в р. Бикин.

#### Отбор проб и фильтрация

Пробы воды отбирали с речного берега, используя полиэтиленовую емкость, закрепленную на трехметровом пластиковом шесте. Фильтрацию проводили в течение нескольких часов после возвращения в лабораторию в ламинарном боксе с потоком фильтрованного воздуха. Аликвота пробы объемом 500 мл фильтровалась порциями по 100 мл через предварительно взвешенную мембрану “Millipore Durapore PVDF” (диаметр 47 мм, размер пор 0.45 мкм, площадь фильтрации 15 см<sup>2</sup>), помещенную в поликарбонатный фильтродержатель “Sartorius”. Уже предварительно отмытая фильтровальная система дважды ополаскивалась 50 мл высокоочищенной воды Milli-Q (18 МОм) непосредственно перед фильтрацией с применением невысокого (0.2–0.3 бар) вакуума для удаления лишней влаги. Каждую порцию фильтрата анализировали как отдельную пробу. Время фильтрации засекали секундомером для контроля процесса кольматирования по скорости фильтрации. Изменение pH в ходе фильтрации определяли на pH-метре “Mettler Toledo” с комбинированным электродом. Использовали 30–50 мл каждой порции фильтрата для трехкратного ополаскивания уже вымытых емкостей для проб. Фильтрат для определения макро-ионов, нитратов и растворенного органического углерода (РОУ) наливали в плотно закрываемые стеклянные бутылочки объемом 30 мл и хранили в холодильнике не более нескольких дней; фильтраты для определения химических элементов методом ИСП-МС – в полипропиленовые закрывающиеся пробирки объемом 50 мл с последующим подкислением дважды перегнанной HNO<sub>3</sub> до pH 2. Параллельно аликуота пробы фильтровалась через капсульный фильтр “Pall GWV” с размером пор 0.45 мкм и площадью фильтрации 700 см<sup>2</sup> при

помощи перистальтического насоса. Первые 50–100 мл этого фильтрата использовали для ополаскивания емкостей для проб. Фильтрация 100 мл высокоочищенной воды Milli-Q проводилась для оценки и контроля возможного загрязнения при фильтрации.

Вся посуда, использованная для отбора, обработки и хранения проб, а также фильтрационная установка мылись дистиллированной водой, вымачивались 0.1 М HCl, вновь отполаскивались бидистиллированной водой, затем водой Milli-Q и сушились в ламинарном боксе. Фильтры также промывались кислотой и водой Milli-Q. Персонал, участвовавший в процедурах отбора и фильтрации, использовал разовые пластиковые перчатки.

#### *Методы химического анализа*

Электропроводность как мера общей минерализации измерялась прибором “YSI Pro Plus”. Во время фильтрации измеряли pH pH-метром “Mettler Toledo Seven Compact”. Точность измерений pH составляла 0.02 единицы pH. POУ определяли высокотемпературным каталитическим окислением на приборе “Shimadzu TOC-V scrp” с точностью  $\pm 5\%$  относительных. При определении POУ холостые пробы составляли  $\leq 0.1$  мг/л.

Содержание анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$  определяли методом ионной хроматографии на “Shimadzu LC-10” с точностью  $\pm 4\text{--}5\%$ . Содержание взвеси *SS* оценивали взвешиванием фильтров до и после фильтрации 500 мл проб воды и сушки при 80°C. Гранулометрический состав речной взвеси определяли методом лазерной дифракции на приборе “Fritsch Analysette-22”. Все аналитические работы, кроме ИСП-МС-анализа, проводились на базе Центра коллективного пользования (ЦКП) ТИГ ДВО РАН – “shared research facilities of PGI FEBRAS”).

Подкисленные фильтраты анализировали на ряд микроэлементов от Li до U методом ИСП-МС на спектрометре “Agilent 7700x” в ЦКП ДВГИ ДВО РАН с In в качестве внутреннего стандарта. Правильность результатов контролировалась регулярным анализом стандартных образцов донных отложений BCSS-1 и воды CRM-TMDW-A. Разница между полученными и паспортными данными была  $\leq 15\%$ . Результаты холостых проб при фильтрации составляли  $< 10\%$  концентраций, определяемых в пробах для большинства микроэлементов, за исключением Zn, холостые для которого оказались сопоставимы с концентрацией в фильтрованных пробах (0.2–0.4 мкг/л). По этой причине Zn исключен из дальнейшего обсуждения.

В качестве меры уменьшения концентрации элемента *i* за счет коагулирования использовали разницу концентраций  $\Delta C_f$  в фильтрате после

фильтрации первых 100 мл ( $C_{i100}$ ) и после 500 мл ( $C_{i500}$ ), а также долю потерь  $K_i = \Delta C_f / C_i$ , в качестве исходной концентраций  $C_i$  брали среднее между концентрацией  $C_{i100}$  и концентрацией в фильтрате после капсульного фильтра.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Изменение скорости фильтрации и концентрации в фильтратах макро-ионов, нитратов и POУ*

Скорость фильтрации через капсульные фильтры проб речной воды объемом 0.5–5 л практически не менялась, что указывает на отсутствие заметной коагуляции. Однако скорость фильтрации через мембранные фильтры (47 мм, 0.45 мкм) начинала уменьшаться уже после 100–200 мл пробы и снижалась на 1–2 порядка при фильтрации 500 мл (рис. 2), что может быть объяснено только коагулированием пор мембраны. Скорость фильтрации первых 100 мл была максимальной для вод рек бассейна Уссури с относительно низким (30–32 мг/л) содержанием взвеси. Скорость фильтрации для воды более мутных рек Раздольной и Туманной существенно ниже (рис. 2). Для отдельно взятой реки, например Раздольной, чем больше содержание взвеси, тем меньше скорость фильтрации, т. е. быстрее происходит коагулирование. Однако процесс, очевидно, зависит не только от количества, но и от качества взвеси. В р. Туманной взвесь была грубее и содержала лишь 75% пелитовых частиц размером  $< 0.01$  мм, в отличие от 92–98% во взвеси р. Раздольной. Поэтому динамика коагулирования в р. Туманной (проба Т-66, *SS* 341 мг/л) была сопоставима с динамикой р. Раздольной (проба R-83, *SS* 23 мг/л), несмотря на намного большее содержание взвеси (рис. 2).

Измерение pH в фильтратах показало незначительное подщелачивание на 0.1 ед. pH (от 7.55–7.87 до 7.69–7.97) в ходе фильтрации, что обусловлено, вероятно, дегазацией даже при слабом вакуумировании, использовавшимся в ходе фильтрации.

Концентрация анионов (сульфатов и хлоридов), а также нитратов и POУ в ходе фильтрации не демонстрировала значимых трендов изменения, независимо от типа реки, водного режима и содержания взвеси, а также от используемых фильтров (рис. 3). Ранее было показано, что содержание главных катионов ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) в реках Приморья также не зависит от типа используемых фильтров [29]. Это указывает на доминирование в водах изученных рек истинно растворенных форм макроионов и нитратов и тонких коллоидов для POУ, которые не задерживаются даже коагулированными фильтрами. Доминирование коллоидов  $< 1\text{kDa}$  ( $< 0.0013$  мкм) в транспорте POУ в речных водах установлено де-

тальными работами в реках бореальной зоны РФ, в частности в Карелии [23, 27].

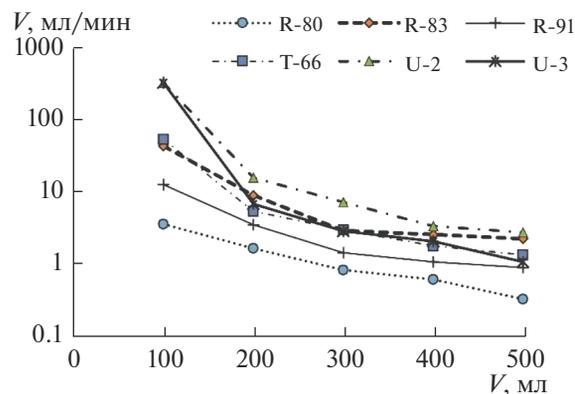
Таким образом, концентрация в речных водах основных ионов, биогенных веществ и РОУ практически не зависит от типа используемых фильтров (капсульные или мембранные) и степени их кольматирования, что соответствует многим опубликованным данным [17, 22]. В то же время в других реках часть РОУ может быть связана и с достаточно крупными коллоидными фракциями, которые задерживаются кольматированными фильтрами [20].

#### *Влияние кольматирования на концентрацию следовых элементов в фильтрах*

Среди следовых металлов можно выделить несколько групп элементов с разным характером изменения концентрации в фильтрах по мере кольматирования фильтров.

Первая группа представлена такими элементами, как Li, B, Si, Ni, Cu, Cd, As, Sr, Rb, Mo, Ba, U, V, Cr, Th, для которых характерно относительное постоянство концентрации в фильтрах при увеличении объема профильтрованной воды (рис. 4), т. е. независимость от кольматирования при фильтрации 0.5 л. В эту группу входят элементы с достаточно разнообразными химическими свойствами, но, вероятно, общее для них — незначительная роль крупных коллоидов в балансе миграционных форм в исследованных реках. Для большинства элементов этой группы доминирование ионных форм и аквакомплексов разного заряда в речных водах вполне согласуется с их химическими свойствами. Однако для Cu и Ni, вероятно, речь идет о комплексах с органическими соединениями, в том числе коллоидами, но мелкими, проходящими и через кольматированные фильтры. Миграция Cu и Ni преимущественно в виде растворенных комплексов или органических коллоидов размером <1kDa была неоднократно показана для рек бореальной зоны [22].

В следующую группу входят редкоземельные элементы (РЗЭ), а также элементы-гидролизаты Y, Zr, Nb, Hf. Поведение этих элементов при кольматировании фильтров зависит от типа реки. В реках Раздольной и Туманной с повышенным содержанием взвеси наблюдалась значимая тенденция снижения концентрации этих металлов в фильтрах на 40–60% при увеличении объема профильтрованной воды от 100 до 500 мл. Для тяжелых РЗЭ (например, Dy), а также Hf общая степень снижения концентрации по мере кольматирования составляла 30–40% (рис. 5б, 5г) в отличие от 50–60% для La, Ce, Zr (рис. 5а, 5в). Это дает основание полагать, что заметная часть РЗЭ и ряда других элементов-гидролизатов присутствует в водах рек Раздольной и Туманной в составе круп-

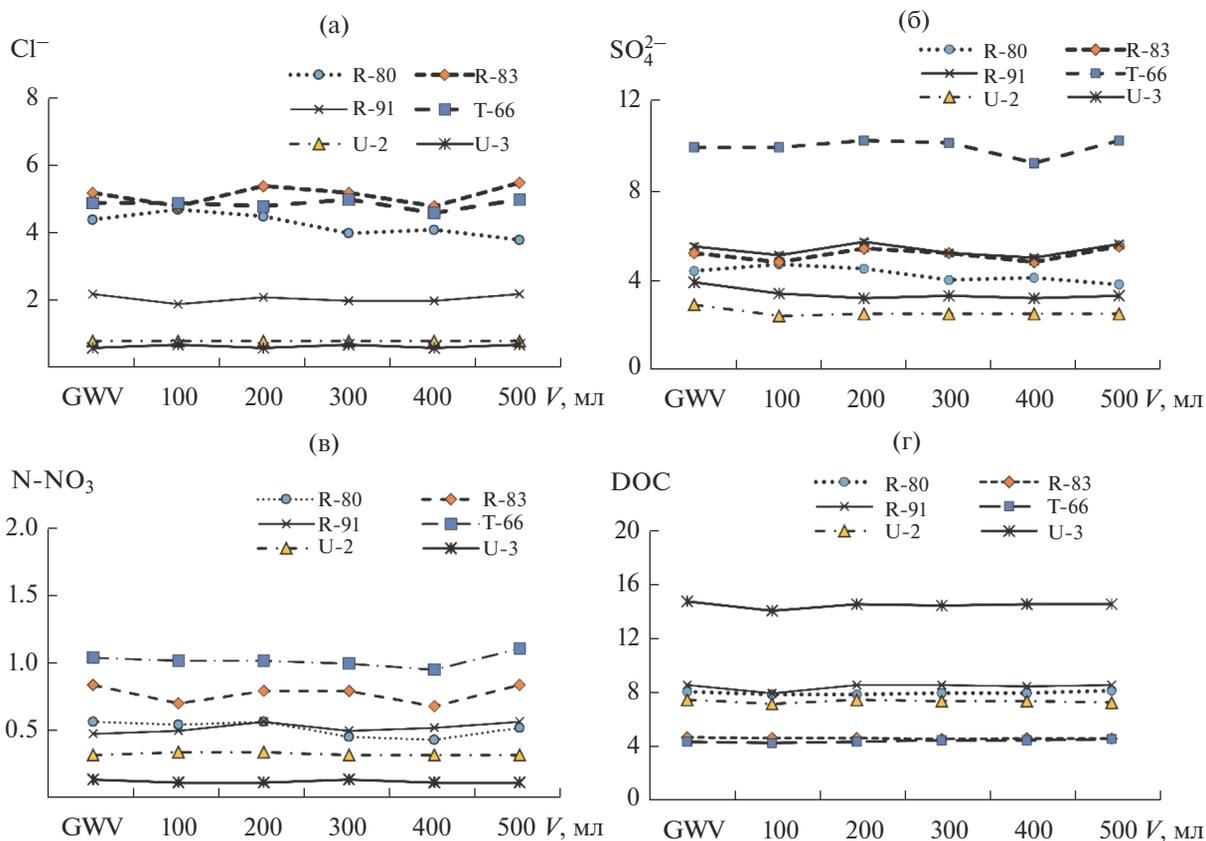


**Рис. 2.** Изменение скорости фильтрации ( $v$ ) через мембрану 47 мм с размером пор 0.45 мкм в зависимости от объема профильтрованной воды ( $V$ ) рек Большая Уссурка (U-2), Бикин (U-3), Раздольной (R-80, 83, 91) и Туманной (T-66) с различным содержанием взвеси (U-2 — 32, U-3 — 30, R-83 — 23, R-91 — 110, R-80 — 270, T-66 — 341 мг/л).

ных коллоидов. В то же время в реках Б. Уссурка и Бикин влияние кольматирования проявлено только для Ce и La с уменьшением их концентрации в фильтрате на 30–40%, т. е. менее значительно, чем в реках Раздольной и Туманной (рис. 5а), а на концентрацию Zr и Hf в фильтрах рек Б. Уссурка и Бикин кольматирование не влияет (рис. 5в, 5г). Вероятно, большее содержание РОУ в реках бассейна Усури (рис. 3) сопровождается более равномерным распределением элементов-гидролизатов и РЗЭ по коллоидным фракциям и повышением доли относительно мелких органических комплексов, менее чувствительных к кольматированию. Это согласуется с данными детального изучения растворенных и коллоидных форм РЗЭ в реках бореальной зоны [18, 19, 28].

Также объяснима более выраженная реакция на кольматирование легких РЗЭ (La, Ce) и Y, поскольку известно их большее сродство к крупным коллоидам по сравнению с тяжелыми РЗЭ [31]. Показано, что легкие РЗЭ предпочитают ассоциироваться со коллоидами гидроксидов Fe, а тяжелые РЗЭ чаще связаны с низкомолекулярными фракциями органических веществ [22].

Концентрация Mn и Co в фильтрах по мере кольматирования мембранных фильтров характеризуется постепенным снижением (рис. 6), вероятно, вследствие более равномерного распределения этих металлов по коллоидным фракциям разного размера по сравнению с РЗЭ или Fe и Al. Постепенное уменьшение концентрации при каскадной фильтрации через фильтр 0.22 мкм и ультрафильтры 0.025 мкм, 100 kD, 10 kD, 1 kD, установленное для рек бассейна Белого моря [23], также свидетельствует о равномерном распределении Mn и Co по коллоидным фракциям. При



**Рис. 3.** Изменение концентрации хлоридов ( $\text{Cl}^-$ , мг/л) и сульфатов ( $\text{SO}_4^{2-}$ , мг/л), нитратов ( $\text{N-NO}_3$ , мг/л) и растворенного органического углерода (DOC, мг/л) в фильтратах после капсульного фильтра GWV и после мембранного при фильтрации 100, 200, 300, 400 и 500 мл пробы.

этом во всех экспериментах с водой рек Раздольной и Туманной с достаточно высоким содержанием взвеси концентрация Mn в фильтратах уже через 400 мл снижалась до 0.4–0.6 мкг/л, независимо от вариаций от 4 до 42 мкг/л в первых 100 мл (рис. 6а). Другая динамика снижения Mn в фильтрате воды р. Раздольной наблюдалась при малом содержании взвеси в осеннюю межень (R-83), когда исходно высокая концентрация Mn 48 мкг/л постепенно снижалась до 29 мкг/л после фильтрации 500 мл пробы (рис. 6а). Схожий характер постепенного снижения от 7–17 мкг/л в первых 100 мл фильтратов до 4 мкг/л после 500 мл наблюдалась для вод рек Большая Уссурка и Бикин (рис. 6а), содержащих ~30 мкг/л взвеси (табл. 1).

Дополнительные исследования необходимы для того, чтобы выяснить, являются ли эти отличия следствием особенностей распределения Mn по коллоидным фракциям в речных водах при разных водных режимах и типах реки, или это результат сорбционных процессов в ходе фильтрации [26].

Уменьшение содержания Fe и Al в фильтратах вод рек Туманной и Раздольной по мере кольма-

тирования выражено наиболее явно по сравнению с другими металлами. Потери при фильтрации 500 мл воды по сравнению с первыми 100 мл или фильтратом после капсульного фильтра составили 82–97% ( $\Delta C_f/C_i = 0.82 \div 0.97$ ) (табл. 2). При этом максимальное снижение наблюдалось после фильтрации первых 200 мл пробы, а затем скорость изменения существенно уменьшалась (рис. 7а, 7б). Доминирование крупных коллоидных форм Fe и Al, эффективно задерживаемых кольматированными фильтрами, – наиболее вероятное объяснение подобной картины [17, 20]. Для рек бассейна Усури, содержащих меньше взвеси, но больше РОУ, снижение концентрации Fe в фильтратах по мере кольматирования выражено слабее (рис. 7б) и доля потерь составляла 58–67%. Изучение распределения Fe по коллоидным фракциям подтверждает преобладание именно крупных коллоидов размером 0.2–0.8 и 0.006–0.2 мкм в балансе “растворенного” Fe, проходящего через фильтр 0.2–0.45 мкм [11, 22]. Для р. Лены показано широкое распространение аутигенных коллоидных (0.02–0.03 мкм) частиц гидроксида Fe, которые образуют агрегаты разме-

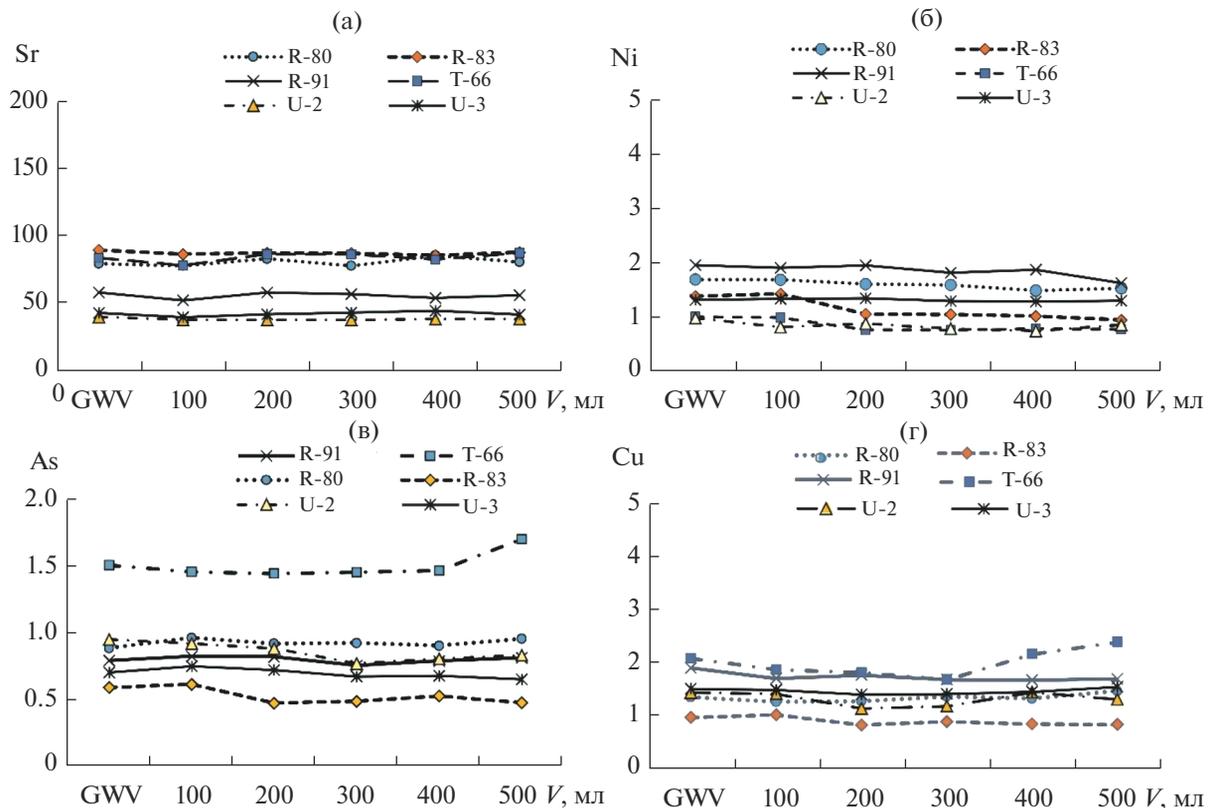


Рис. 4. Изменение концентрации Sr, Ni, As, Cu (мкг/л) в фильтратах после капсульного фильтра GWV и после мембранного при фильтрации 100, 200, 300, 400 и 500 мл.

ром 0.2–1 мкм [14], очевидно, способные к эффективному кольматированию фильтров.

Несмотря на достаточно большие различия исходной концентрации Al в водах рек Раздольной и Туманной (334 и 30 мкг/л соответственно), концентрация во всех фильтратах после 200–300 мл пробы нивелируется до 4–6 мкг/л (рис. 7а) и доля потерь за счет кольматации составляет 79–99%. Это свидетельствует о преимущественном нахождении Al в составе достаточно крупных глинистых коллоидных частиц [14], которые эффективно задерживаются кольматированными фильтрами. В реках Б. Уссурка и Бикин, содержащих 38–114 мкг/л Al в первых 100 мл фильтрата, снижение, хотя и значимо (рис. 7а), но не столь интенсивно и составляет 56–67%. Схожий характер изменения концентрации в фильтратах по мере увеличения объема наблюдался для Ti и Pb, но с большей вариабельностью данных. В то же время общая тенденция снижения концентрации Ti и Pb при фильтрации через мембранный фильтр >100 мл пробы очевидна (рис. 7в, 7г).

Гидроксиды Fe и глинистые коллоиды – наиболее вероятные минеральные формы, обеспечивающие эффект кольматирования в изученных реках [14, 22]. Возможно, именно поэтому влияние кольматирования выражено сильнее для рек

Раздольной и Туманной с более высоким содержанием минеральной взвеси по сравнению с реками бассейна Усури с меньшим количеством взвеси, хотя и с повышенным содержанием РОУ. В других регионах влияние кольматирования отмечалось и для рек с малым содержанием взвеси, но с высокой концентрацией коллоидного РОУ (так называемые “черные” реки) [20].

Следствие кольматирования – возможность занижения концентрации в речных водах “растворенных” форм таких металлов, как Fe и Al, а также Ti, Pb и РЗЭ, тяготеющих к крупным коллоидам. Проведенная авторами статья работа позволяет определить пределы потерь при фильтрации 0.5 л пробы воды (табл. 2) и констатировать высокую вероятность занижения концентрации ряда металлов в фильтрате, если фильтруется >200 мл пробы.

Абсолютная величина потерь “растворенных” форм металлов в изученных авторами реках за счет кольматирования при фильтрации 0.5 л воды варьирует в широких пределах даже в одной реке при разных водных режимах, а также между реками (рис. 5–7; табл. 2). Несмотря на это, химические элементы образуют достаточно устойчивый ряд по доле потерь при кольматировании  $K_i$  (рис. 8).

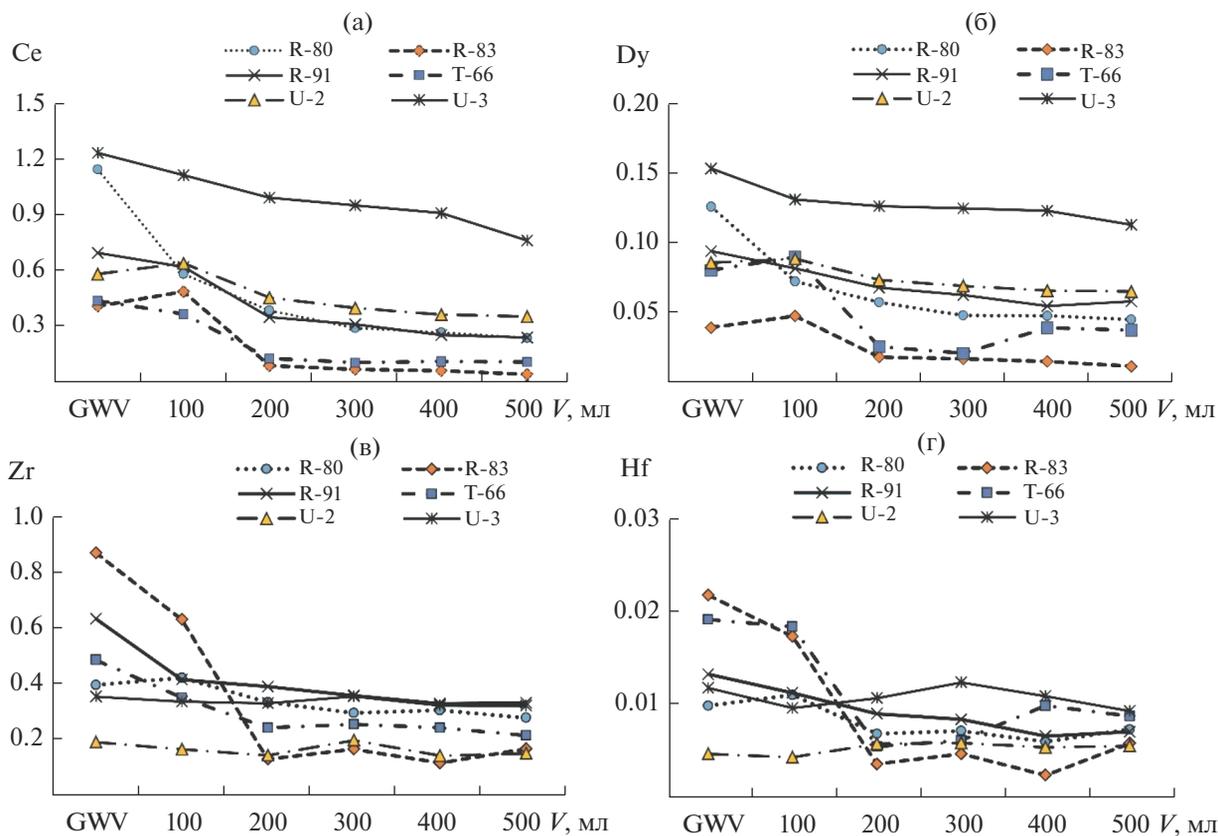


Рис. 5. Изменение концентрации Ce, Dy, Zr, Hf (мкг/л) в фильтратах после капсульного фильтра GWV и после мембранного при фильтрации 100, 200, 300, 400 и 500 мл пробы.

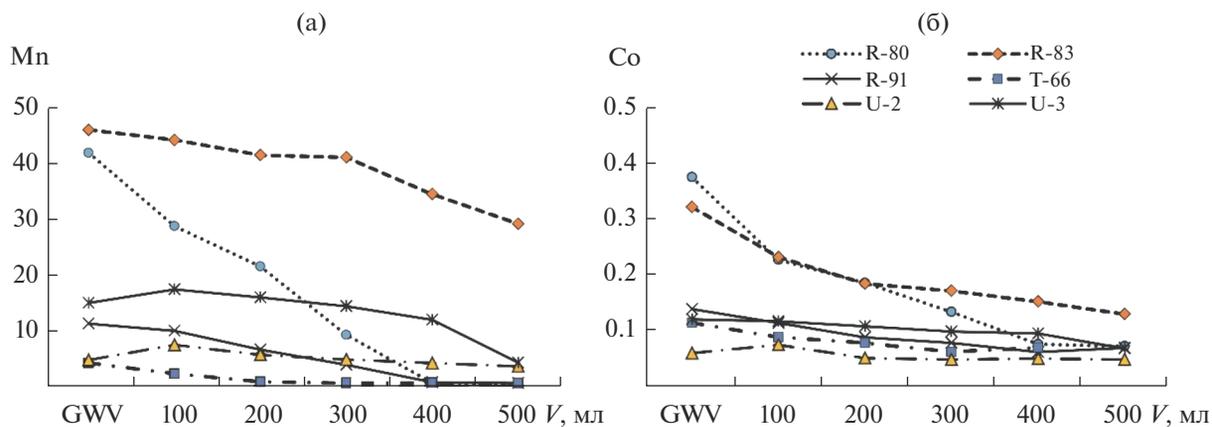


Рис. 6. Изменение концентрации Mn и Co (мкг/л) в фильтратах после капсульного фильтра GWV и мембранного при фильтрации 100, 200, 300, 400 и 500 мл пробы.

Максимальное влияние кольматирование может оказывать при определении растворенных/коллоидных форм Al, Fe, Ti, средняя доля потерь которых составляла 70% и практически не опускалась ниже 50%. Для Mn и Pb средняя доля потерь была тоже 70%, но для рек с малым содержанием взвеси снижалась до 10–28%. Для остальных металлов-гидролизатов, прежде всего РЗЭ, средняя

доля потерь за счет кольматирования составляла 30–40%, однако сильно варьировала от практического отсутствия до 70–90% в зависимости от типа реки и/или водного режима, который контролирует содержание взвеси.

Исходная концентрация растворенных и коллоидных форм Fe, Al и других металлов, реагиру-

**Таблица 2.** Сравнение исходной концентрации  $C_i$ , мкг/л, растворенных/коллоидных форм следовых металлов и потерь за счет коагулирования  $\Delta C_f$ , мкг/л, при фильтрации 0.5 л речной воды (загр. — загрязнение)

| Элемент | р. Туманная |              | р. Раздольная*** |              | р. Б. Уссурка |              | р. Бикин |              |
|---------|-------------|--------------|------------------|--------------|---------------|--------------|----------|--------------|
|         | $C_i$       | $\Delta C_f$ | $C_i$            | $\Delta C_f$ | $C_i$         | $\Delta C_f$ | $C_i$    | $\Delta C_f$ |
| Al      | 56.8        | 37.5         | 153.6            | 139.9        | 49.4          | 41.1         | 102.6    | 63.6         |
| Ti      | 3.9         | 3.45         | 6.2              | 4.9          | 1.4           | 1.0          | 1.6      | 1.3          |
| Mn      | 3.0         | 1.7          | 30.0             | 14.0         | 5.9           | 3.9          | 15.9     | 13.1         |
| Fe      | 70.8        | 44.7         | 171.2            | 138.8        | 223.5         | 166.1        | 346.6    | 220.6        |
| Co      | 0.16        | 0.03         | 0.25             | 0.15         | 0.07          | 0.03         | 0.12     | 0.05         |
| Ga      | 0.17        | 0.15         | 0.07             | 0.05         | 0.02          | 0.01         | 0.02     | 0.01         |
| Y       | 0.20        | 0.10         | 0.44             | 0.13         | 0.47          | 0.10         | 0.76     | 0.10         |
| Zr      | 0.43        | 0.14         | 0.56             | 0.32         | 0.18          | 0.01         | 0.34     | 0.02         |
| Nb      | 0.026       | 0.014        | 0.005            | 0.002        | 0.006         | 0.002        | 0.007    | 0.003        |
| La      | 0.26        | 0.16         | 0.36             | 0.15         | 0.41          | 0.15         | 0.69     | 0.15         |
| Ce      | 0.40        | 0.26         | 0.65             | 0.35         | 0.60          | 0.29         | 1.17     | 0.35         |
| Pr      | 0.10        | 0.07         | 0.097            | 0.025        | 0.119         | 0.049        | 0.195    | 0.044        |
| Nd      | 0.24        | 0.14         | 0.42             | 0.12         | 0.50          | 0.19         | 0.83     | 0.18         |
| Sm      | 0.086       | 0.061        | 0.093            | 0.034        | 0.113         | 0.031        | 0.184    | 0.035        |
| Eu      | 0.053       | 0.045        | 0.021            | 0.007        | 0.023         | 0.003        | 0.041    | 0.008        |
| Gd      | 0.080       | 0.057        | 0.099            | 0.031        | 0.118         | 0.038        | 0.188    | 0.034        |
| Tb      | 0.049       | 0.043        | 0.014            | 0.005        | 0.016         | 0.001        | 0.026    | 0.004        |
| Dy      | 0.073       | 0.053        | 0.076            | 0.024        | 0.087         | 0.024        | 0.142    | 0.018        |
| Ho      | 0.049       | 0.042        | 0.015            | 0.005        | 0.017         | 0.001        | 0.028    | 0.003        |
| Er      | 0.061       | 0.046        | 0.045            | 0.013        | 0.047         | 0.007        | 0.079    | 0.010        |
| Tm      | 0.046       | 0.041        | 0.006            | 0.002        | 0.007         | —****        | 0.011    | —            |
| Yb      | 0.057       | 0.045        | 0.039            | 0.011        | 0.040         | 0.005        | 0.067    | 0.007        |
| Lu      | 0.041       | 0.038        | 0.006            | 0.002        | 0.006         | —            | 0.010    | —            |
| Hf      | 0.016       | 0.010        | 0.014            | 0.009        | 0.004         | —            | 0.011    | —            |
| Pb      | 0.20        | 0.15         | 0.04             | 0.08         | 0.41          | 0.15         | загр.    | загр.        |

\* Средние содержания элементов (мкг/л) в фильтрах, полученных после капсульных и первых 100 мл проб после мембранных фильтров.

\*\* Разница между концентрацией (мкг/л) после фильтрации 100 и 500 мл проб.

\*\*\* Среднее по экспериментам с пробами R-80, 83, 91.

\*\*\*\* Отсутствие потерь за счет коагулирования.

ющих на коагулирование, а также количество и состав взвеси, вероятно, — главные факторы, контролирующие потери металлов при фильтрации. Важную роль играет концентрация и состав растворенных органических соединений [20, 23, 24]. Оценка отдельных природных факторов, влияющих на коагулирование, может быть предметом дальнейших исследований, однако более важными представляются разработка способов учета, минимизации и в идеале — исключение влияния коагулирования.

#### *Возможности минимизации роли коагулирования при определении химического состава речных вод*

Неизбежность коагулирования и вероятность его влияния на концентрации ряда элементов в фильтрате отмечались достаточно давно [17]. Использование вещества, коагулирующего мембранный фильтр, в качестве фильтрующей среды положено в основу метода непрерывной фильтрации [1, 8], позволяющего получить практически непрерывное распределение химических элементов по размерным коллоидным фракциям. Однако необходимость фильтрации при этом 10—

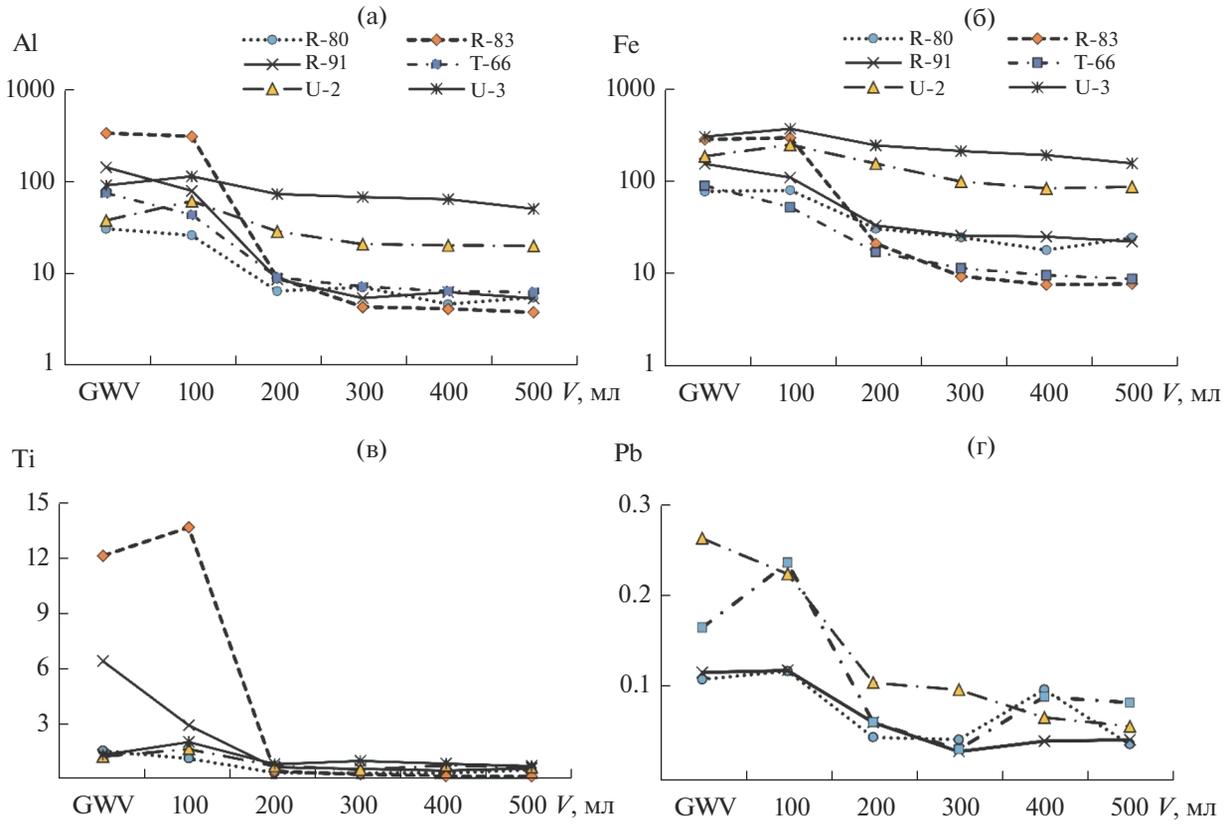


Рис. 7. Изменение концентрации в фильтратах Al, Fe, Ti и Pb (мкг/л) после фильтрации через капсульный фильтр (GWV) и через мембранный после фильтрации 100, 200, 300, 400 и 500 мл пробы. Логарифмический масштаб по оси концентраций для Al и Fe.

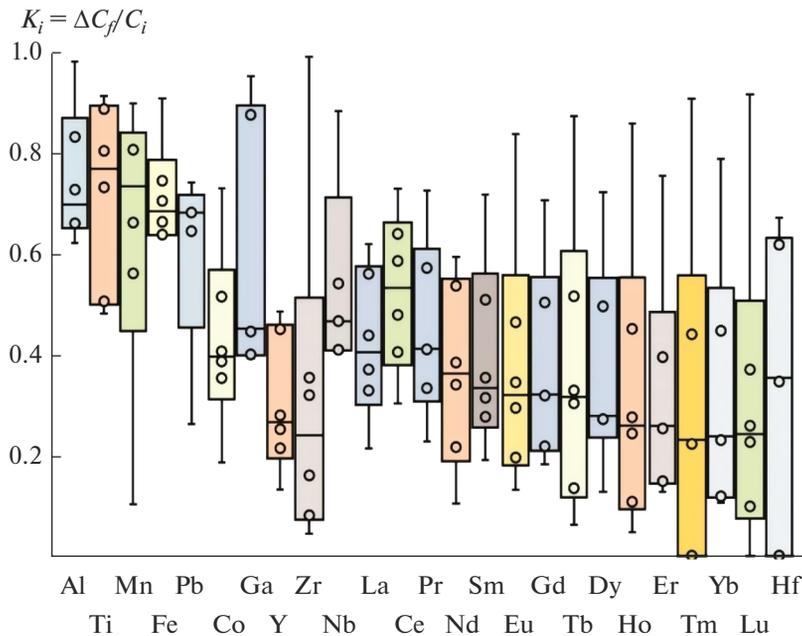


Рис. 8. Доля потерь концентрации металлов при фильтрации 500 мл речной воды; величины потерь – точки внутри боксов и на концах “усов”; вертикальный размер боксов – 25 и 75% процентиля; горизонтальные отрезки в боксах – средняя величина потерь элемента.

30 л речной воды ограничивает практическое использование этого метода для рутинного мониторинга или изучения пространственной изменчивости химического состава речного стока. Как уже указывалось, альтернативами при мониторинге качества речных вод могут стать использование капсульных фильтров [7, 17, 35], устойчивых к кольматированию, а также минимизация объема фильтрации до 50 мл [25]. Недостатки первого варианта – достаточно высокая стоимость капсульных фильтров [17]. Недостаток второго – малый объем фильтрата, не позволяющий в дальнейшем использовать его для изучения соотношения различных коллоидных и растворенных форм.

### ВЫВОДЫ

Последовательная фильтрация проб воды типичных рек бореальной зоны на юге Дальнего Востока РФ через мембранные фильтры с размером пор 0.45 мкм подтвердила их заметное кольматирование даже после прохождение 100–200 мл воды. Кольматирование наблюдалось в водах с содержанием взвеси 23–340 мг/л и усиливалось при его увеличении.

Кольматирование не влияет на содержание в фильтратах главных ионов, биогенных элементов, РОУ. Значительное число следовых элементов (Ni, Cu, Cd, As, Sr, Rb, Mo, Ba, U, V, Cr) также не обнаруживает значимых изменений концентрации в фильтратах по мере кольматирования, что свидетельствует о преобладании растворенных и/или мелких коллоидных форм миграции в изученных реках для всех этих компонентов.

РЗЭ и ряд элементов-гидролизатов (Zr, Hf, Nb) демонстрируют снижение концентрации в фильтратах в среднем на 30–40% по мере возрастания объема пробы от 100 до 500 мл и соответствующего кольматирования пор, что указывает на существенную роль крупных коллоидов в их миграции. Однако для этих металлов наблюдались значительные вариации долей потерь при кольматировании в зависимости от типа реки и водного режима.

Наиболее существенное влияние кольматирование оказывает на концентрацию в фильтратах Fe, Al, Ti. Уже после фильтрации 200 мл пробы концентрация снижается на 62–90% относительно первых 100 мл или фильтратов после капсульных фильтров. Это свидетельствует о доминировании крупных коллоидных частиц гидроксидов Fe и глинистых алюмосиликатов в составе “растворенных” форм этих металлов в изученных реках.

В отличие от других элементов, реагирующих на кольматирование, концентрация Mn и отчасти Co в фильтратах снижается постепенно, пропор-

ционально объему профильтрованной воды, что соответствует равномерному распределению этих металлов по различным коллоидным фракциям.

Снижение концентрации за счет кольматирования в процессе фильтрации 200–500 мл речной воды может привести к значительному занижению результатов по растворенным/коллоидным формам Fe, Al, Mn, Co, РЗЭ и ряда других металлов-гидролизатов в речных водах, если для анализа будут использоваться не первые порции фильтрата. Соответственно, возможны ошибки при оценке качества вод. Наиболее очевидными способами минимизации влияния кольматирования может стать использование капсульных фильтров и минимизация объема фильтруемой пробы. Однако необходимы дальнейшие исследования по оптимизации способов разделения растворенных/коллоидных и взвешенных форм миграции ряда химических элементов в речных водах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алехин Ю.В., Ивлева Е.А., Ильина С.М., Лакитанов Л.З.* Экспериментальные основания коллоидной гидрогеохимии континентального стока // *Геохимия*. 2020. № 9. С. 911–921.
2. *Гордеев В.В., Лисицын А.П.* Геохимическое взаимодействие пресноводной и морской гидросфер // *Геология и геофизика*. 2014. Т. 55. № 5–6. С. 721–744.
3. *Михайлик Т.А., Тищенко П.Я., Колтунов А.М., Тищенко П.П., Швецова М.Г.* Влияние реки Раздольной на экологическое состояние вод Амурского залива (Японское море) // *Вод. ресурсы*. 2011. № 4. С. 474–484.
4. Многолетние данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши. Т. 1. Вып. 21. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 387 с.
5. *Природные ресурсы и охрана окружающей среды в Приморском крае: Стат. сб.* Владивосток: Приморскстат, 2018. 94 с.
6. РД 52.24.353-2012. Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. М.: Росгидромет, ГХИ, 2012. 35 с.
7. *Шулькин В.М., Богданова Н.Н., Перепелятников Л.В.* Пространственно-временная изменчивость химического состава речных вод юга Дальнего Востока РФ // *Вод. ресурсы*. 2009. № 4. С. 1–12.
8. *Alekhin Y., Ilina S., Ivleva E.* Continuous-flow membrane filtration (CFMF) as a new method to study the narrow size fractions of colloidal dimension // *E3S Web Conf*. 2019. V. 98. 16<sup>th</sup> Int. Sympos. Water-Rock Interaction (WRI-16). Article 11001. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199811001>
9. *Benoit G., Hunter K.S., Rozan T.F.* Sources of trace metal contamination artifacts during collection, handling, and analysis of freshwaters // *Analytical Chem*. 1997. V. 69. P. 1006–1011.
10. *China Statistical Yearbook 2018*. Beijing: China Statistical Press, 2019. 731 с. <https://stats.gov.cn>

11. *Cuss C.W., Donner M.W., Grant-Weaver I., Noernberg T., Pelletier R., Sinnatamby R.N., Shotyk W.* Measuring the distribution of trace elements amongst dissolved colloidal species as a fingerprint for the contribution of tributaries to large boreal rivers // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 642. P. 1242–1251.
12. *Gaillardet J., Viers J., Dupre B.* Trace elements in river waters. Surface and ground water, weathering and soils / Eds *H.D. Holland, K.K. Turekian.* Treatise on geochemistry Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003. P. 225–272.
13. *Hall G., Bonham-Carter G., Horowitz A., Lum K., Lemieux C., Quemerais B., Garbarino J.* The effect of using different 0.45  $\mu\text{m}$  filter membranes on ‘dissolved’ element concentrations in natural waters // *Applied Geochem.* 1994. V. 11. P. 243–249.
14. *Hirst C., Andersson P.S., Shaw S., Burke I.T., Kutscher L., Murphy M.J., Maximov T., Pokrovsky O.S., Morth M., Porcelli D.* Characterization of Fe-bearing particles and colloids in the Lena River basin, NE Russia // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2017. V. 213 P. 553–573.
15. *Horowitz A.J.* A Review of Selected Inorganic Surface Water Quality-Monitoring Practices: Are We Really Measuring What We Think, and If So, Are We Doing It Right? // *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47. P. 2471–2486.
16. *Horowitz A., Elrick K., Colberg M.* The effect of membrane filtration artifacts on dissolved trace element concentrations // *Water Res.* 1992. V. 26. P. 753–763.
17. *Horowitz A.J., Lum K.R., Garbarino J.R., Hall G.E.M., Lemieux C., Demas C.R.* Problems associated with using filtration to define dissolved trace element concentrations in natural water samples // *Environ. Sci. Technol.* 1996. V. 30. P. 954.
18. *Ingri J., Widerlund A., Land M., Gustafsson O., Andersson P., Ohlander B.* Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles // *Chem. Geol.* 2000. V. 166. P. 23–45.
19. *Johannesson K.H., Tang J., Daniels J.M., Bounds W.J., Burdige D.J.* Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA // *Chem. Geol.* 2004. V. 209. P. 271–294.in
20. *Morrison M., Benoit G.* Filtration artifacts caused by overloading membrane filters // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 3774–3779.
21. *Morrison M., Benoit G.* Investigation of Conventional Membrane and Tangential Flow Ultrafiltration Artifacts and Their Application to the Characterization of Freshwater Colloids // *Environ. Sci. Technol.* 20014. V. 38. P. 6817–6823.
22. *Pokrovsky O.S., Schott 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.
23. *Pokrovsky O.S., Viers J., Shirokova L.S., Shevchenko V.P., Filipov A.S., Dupre B.* Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in the Severnaya Dvina River and its tributary // *Chem. Geol.* 2010. V. 273. P. 136–149.
24. *Pokrovsky O.S., Manasyrov R.M., Loiko S.V., Shirokova L.S.* Organic and organo-mineral colloids in discontinuous permafrost zone // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2016. V. 188. P. 1–20.
25. *Shiller A.M.* Syringe filtration methods for examining dissolved and colloidal trace element distributions in remote field locations // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 3953–3957.
26. *Shiller A.M., Tracey H.S.* Microbial Manganese Oxidation in the Lower Mississippi River: Methods and Evidence // *Geomicrobiol. J.* 2005. 22. V. 3–4. P. 117–125.
27. *Shirokova L.S., Pokrovsky O.S., Moreva O.Y., Chupakov A.V., Zabelina S.A., Klimov S.I., Shorina N.V., Vorobieva T.Ya.* Decrease of concentration and colloidal fraction of organic carbon and trace elements in response to the anomalously hot summer 2010 in a humic boreal lake // *Sci. Total Environ.* 2013. V. 463–464. P. 78–90.
28. *Sholkovitz E.R.* The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // *Aquat. Geochem.* 1995. V. 1. P. 1–34.
29. *Shulkin V., Bogdanova N., Lutsenko T., Yurchenko S.* Impact of filtration artifacts on the seasonality of river waters chemical composition // *E3S Web Conf.* 2019. V. 98. 16<sup>th</sup> Int. Sympos. Water-Rock Interaction (WRI-16). Article 06013. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199806013>
30. *Shotyk W., Bicalho B., Cuss C.W., Donner M., Grant-Weaver I., Haas-Neill S., Javed M.B., Krachler M., Noernberg T., Pelletier R., Zacccone C.* Trace metals in the dissolved fraction (<0.45  $\mu\text{m}$ ) of the lower Athabasca River: Analytical challenges and environmental implications // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 580. P. 660–669.
31. *Stolpe B., Guo L., Shiller A.M.* Binding and transport of rare earth elements by organic and iron-rich nanocolloids in Alaskan rivers, as revealed by field-flow fractionation and ICP-MS // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2013. V. 106. P. 446–462.
32. *Taylor H.R., Shiller A.M.* Mississippi River Methods Comparison Study: Implications for Water Quality Monitoring of Dissolved Trace Elements // *Environ. Sci. Technol.* 1995. V. 29. P. 1313.
33. *Vasyukova E.V., Pokrovsky O.S., Viers J., Oliva P., Dupre B., Martin F., Candaudap F.* Trace elements in organic and iron-rich surficial fluids of the boreal zone: Assessing colloidal forms via dialysis and ultrafiltration // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2000. V. 74. P. 449–468.
34. *Wei T., Muqing Y., Wang G.* Pollution trend in the Tumen River and its influence or regional development // *China Geogr. Sci.* 1999. V. 9(2). P. 146–150.
35. *Wilde F.D., Radtke D.B., Gibs J., Iwatsubo R.T.* Processing of water samples // *Techniques of Water-Resources Investigations.* Book 9. Ch. A5. US Geol. Survey. 2009. 166 p. <http://pubs.water.usgs.gov/twri9A5>