

УДК 556.314.082+575.446

Е.А. ВАХ, Н.А. ХАРИТОНОВА, А.С. ВАХ

Основные закономерности поведения редкоземельных элементов в поверхностных водах Приморья

Полученные авторами данные показывают, что фоновый уровень содержания РЗЭ в поверхностных водах юга Дальнего Востока неоднороден и варьирует от 0,1 до 1,3 мкг/л. Наиболее высокие концентрации РЗЭ (0,48–1,3 мкг/л) характерны для рек Восточно-Сихотэ-Алинской и Центрально-Сихотэ-Алинской областей, водосборные бассейны которых расположены в пределах Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса. Наиболее низкие концентрации РЗЭ (0,09 мкг/л) отмечены в водах Западно-Сихотэ-Алинской области. Профиль распределения РЗЭ в пресных водах различных областей региона однотипен и характеризуется дефицитом Се, а также обогащением РЗЭ средней группы.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, реки, поверхностные воды, Приморье.

The principal regularities of behaviour of rare-earth elements in the surface water of Primorye. E.A. VAKH (Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok), N.A. KHARITONOVA, A.S. VAKH (Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Far Eastern Federal University, Vladivostok).

The data received by the authors show that the background level of REEs contents in the surface water of the south of the Far East is non-uniform and varies from 0.1 to 1.3 mkg/l. The highest REEs concentration (0.48–1.3 mkg/l) is typical for rivers of the East-Sikhote-Alin and Central-Sikhote-Alin area which catchment basins are located within the Sikhote-Alin volcanogenic zones. The lowest REEs concentrations dispose in waters of the West-Sikhote-Alin area (0.09 mkg/l). The profile of REEs distribution in fresh waters of various areas of region is the same and characterized by lack of Ce and also enrichment REEs of a middle group.

Key words: rare earth elements (REEs), rivers, surface water, Primorye.

Интерес к распределению редкоземельных элементов в окружающей среде и прежде всего в природных водах связан с возможным использованием их в качестве трасеров геохимических процессов [1], что требует понимания особенностей поведения и законов фракционирования отдельных элементов.

Изучению РЗЭ в поверхностных водах Дальнего Востока России посвящено значительное число работ [2, 7, 8 и др.]. Исследования речного переноса РЗЭ, выполненные рядом зарубежных исследователей [8–10, 12, 13], позволили установить преобладающую роль взвешенной формы в переносе РЗЭ и существенные различия в накоплении РЗЭ в реках в зависимости от величины рН, присутствия коллоидных частиц и пр. Обзор данных по содержанию РЗЭ во взвесах приводится в работах [4–7].

Концентрации растворенных РЗЭ в речных стоках, как правило, значительно ниже взвешенных. Растворенные РЗЭ (фракция менее 0,45 мкм) представляют собой истинно растворенные формы и коллоидные соединения. Состав растворенных РЗЭ в значительной степени определяется индивидуальными химическими свойствами РЗЭ [8, 12, 13].

*ВАХ Елена Александровна – кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток), ХАРИТОНОВА Наталья Александровна – кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией, ВАХ Александр Станиславович – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток). *E-mail: Adasea@mail.ru

В связи с этим представляется, что изучение распределений РЗЭ в растворенной форме, вероятнее всего, может косвенно отражать основные особенности их поведения в зоне гипергенеза при взаимодействии вода–порода.

Объекты исследований

Исследование РЗЭ в поверхностных водотоках Приморья проводилось с целью выявления и оценки общего геохимического фона концентраций растворенных форм РЗЭ в пресных водах, а также определения основных закономерностей изменений концентраций и распределения РЗЭ в водных средах отдельных крупных гидрогеологических структур. Места отбора водных проб приведены на рис. 1.

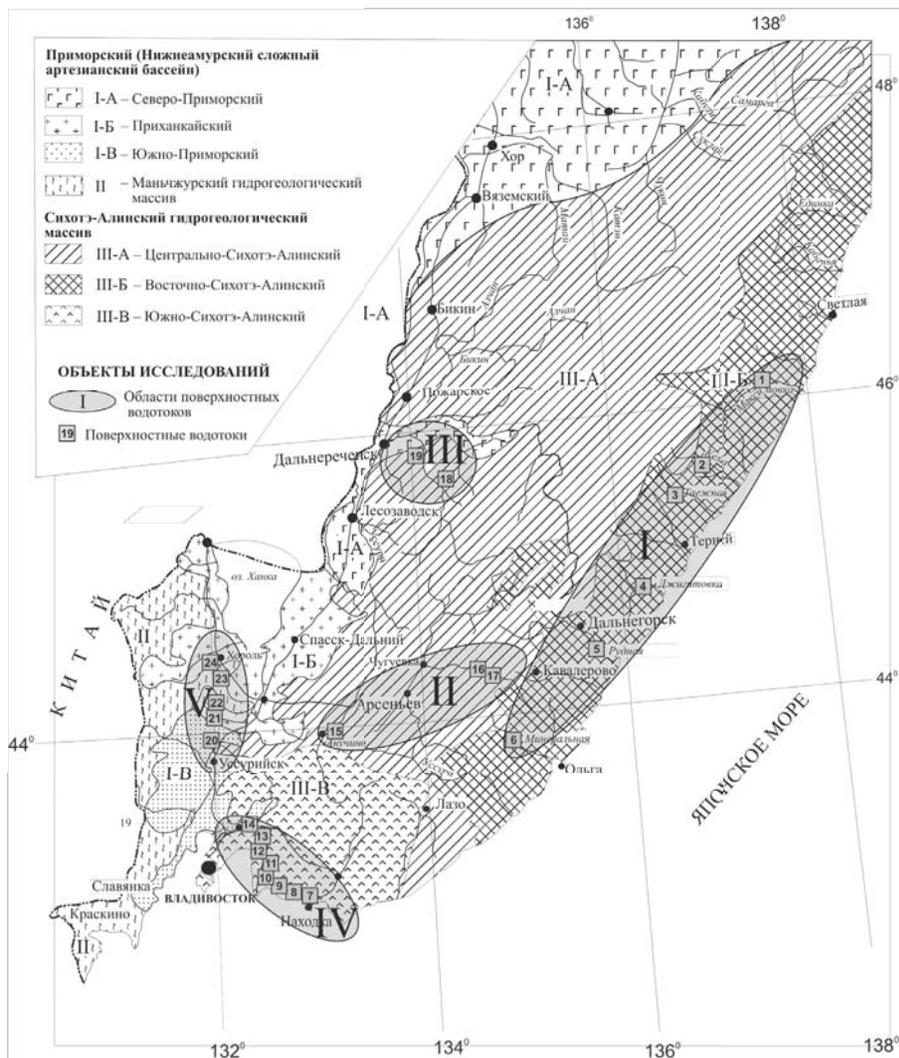


Рис. 1. Схема гидрогеологического районирования территории Приморского края (по данным А.Н. Челнокова, 1994 г.) с указанием расположения объектов исследования пресных и минеральных вод. I. Восточно-Сихотэ-Алинская область: 1 – р. Максимовка, 2 – р. Кема, 3 – р. Таежная, 4 – р. Джигитовка, 5 – р. Рудная, 6 – р. Минеральная; IV. Южно-Приморская область: 7 – р. Волчанка, 8 – р. Большая Рудневка, 9 – р. Пинканка, 10 – р. Петровка, 11 – р. Суходол, 12 – р. Лобога, 13 – р. Шкотовка, 14 – р. Артемовка; II. Центрально-Сихотэ-Алинская область: 15 – р. Арсеньевка, 16, 17 – р. Павловка (2008 и 2009 гг.); III. Западно-Сихотэ-Алинская область: 18 – р. Агава, правый приток р. Большая Уссурка, 19 – р. Михайловка, левый приток р. Большая Уссурка; V. Приханкайская область: 20 – р. Репьевка, 21 – р. Абрамовка, 22 – р. Григорьевка, 23 – оз. Благодатное, 24 – р. Криничная

Изучены концентрации и характер распределения РЗЭ в пресных водах поверхностных водотоков. По физико-географическому положению их водосборных бассейнов и особенностям геологического строения на территории Приморья выделены следующие области: Восточно-Сихотэ-Алинская, Центрально-Сихотэ-Алинская; Западно-Сихотэ-Алинская, Южно-Приморская, Приханкайская.

В пределах Восточно-Сихотэ-Алинской области основной объем водосборного бассейна рек сложен мезозойскими и кайнозойскими вулканогенными породами преимущественно кислого состава. Для исследуемых рек характерен быстрый водообмен и низкая минерализация вод.

В Центрально-Сихотэ-Алинской области, расположенной к северо-западу от водораздела хр. Сихотэ-Алинь, развиты мезозойские вулканогенно-осадочные породы преимущественно мелового возраста.

Западно-Сихотэ-Алинская область, находящаяся на территории западных отрогов хр. Сихотэ-Алинь и Нижне-Бикинской равнины, представлена преимущественно протерозойскими гранитогнейсами и мезозойскими осадочными породами. Водотоки включают в себя мелкие притоки нижнего течения р. Малиновка, водосборные бассейны которых сложены древними метаморфическими толщами Ханкайского массива и осадочными породами палеозойско-мезозойского возраста.

Реки Южно-Приморской области, берущие начало из системы Восточно-Маньчжурских гор и впадающие в зал. Петра Великого Японского моря, имеют незначительную длину и относительно небольшой водосборный бассейн. Основной объем их водосборного бассейна сложен преимущественно комплексом палеозойских осадочных и магматических пород, а также молодыми палеогеновыми базальтами, слагающими вершины Восточно-Маньчжурских гор. Для данных рек характерен быстрый водообмен и относительно низкая минерализация вод.

Приханкайская область расположена в пределах центральной части Западно-Приморской равнины – Приханкайской низменности, на отрезке от г. Уссурийск до пос. Хороль. Реки имеют равнинный характер, малую степень водообмена и относительно высокую общую минерализацию (> 100 мг/л). Они располагаются в пределах Ханкайского массива, сложенного преимущественно протерозойскими метаморфическими толщами и палеозойскими гранитоидами. Древние породы массива на значительной территории перекрыты четвертичными, неогеновыми и палеогеновыми рыхлыми отложениями, которые слагают серию впадин мощностью до 1500 м. Для данной площади характерно значительное загрязнение вод, обусловленное широко развитой сельскохозяйственной деятельностью и горнодобывающим производством, связанным с отработкой месторождений угля (Павловское месторождение) и редкометалльного сырья (Вознесенское месторождение флюорита). В последние годы в бассейне р. Абрамовка выявлено также Абрамовское месторождение редкоземельных элементов.

Методы исследований

Пробы поверхностных водотоков отбирались в течение пяти лет. На местах отбора водные пробы фильтровались через целлюлозный фильтр с размером пор 0,45 мкм и собирались в пластиковые пробирки. Пробы для анализа содержания в воде РЗЭ дополнительно консервировались путем добавления в них азотной кислоты.

Определение содержания РЗЭ в водных средах выполнено с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500 (Agilent Technologies, USA) в ДВГИ ДВО РАН (аналитик Е.В. Еловский). Измерения проводили по методу градуировочного графика с использованием мультиэлементного стандартного образца Multi-Element Calibration Standard-1 (Agilent Technologies, USA), из которого весовым методом готовились следующие калибровочные точки: 50, 100, 500 ppt; 1, 5, 10, 50, 100, 500 ppb. Предел

определения (15s) редкоземельных элементов следующий (ppm): Ce – 18; La, Nd – 13; Sm – 7; Gd, Dy – 5; Pr – 4; Er, Yb – 2; Eu, Tb, Ho, Tm, Lu – 1. Ошибка измерения всех РЗЭ не более 5% RSD.

Результаты исследований и их обсуждение

Обобщенные результаты изучения содержаний РЗЭ в водотоках различных областей Приморья (см. таблицу) показывают, что региональный уровень концентраций растворенных форм в пресных поверхностных водах варьирует от 0,092 до 1,297 мкг/л, при интервале колебаний содержаний в водах отдельных рек 0,014–1,56 мкг/л.

Средние содержания растворенных форм РЗЭ в пресных водах поверхностных водотоков различных областей Приморья, мкг/л

Редкоземельный элемент или показатель	Среднее для рек мира	I	II	III	IV	V	Среднее для Приморья
La	0,120	0,0883	0,2300	0,0216	0,0598	0,0688	0,0856
Ce	0,262	0,0878	0,2990	0,0175	0,0808	0,0625	0,0985
Pr	0,040	0,0285	0,0750	0,0052	0,0160	0,0167	0,0252
Nd	0,152	0,1274	0,3290	0,0230	0,0719	0,0689	0,1111
Sm	0,036	0,0329	0,0822	0,0052	0,0159	0,0139	0,0265
Eu	0,0098	0,0060	0,0173	0,0025	0,0050	0,0052	0,0065
Gd	0,040	0,0350	0,0875	0,0052	0,0180	0,0135	0,0283
Tb	0,0055	0,0050	0,0119	0,0007	0,0022	0,0018	0,0038
Dy	0,030	0,0279	0,0683	0,0040	0,0118	0,0099	0,0213
Ho	0,0071	0,0056	0,0132	0,0008	0,0025	0,0020	0,0042
Er	0,020	0,0162	0,0380	0,0025	0,0067	0,0057	0,0122
Tm	0,0033	0,0023	0,0054	0,0004	0,0009	0,0009	0,0017
Yb	0,017	0,0147	0,0348	0,0026	0,0063	0,0053	0,0112
Lu	0,0024	0,0024	0,0054	0,0005	0,0009	0,0009	0,0018
ΣREE	0,7451	0,4800	1,2970	0,0916	0,2986	0,2759	0,4378
LREE	0,6198	0,3709	1,0326	0,0750	0,2494	0,2361	0,3534
HREE	0,1253	0,1091	0,2644	0,0166	0,0492	0,0399	0,0844
LREE, %	83,19	77,27	79,61	81,93	83,52	85,56	80,73
HREE, %	16,81	22,73	20,39	18,07	16,48	14,44	19,27
La _n /Yb _n	Не опр.	0,58	0,64	0,81	0,92	1,25	0,74
Eu/Eu*	Не опр.	0,80	0,92	2,22	1,34	1,72	1,07
Ce/Ce*	Не опр.	0,38	0,49	0,36	0,57	0,40	0,46
Ho/Ho*	Не опр.	1,16	1,15	1,15	1,23	1,16	1,17

Примечание. ΣREE – общая сумма РЗЭ, LREE – сумма легких РЗЭ, HREE – сумма тяжелых РЗЭ, La_n/Yb_n – отношение, нормированное к стандартному северо-американскому сланцу, Eu/Eu* = 2(Eu_n) / (Sm_n + Cd_n), Ce/Ce* = 2(Ce_n) / (La_n + Pr_n), Ho / Ho* = 2(Ho_n) / (Dy_n + Er_n). Области: I – Восточно-Сихотэ-Алинская; II – Центрально-Сихотэ-Алинская; III – Западно-Сихотэ-Алинская; IV – Южно-Приморская; V – Приханкайская. Исследованные водотоки указаны на рис. 1. Анализы выполнены на ИСП-МС спектрометре Agilent 7500 в ДВГИ ДВО РАН (аналитик Е.В. Еловский).

Наиболее высокие концентрации РЗЭ характерны для рек Восточно-Сихотэ-Алинской и Центрально-Сихотэ-Алинской областей, водосборные бассейны которых расположены в пределах Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса, наиболее низкие – для рек Западно-Сихотэ-Алинской области. Во всех изученных водотоках концентрации легких РЗЭ значительно выше, чем тяжелых, они составляют 77–86% от суммы всех РЗЭ. При этом наиболее обогащены легкими РЗЭ водотоки Приханкайской низменности, а наиболее обеднены – воды Восточно-Сихотэ-Алинской области (см. таблицу).

В пределах Восточно-Сихотэ-Алинской области пробы отбирались из наиболее крупных водотоков, основная часть которых не затронута техногенной деятельностью. Выявлено, что содержание растворенных форм РЗЭ в этих водах находится в относительно узких пределах, от 0,21 до 0,60 мкг/л. При этом наиболее высокие концентрации РЗЭ характерны для р. Таежная, а наиболее низкие – для р. Минеральная.

Профили распределения РЗЭ в водах водотоков Восточно-Сихотэ-Алинской области, нормированные по отношению к североамериканскому сланцу [11], относительно однотипны и характеризуются обогащением РЗЭ в области неодима–тербия, с максимальными значениями европия или гадолия (рис. 2). Показатель соотношений La/Yb_n варьирует в весьма значительных пределах – от 0,56 до 1,20, что отражает неравномерный характер обогащения вод тяжелыми и легкими РЗЭ. Все спектры имеют четко выраженную отрицательную цериевую аномалию ($Ce/Ce^* = 0,19–0,58$) и менее четко проявленную отрицательную европиевую аномалию ($Eu/Eu^* = 0,55–0,93$). На всех спектрах отмечается нечетко выраженная положительная аномалия гольмия ($Ho/Ho^* = 1,13–1,20$).

В водах Южно-Приморской области содержание растворенных РЗЭ изменяется в относительно узких пределах, от 0,11 до 0,51 мкг/л. Наиболее высокие концентрации характерны для р. Пинканка, а наиболее низкие – для р. Петровка. Во всех водах изученных водотоков выявлено преобладание легких РЗЭ над тяжелыми – 80–86%, что в целом гораздо выше, чем для рек Восточно-Сихотэ-Алинской области.

В отличие от рек Восточно-Сихотэ-Алинской области, в спектрах распределений РЗЭ вод Южно-Приморской области отмечается положительная европиевая аномалия ($Eu/Eu^* = 1,10–1,58$). При этом для рассматриваемых вод выделяются два типа европиевых аномалий: явно проявленные, с показателем 1,45–1,58, и относительно слабо выраженные ($Eu/Eu^* = 1,10–1,24$). В спектрах последних отмечается превышение нормированных значений гадолия над европием.

В водах Приханкайской области содержание растворенных форм РЗЭ варьирует в весьма широких пределах, от 0,04 до 0,51 мкг/л. Наиболее высокие концентрации РЗЭ характерны для р. Григорьевка, а наиболее низкие – для р. Криничная. В водах всех изученных водотоков выявлено преобладание легких РЗЭ над тяжелыми – 80–88% от общего состава, что в целом сопоставимо с реками Южно-Приморской области.

Профили распределения РЗЭ в водах Приханкайской области, нормированные по отношению к североамериканскому сланцу, хотя по конфигурации близки между собой, но отчетливо могут быть разделены на два типа по характеру фракционирования РЗЭ. Для вод с высокими концентрациями РЗЭ отчетливо проявлен пологий профиль распределения РЗЭ (рис. 2) и обогащение их легкими РЗЭ ($La/Yb_n = 1,31–1,81$). Они могут иметь как положительную, так и отрицательную европиевую аномалию ($Eu/Eu^* = 0,92–2,01$). Для вод с низкими концентрациями РЗЭ профиль распределения РЗЭ характеризуется увеличением содержания тяжелых РЗЭ ($La/Yb_n = 0,45–0,57$). Для них типично наличие европиевого пика ($Eu/Eu^* = 3,26–11,44$). Все спектры вод данной гидрогеологической области имеют четко выраженную отрицательную цериевую аномалию ($Ce/Ce^* = 0,26–0,50$) и слабую аномалию гольмия ($Ho/Ho^* = 1,03–1,17$).

Распределение РЗЭ в водотоках Центрально-Сихотэ-Алинской и Западно-Сихотэ-Алинской областей изучено слабо. Имеются всего три пробы по водотокам первой и две – по водотокам второй. В водотоках первой области обнаружены значительные концентрации РЗЭ – от 1,0 до 1,6 мкг/л, с преобладанием доли легких РЗЭ над тяжелыми 77–81%, а в водотоках второй области содержание РЗЭ низкое – от 0,14 до 0,17 мкг/л.

Профили распределения РЗЭ, нормированные по отношению к североамериканскому сланцу, в Центрально-Сихотэ-Алинской области имеют пологую выпуклую форму, с обогащением РЗЭ в области неодима–тербия, а в Западно-Сихотэ-Алинской характеризуются увеличением содержания тяжелых РЗЭ ($La/Yb_n = 0,23–0,91$) и ярко выраженным европиевым пиком (рис. 2).

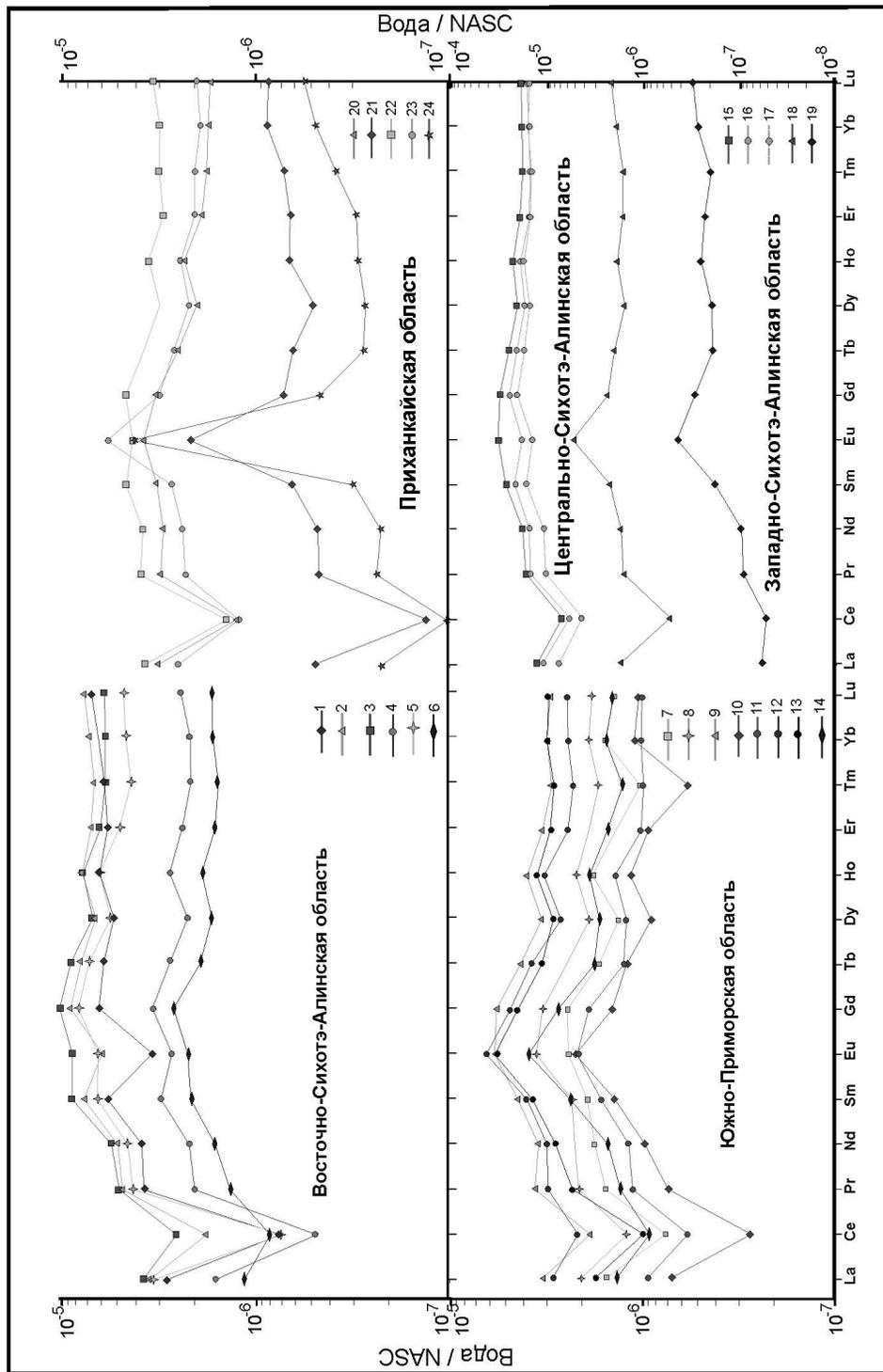


Рис. 2. Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в водах поверхностных водотоков Приморья, нормализованные по отношению к североамериканскому сланцу (NASC). Цифрами обозначены исследуемые водотоки (номера соответствуют указанным на рис. 1)

Все спектры вод Центрально-Сихотэ-Алинской и Западно-Сихотэ-Алинской областей имеют четко выраженную отрицательную цериевую аномалию ($Ce/Ce^* = 0,34-0,721$) и положительную аномалию гольмия ($Ho/Ho^* = 1,13-1,17$).

Обобщенные профили распределения РЗЭ в водах водотоков различных областей Приморья, нормированные по отношению к североамериканскому сланцу, однотипны и сопоставимы между собой по конфигурации (рис. 3). Они имеют полого-выпуклую форму, с резко выраженным обогащением РЗЭ в области средней группы РЗЭ. Всем спектрам вод Приморья свойственны четко выраженная отрицательная цериевая аномалия ($Ce/Ce^* = 0,26-0,50$) и слабая аномалия гольмия ($Ho/Ho^* = 1,03-1,17$).

Основные различия в профилях нормализованных распределений РЗЭ вод различных областей Приморья определяются наличием в составе спектров либо положительной, либо отрицательной аномалии европия. При этом отрицательная европиевая аномалия характерна для водотоков с наиболее высокими концентрациями РЗЭ, которые расположены в пределах Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса ($Eu/Eu^* = 0,80-0,92$).

Однотипный характер распределения растворенных форм РЗЭ в поверхностных водах различных областей Приморья свидетельствует о том, что они могут являться маркерами пород, через которые происходит питание поверхностных вод. При этом уровень содержания растворенных РЗЭ в поверхностных водах, вероятней всего, определяется концентрациями РЗЭ в породах водосборного бассейна и временем взаимодействия. Эти особенности поведения РЗЭ в пресных поверхностных водах позволяют корректно подойти к оценке регионального фона содержаний РЗЭ в растворенном речном стоке отдельных областей Приморья.

Европий является единственным элементом в составе пресных вод Приморья, который образует как отрицательные, так и положительные аномалии по отношению к североамериканскому сланцу. Предполагается, что степень концентрации Eu в поверхностных водах определяется его концентрациями в составе пород водосборного бассейна и косвенно отражает общий геохимический фон концентраций РЗЭ зоны гипергенеза определенных территорий.

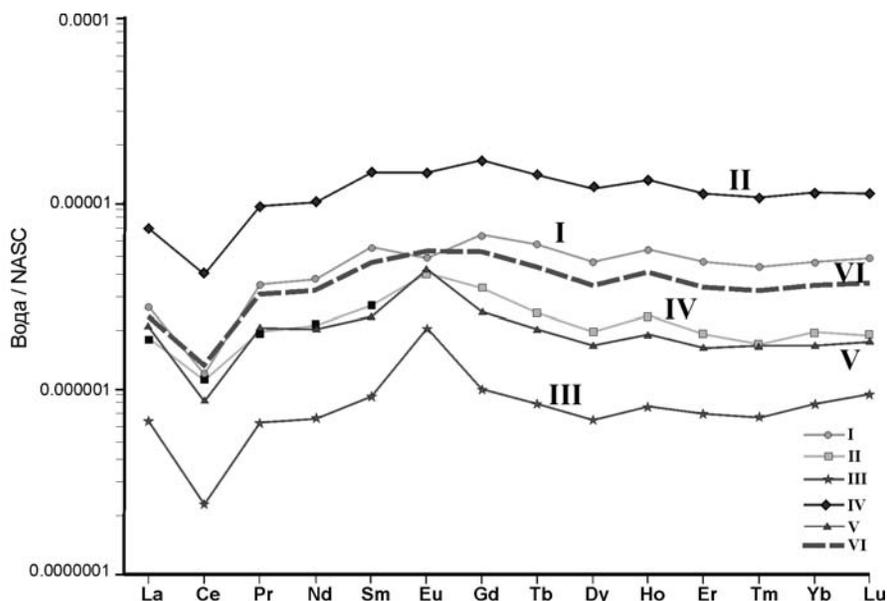


Рис. 3. Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в водах поверхностных водотоков по областям Приморья, нормированные по отношению к североамериканскому сланцу (NASC). Области: I – Восточно-Сихотэ-Алинская; II – Центрально-Сихотэ-Алинская; III – Западно-Сихотэ-Алинская; IV – Южно-Приморская; V – Приханкайская; VI – среднее по водотокам Приморья

Заключение

Полученные в процессе исследований новые данные позволяют сделать следующие выводы, отражающие основные закономерности распределения РЗЭ в растворенном стоке пресных поверхностных вод.

Содержание РЗЭ в растворенном стоке пресных вод Приморья в значительной мере отличается от состава североамериканского сланца и характеризуется накоплением РЗЭ средней группы. На факты обогащения речных вод легкими и средними РЗЭ указывает ряд авторов [3, 6, 13], хотя эта закономерность не всегда выдерживается. В ряде публикаций отмечается обеднение в растворенном стоке легких РЗЭ [1, 9], которое объясняется их более высокой сорбируемостью твердыми фазами в речных водах при высоких значениях рН.

Аномалии в поведении европия в поверхностных водах наблюдаются для всех областей Приморья и зависят от водовмещающих пород водосборного бассейна.

Наличие ярко выраженной цериевой аномалии в пресных водах Приморья определяется химическими свойствами этого редкоземельного элемента, который в зоне гипергенеза меняет степень окисления с 3^+ на 4^+ , что способствует образованию малорастворимых форм и его быстрому удалению из состава растворов.

Уровень концентраций растворенных РЗЭ в поверхностных водах, вероятней всего, определяется концентрациями РЗЭ в породах водосборного бассейна и особенностями техногенного загрязнения вод при разработке определенных типов месторождений полезных ископаемых.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вах Е.А., Харитоновна Н.А. Геохимия и распределение редкоземельных элементов в подземных водах и водовмещающих породах месторождения минеральных вод Нижние Лужки // Инженерная геология. 2010. № 4. С. 60–67.
2. Вах Е.А., Харитоновна Н.А. Геохимия и распределение редкоземельных элементов в подземных водах и водовмещающих породах Фадеевского месторождения минеральных вод // Региональная геология и металлогения. 2010. № 43. С. 106–113.
3. Вах Е.А., Вах А.С., Харитоновна Н.А. Содержание редкоземельных элементов в водах зоны гипергенеза сульфидных руд Березитового месторождения (Верхнее Приамурье) // Тихоокеан. геология. 2013. Т. 32, № 1. С. 105–115.
4. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Качество природных вод Дальнего Востока // Вестн. ДВО РАН. 2001. № 2. С. 28–36.
5. Чудаева В.А. Миграция химических элементов в водах Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2002. 391 с.
6. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Особенности накопления и фракционирования редкоземельных элементов в поверхностных водах Дальнего Востока в условиях природных и антропогенных аномалий // Геохимия. 2011. № 3. С. 523–549.
7. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Особенности химического состава воды и взвеси рек Приморья (Дальний Восток России) // Тихоокеан. геология. 2011. Т. 30, № 2. С. 102–119.
8. Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Rare earth elements in river waters // Earth Planet. Sci. Lett. 1988. Vol. 89. P. 35–47.
9. Hannigan R.E., Sholkovitch E.R. The development of middle rare earth elements enrichments in freshwaters weathering of phosphate minerals // Chem. Geology. 2001. Vol. 175. P. 495–508.
10. Johannesson K., Stetchenbach K., Hodge V. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing // Geochim. et. Cosmochim. Acta. 1997. Vol. 61. P. 3605–3618.
11. Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Vakh E.A. Rare earth elements in high pressure CO_2 groundwater from volcanic-sedimentary bedrocks of Sikhote-Alin ridge, Russia // Global Groundwater Resources and Management / ed. B.S. Paliwal. Jodhpur, India: Scient. Publ., 2009. P. 311–329.
12. Möller P., Dulski P. Rare earth elements and yttrium in mineral and geothermal waters // Proc. on conf. «Geochemistry of the Earth's Surface». Balkema, 1999. P. 527–530.
13. Möller P. The distribution of rare earth elements and yttrium in water-rock interaction: field observation and experiments // Water-Rock Interaction / eds Stober I., Bucher K. Rotterdam: Kluwer Acad. Press, 2002. P. 97–123.