

ПОВЕДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УСЛОВИЯХ СМЕШЕНИЯ ВОД
РАЗНЫХ ТИПОВ (О. КУНАШИР, КУРИЛЬСКИЕ О-ВА)

В.А. Чудаева¹, О.В. Чудаев²

¹Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, ул. Радио, 7, г. Владивосток, 690041,
e-mail: valchud@hotmail.com

²Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159,
г. Владивосток, 690022, e-mail: chudaev@fegi.ru

Поступила в редакцию 29 марта 2009 г.

Прослежены особенности фракционирования редкоземельных элементов в условиях природных кислых вод и в процессе их смешения с пресными и морскими водами на примере уникальных объектов о-ва Кунашир (р. Кислая и р. Лесная). Установлено, что концентрации РЗЭ, их фракционирование в рассмотренных типах вод разнообразны и определяются целым рядом факторов. Нормализованные по северо-американским сланцам величины концентраций растворенных РЗЭ показывают нарастание значений от группы легких к группе тяжелых РЗЭ, что отражает как особенности поступления РЗЭ с термальными водами, так и более активную сорбцию легких РЗЭ и их выведение во взвесь. Это подтверждается и аналогичными профилями для взвешенной формы РЗЭ в р. Кислой. В процессе смешения вод р. Кислой и р. Лесной, относящихся к различным химическим типам, имеет место активное выпадение из раствора РЗЭ совместно с оксидами Fe, Al, Mn, причем легких РЗЭ больше, чем тяжелых. При смешении кислых вод с морскими при солености около 8 ‰ выпадает более 80 % РЗЭ.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, лантаноиды, формы миграции, фракционирование, о. Кунашир, Курильские о-ва.

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ), называемые еще лантаноидами, представляют собой группу элементов, обладающих сходными химическими свойствами, несмотря на различия их концентраций в водах и земной коре. При изучении поверхностных и подземных вод различия обычно минимизируют, используя стандарты сравнения, такие как североамериканский сланец (NASC) и др.

Редкоземельные элементы в природных водах являются в настоящее время объектом детального исследования. Установлена возможность их фракционирования в ряду La–Lu, но степень фракционирования различна и определяется комплексом физико-химических параметров природной среды, наличием комплексобразователей, исходным составом материнских пород, притоком глубинных растворов и т.д.

Для понимания процессов фракционирования и формирования скоплений редкоземельных элементов, в том числе в промышленных количествах, важно изучать их поведение в контрастных природных обстановках и особенно в условиях разного рода геохимических барьеров.

По геохимии РЗЭ в поверхностных водах в последние 10–15 лет проведено значительное количество исследований, в том числе и относящихся к природным кислым водам вулканических областей [17, 22, 24–26, 31 и др.]. Многие исследования РЗЭ посвящены выявлению основных источников их поступления в океан (прежде всего это континентальный вынос с речным стоком), а также процессам трансформации на барьере река/море [19, 20, 29, 30]. В большой монографической работе [4] наряду с результатами собственных исследований приведен большой обзор отечественных и зарубежных данных по геохимии РЗЭ в океане. В то же время, практически нет работ, где на примере одного района было бы показано поведение РЗЭ в кислых водах на границе с другими типами вод.

В данной работе мы попытались проследить особенности фракционирования редкоземельных элементов в условиях природных кислых вод и в процессе их смешения с пресными и морскими водами на примере уникальных объектов о-ва Кунашир (р. Кислая и р. Лесная).

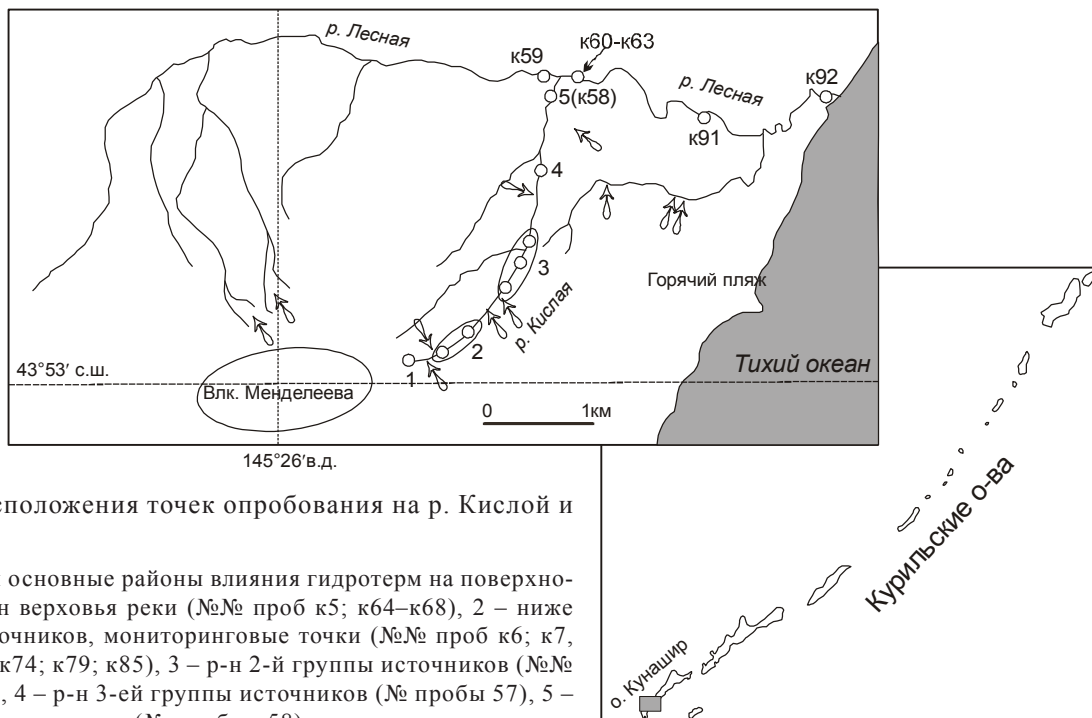


Рис. 1. Схема расположения точек опробования на р. Кислой и р. Лесной.

Стрелками указаны основные районы влияния гидротерм на поверхностные воды. 1 – р-н верховья реки (№№ проб к5; к64–к68), 2 – ниже первой группы источников, мониторинговые точки (№№ проб к6; к7, к12; к13; к15; к68; к74; к79; к85), 3 – р-н 2-й группы источников (№№ проб к20; к52; к55), 4 – р-н 3-ей группы источников (№ пробы 57), 5 – ниже 4-ой группы источников (№ пробы к58).

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Река Кислая, стекающая с наиболее активного склона вулкана Менделеева, – небольшая река (на некоторых картах ее называют руч. Кислый) с расходом воды в период изучения около $0.5 \text{ м}^3/\text{с}$. На водосборе реки близ уреза имеются выходы нескольких групп газо- и гидротермальных проявлений, которые в зависимости от водности и локального уровня подземных вод поставляют в реку различное количество глубинного вещества, что в конечном итоге определяет низкое значение pH.

Пробы воды р. Кислой отбирались неоднократно в период 2001–2006 гг. (рис. 1). В 2006 г. проведено дополнительное изучение природного смешения вод р. Кислой и р. Лесной, имеющих резко отличные гидрохимические параметры. Кроме того, проведено экспериментальное исследование смешения кислых природных вод и морской воды из прилегающей прибрежной акватории, куда впадает р. Лесная.

Все пробы фильтровались на месте отбора на фильтрах с размером пор 0.45 мкм . Кроме того, проводилось определение наиболее изменчивых параметров (t , pH, Eh, электропроводности с помощью портативных приборов и титрование HCO_3^-).

Для выяснения взаимосвязи редкоземельных элементов с другими компонентами определялся также широкий комплекс макро- и микроэлементов.

Определение анионов SO_4^{2-} , Cl^- проводилось колориметрически и методом жидкостной ионной хро-

матографии. Основные катионы определялись методом атомной абсорбции (ТИГ ДВО РАН и ДВГИ ДВО РАН) с контролем методом ICP-AES (Plazmaquant -110) и ионной хроматографии (ДВГИ ДВО РАН).

Твердая фаза перед определением микроэлементов переводилась в раствор после разложения смесью сильных кислот.

Основной метод определения содержаний РЗЭ и других микроэлементов – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS); анализ проводился в Токийском университете (Япония) на приборе фирмы “Hewlett Packard-4500” в трех параллелях. Стандартное отклонение от среднего значения, как правило, составляло несколько %, максимальные величины отклонения были характерны для Nd.

При нормализации содержаний использовались концентрации РЗЭ в стандартном североамериканском сланце, приводимые [21, 23], Dy – по [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение элементов вдоль р. Кислой

Химический состав воды р. Кислой во многом определяется как процессами химической эрозии на водосборе, так и поступлением в нее вещества в основном с четырех участков термальных вод с высоким окислительно-восстановительным потенциалом. В реке он достигает величин более 400 мВ, тогда как в пресных водах здесь же – 140–143 мВ (в верховье

Таблица 1. Содержание растворенных компонентов в воде р. Кислой (мкг/л, Eh – мВ).

Участок показатели	1*	2	3	4	5
	Верховье n=5	Район 1-ой группы источников, n=9	Район 2-ой группы источников, n=3	Ниже 3-ой группы источников, n=1	Ниже 4-ой группы источников, n=1
pH	<u>3.26–6.85**</u> 4.3	<u>1.83–4.06</u> 2.76	<u>2.87–4.07</u> 3.3	2.8	2.45
Eh	<u>140–451</u> 312	<u>270–489</u> 387	<u>237–475</u> 374	480	529
Fe	<u>17–2017</u> 561	<u>77–27440</u> 18874	<u>1171–14200</u> 7105	8848	8155
Al	<u>375–7009</u> 2971	<u>2958–17700</u> 11804	<u>1920–9192</u> 5198	6481	6232
Mn	<u>13–79</u> 51	<u>66–379</u> 204	<u>49–1604</u> 873	1444	1293
La	<u>0.08–0.51</u> 0.25	<u>0.14–1.2</u> 0.70	<u>0.11–0.79</u> 0.36	0.27	0.28
Ce	<u>0.12–0.64</u> 0.47	<u>0.41–2.75</u> 1.59	<u>0.31–0.45</u> 0.80	0.87	0.88
Pr	<u>0.06–0.52</u> 0.20	<u>0.10–0.91</u> 0.52	<u>0.08–0.69</u> 0.31	0.19	0.20
Nd	<u>0.12–0.62</u> 0.39	<u>0.39–3.04</u> 1.63	<u>0.29–1.67</u> 0.90	1.08	1.06
Sm	<u>0.07–0.22</u> 0.15	<u>0.15–1.23</u> 0.63	<u>0.12–0.86</u> 0.45	0.58	0.54
Eu	<u>0.06–0.6</u> 0.20	<u>0.09–1.0</u> 0.57	<u>0.08–0.83</u> 0.36	0.23	0.23
Gd	<u>0.1–0.33</u> 0.21	<u>0.20–1.88</u> 0.92	<u>0.14–1.57</u> 0.75	0.87	0.81
Tb	<u>0.05–0.61</u> 0.19	0.10–0.87 0.51	<u>0.08–0.85</u> 0.37	0.25	0.23
Dy	<u>0.15–0.44</u> 0.28	<u>0.31–2.51</u> 1.26	<u>0.24–2.35</u> 1.19	1.47	1,34
Ho	<u>0.09–0.53</u> 0.21	<u>0.13–0.96</u> 0.55	<u>0.10–0.94</u> 0.44	0.38	0.35
Er	<u>0.12–0.29</u> 0.21	<u>0.22–1.76</u> 0.87	<u>0.16–1.66</u> 0.82	0.98	0.92
Tm	<u>0.07–0.59</u> 0.19	<u>0.10–0.78</u> 0.46	<u>0.09–0.77</u> 0.34	0.21	0.20
Yb	<u>0.09–0.28</u> 0.21	<u>0.24–1.78</u> 0.90	<u>0.19–1.64</u> 0.82	0.95	0.90
Lu	<u>0.05–0.60</u> 0.19	<u>0.12–0.80</u> 0.45	<u>0.10–0.78</u> 0.35	0.22	0.21
Сумма РЗЭ	<u>1.23–5.55</u> 3.43	<u>2.50–21.5</u> 11.6	<u>2.1–16.8</u> 8.27	8.55	8.13

Примечание. * – Номера соответствуют точкам на рис. 1, ** – в числителе – разброс значений, в знаменателе – среднее.

реки, где некоторое влияние фумарольной активности все же сказывается, значения Eh несколько выше). Воды реки имеют значения pH от менее 2 до более 4 (а в верховье реки, на малых притоках даже выше 6), минимальные значения – на участках поступления термальных вод (табл. 1). Температура воды реки повышена и составляет более 20°C.

Общий химический состав представлен преобладанием сульфат-ионов в анионной части большинства проб. В нижних створах возрастает роль хлоридов, а в верховье в одном случае отмечено присутствие гидрокарбонат-иона. Характерен смешанный состав основных катионов или преобладание натрия

(рис. 2). Содержания основных ионов существенно меняются вдоль реки. Соотношение ионов также показывает некоторое нарастание роли натрия и хлора вниз по реке, отражающее изменение в питании реки, прежде всего за счет глубинного поступления (гидротермальной составляющей).

Для воды р. Кислой характерны высокие и заметно отличающиеся для разных створов концентрации многих микроэлементов, в том числе редкоземельных [11, 14]. Сумма РЗЭ в водах р. Кислой изменяется от 1.2–5.6 мкг/л в верховьях реки до 20 мкг/л – в среднем течении, где отмечается наибольшее влияние гидротермальных источников (табл. 1). Это не

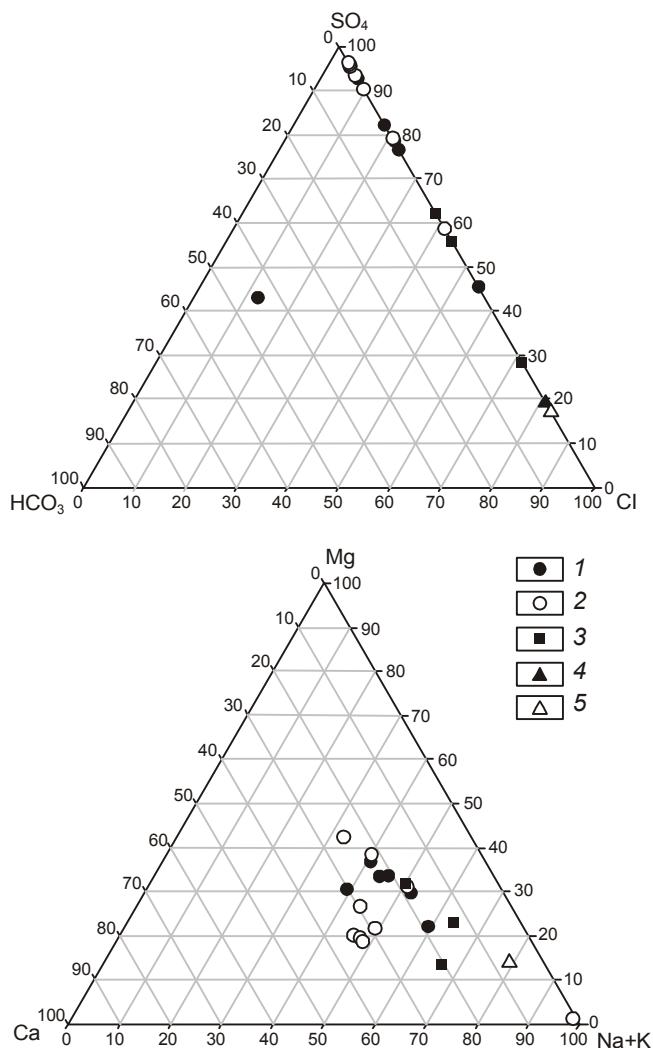


Рис. 2. Соотношение основных ионов в воде р. Кислой (%-экв.).

1 – верховье, 2 – 1-ый участок термальных вод, 3 – 2-ой участок термальных вод, 4 – ниже 3-го участка термальных вод, 5 – ниже 4-го участка термальных вод.

самые высокие содержания РЗЭ, зафиксированные в водотоках Курильских о-вов. В кальдере влк. Головинна (о. Кунашир) отмечены количества РЗЭ с суммой более 40 мкг/л, в р. Кипящей (о. Итуруп) – более 50 мкг/л, на склоне влк. Эбеко – более 100 мкг/л [14].

Максимальное влияние на состав вод реки оказывает верхняя, 1 группа источников. Ниже ее по течению происходит разбавление небольшими низкоминерализованными водотоками и грунтовыми водами и снижение концентраций растворенных элементов. Из раствора в первую очередь выпадает алюминий: при pH 2.9–3.05 наблюдалось значительное увеличение мутности (с единиц до >90 мг/л) и белесый цвет воды. При этом в растворенной форме наблюдалось увели-

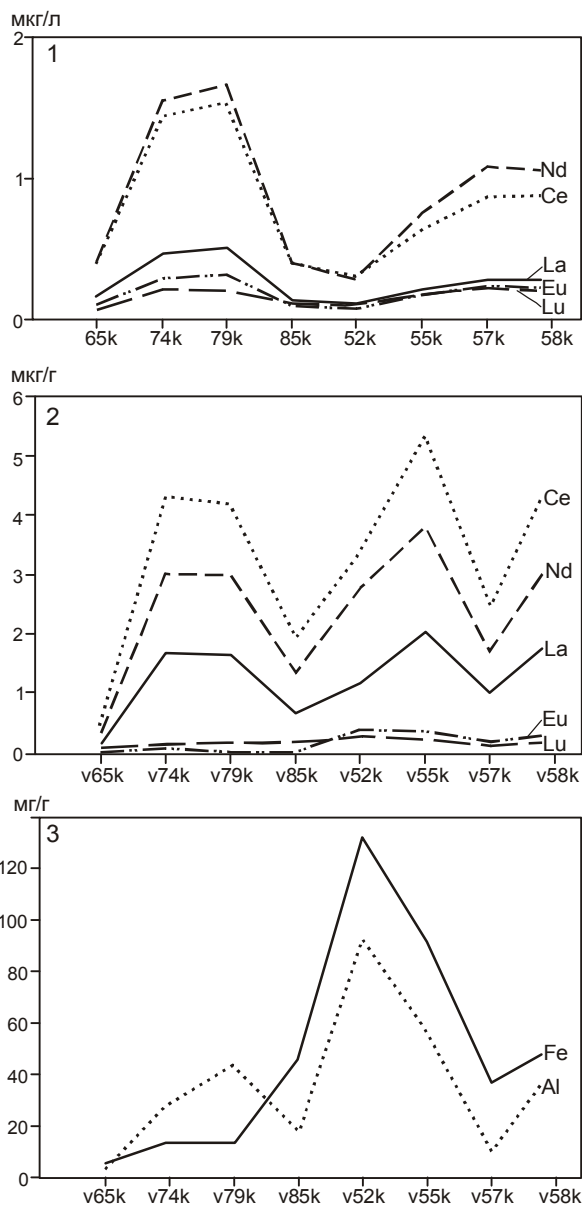


Рис. 3. Изменение в р. Кислой концентраций РЗЭ в воде (1) и во взвеси (2) и концентраций Fe и Al во взвеси (3), опробование 2006 г.

чение $Al_{\text{раств}}$ до >15 мг/л, а во взвеси – до 29 мг/г (рис. 3). На том же участке $Fe_{\text{раств}}$ увеличивается до 27 мг/л, а $Fe_{\text{взв}}$ – лишь до 13.8 мг/г. После разбавления вод при величинах pH около 4 происходит выпадение гидроксидов железа и цвет воды становится красно-коричневым. Отмеченные в разные периоды содержания растворенного железа на этом участке колебались от менее 0.1 до 4.9 мг/л, а во взвеси $Fe_{\text{взв}}$ нарастает до 46–132 мг/г. Содержания растворенного алюминия здесь тоже заметно уменьшаются (1.9–5.1 мг/л), а во взвеси остаются высокими (максимально – до 92 мг/г). Происходит заметное перераспределение

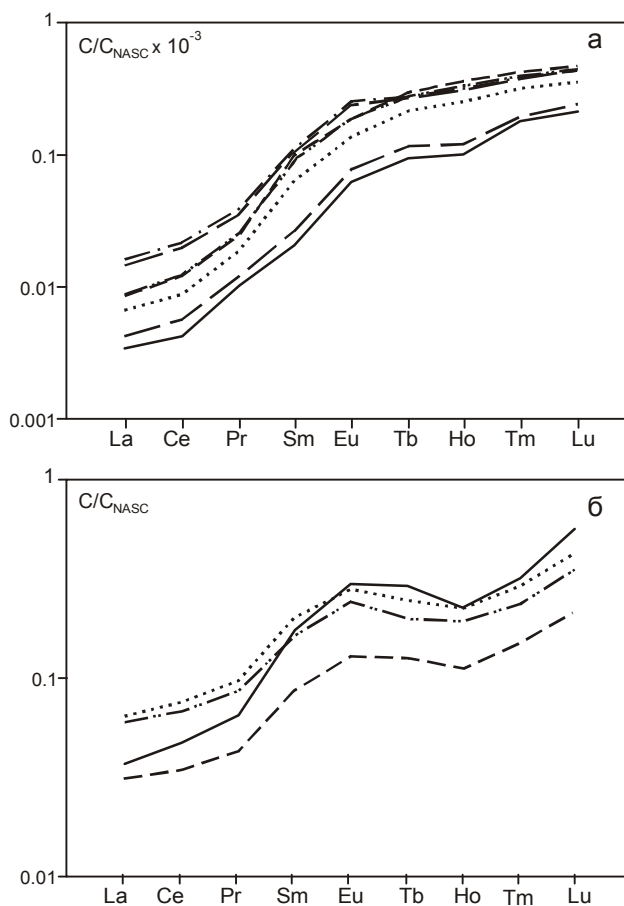


Рис. 4. Нормированные по североамериканскому сланцу содержания РЗЭ в воде (фильтрате) (а) и взвеси (б) р. Кислой.

алюминия и железа из растворенной формы во взвесь с последующим выведением в осадок.

Некоторая часть железа и алюминия в фильтрате вод (растворенной формы) также относится к тонким взвешенным веществам и коллоидам, прошедшим через фильтр 0.45 мкм. Суммарное содержание этих оксидов в действительности еще несколько выше.

На втором участке отмечают и наибольшие содержания редкоземельных элементов в растворенной и во взвешенной формах (табл. 1, рис. 3), а оксиды железа и алюминия оказывают определяющее значение в миграции РЗЭ в рассмотренных условиях. Растворяясь при низких рН, они способствуют значительному увеличению содержаний РЗЭ_{раств.}, а выпадая из раствора, сорбируют на себе растворенные РЗЭ с разной интенсивностью, приводя к их фракционированию.

Нормированные по североамериканскому сланцу концентрации редкоземельных элементов показывают закономерное и существенное нарастание зна-

чений от легких к тяжелым РЗЭ (рис. 4). Соотношения нормированных концентраций Lu_N/La_N составляли в речной воде в период опробований 20–78, в среднем 53. Такие высокие коэффициенты фракционирования прежде всего отражают особенности поступления РЗЭ с термальными подземными водами, более обогащенными тяжелой группой элементов [10, 13].

Обогащение тяжелыми РЗЭ в растворенной фазе речных вод соответствует таковому как в околонейтральных водах [16, 19, 29], так и в природных кислых водах вулканических областей [17] и указывает на более высокую сорбируемость легких РЗЭ. Однако для кислых вод имеются и другие примеры обогащения [15, 18, 25, 26] или обеднения [32] в средней части спектра РЗЭ. Рядом авторов установлено обогащение легкими элементами этой группы [12]. Т.е. в кислых водах нет универсальной картины распределения РЗЭ, что обусловлено и интенсивной переработкой вмещающих пород термальными водами, и притоком глубинного вещества с разным соотношением групп РЗЭ в районах вулканической активности.

В нашем случае в р. Кислой имеют место и глубинное поступление, и процессы интенсивного химического выщелачивания, которые наряду с сорбцией приводят к активному фракционированию РЗЭ.

Во взвешенном веществе р. Кислой нормированные по NASC концентрации РЗЭ показывают более выположенные графики и меньшее обогащение тяжелыми РЗЭ (отношения Lu_N/La_N составляли 6–56, в среднем 23.5), что отражает частичное перераспределение РЗЭ между растворенной и взвешенной формами уже в водотоке.

Поскольку воды имеют низкие значения рН, количество взвешенных веществ невелико, они определяются в основном выпадающими при колебаниях рН оксидами железа и алюминия. В связи с этим и роль взвешенной формы РЗЭ низкая и составляла в периоды опробования единицы %. Вместе с тем, взвешенные вещества содержат значительные количества сорбированных микроэлементов, и в том числе РЗЭ. Содержания редкоземельных элементов показывают высокую корреляцию как с железом, так и с алюминием (рис. 5), подтверждающую их интенсивную сорбцию в процессе выпадения оксидов Fe и Al. Марганец во взвешенных веществах нередко отсутствует из-за его хорошей миграции в исследуемых кислых водах в растворенной форме.

Природное смешение вод р. Кислой и р. Лесной

Ниже впадения основных термальных вод в р. Кислую происходит смешение ее вод с рН 2.45 и

высоким содержанием солей (как можно судить по электропроводности, которая составляет 1530 мС/см) с водой р. Лесной, пресной, с рН 8.01 и электропроводностью 248 мС/см. Это позволило в условиях уникальной природной лаборатории проследить поведение элементов в процессе смешения вод разных типов.

В районе смешения вод четко разделяются 4 полосы разного цвета (от слабощелочной к кислой – серая (т. 60к), желтая (т. 61к), оранжевая (т. 62к) и бордовая (т. 63к)) с различным соотношением в них взвешенных и растворенных форм разных элементов.

Растворенная форма. В процессе смешения вод от р. Лесной к р. Кислой, как можно судить по рис. 6, происходит почти прямолинейное уменьшение рН воды и нарастание (хотя и не прямолинейное) окислительно-восстановительного потенциала. Аналогично другим элементам, происходит и многократное изменение концентраций редкоземельных элементов в поперечном створе зоны смешения рек, показывающее сходное распределение для всех РЗЭ (рис. 6). При этом концентрации РЗЭ обратно пропорциональны рН воды в точках отбора и имеют прямую, хотя и не столь четкую, связь с окислительно-восстановительным потенциалом, который в исследуемых кислых водах имеет высокое значение.

Сопоставление содержаний РЗЭ с другими составляющими выявляет их тесную прямую связь с $Fe_{\text{раств}}, Mn_{\text{раств}}, Al_{\text{раств}}$, которую можно проследить на примере лантана (рис. 7). В данном случае такую тесную корреляцию содержаний в растворе (содержаний в фильтрате проб) можно в первую очередь связать с наличием в растворенной фазе тонкого суспендированного материала, прошедшего через фильтр с размером пор 0.45 мкм и содержащего высокие концентрации тонкодисперсных гидроксидов Al, Fe, Mn, являющихся активными сорбентами.

Именно на полосах смешения (тт. 62к и 63к, ближе расположенные к р. Кислой) отмечается сходное и плавное распределение нормированных по североамериканскому сланцу содержаний РЗЭ, аналогичное таковому в т. 58 (р. Кислая). При этом в полосах, ближе расположенных к р. Лесной, эти значения сходны с аналогичными в указанной реке. Низкие значения определяют более высокую ошибку определения и дают в данном случае более изломанный профиль (рис. 8).

Взвешенные вещества. Поскольку в процессе смешения вод с различными исходными параметрами происходит значительное изменение рН и Eh растворов, здесь установлено активное выпадение из раствора оксидов, прежде всего Al, Fe, Mn. Их осаждение

имеет место в различных интервалах: для Mn, Fe максимальное количество их взвешенных форм отмечается при рН около 4–5 (рис. 9). Следует отметить, что во взвеси р. Лесной и прилегающем участке смешения вод концентрации этих элементов в растворе также несколько повышены, что вероятно связано с наличием органического вещества, т.к. вода имеет повышенную цветность. Максимальные содержания $Al_{\text{взв}}$ в единице объема воды отмечены в области значений рН 6–7 (рис. 9). Таким образом, здесь имеются некоторые отличия от средней части р. Кислой, где процесс выпадения Al и Fe сдвинут в более кислую область в связи с их избыточным поступлением за счет гидротерм. Различному выпадению на створе смешения оксидов Fe, Al, Mn соответствует извлечение РЗЭ, происходящее на различных интервалах рН в разных соотношениях. Количеством однако это уловить не удалось из-за отсутствия достаточного количества взвеси для исследования.

Изучение распределения взвешенных форм РЗЭ в зоне смешения вод рек Кислой и Лесной показывает, что в целом отмечаются сходные черты в распределении как концентраций, так и доли взвешенной формы РЗЭ, несмотря на различия в уровнях концентраций РЗЭ во взвеси отдельных участков (рис. 10). Для взвешенной формы РЗЭ для всех элементов этой группы отмечается возрастание содержаний на участке максимальной концентрации взвесей (полоса 1, 2: тт 60к и 61к), где происходит основное выпадение оксидов Fe, Al и Mn.

При этом доля взвешенной формы для разных элементов группы РЗЭ различна в зоне смешения рассматриваемых вод, т.е. в данном случае имеет место различная степень выведения элементов из раствора в ряду от La к Lu. В целом она колеблется в широких пределах, оставаясь минимальной, как было указано выше, в области влияния воды р. Кислой с низкими значениями рН, не способствующими активному выпадению оксидов в осадок. Для разных элементов группы РЗЭ доля взвешенной формы изменялась от единиц до десятков % от суммарного содержания в воде на исследованном участке смешения вод (рис. 10).

Профили нормализованных по североамериканскому сланцу содержаний РЗЭ во взвешенной форме (мкг/л) демонстрируют в целом увеличение роли более тяжелых РЗЭ и в основном без явно выраженной Eu-аномалии (рис. 11), хотя на других участках положительные европиевые аномалии отмечались.

Наличие ярко выраженной положительной Eu-аномалии проявляется в р. Ваикито, в вулканической

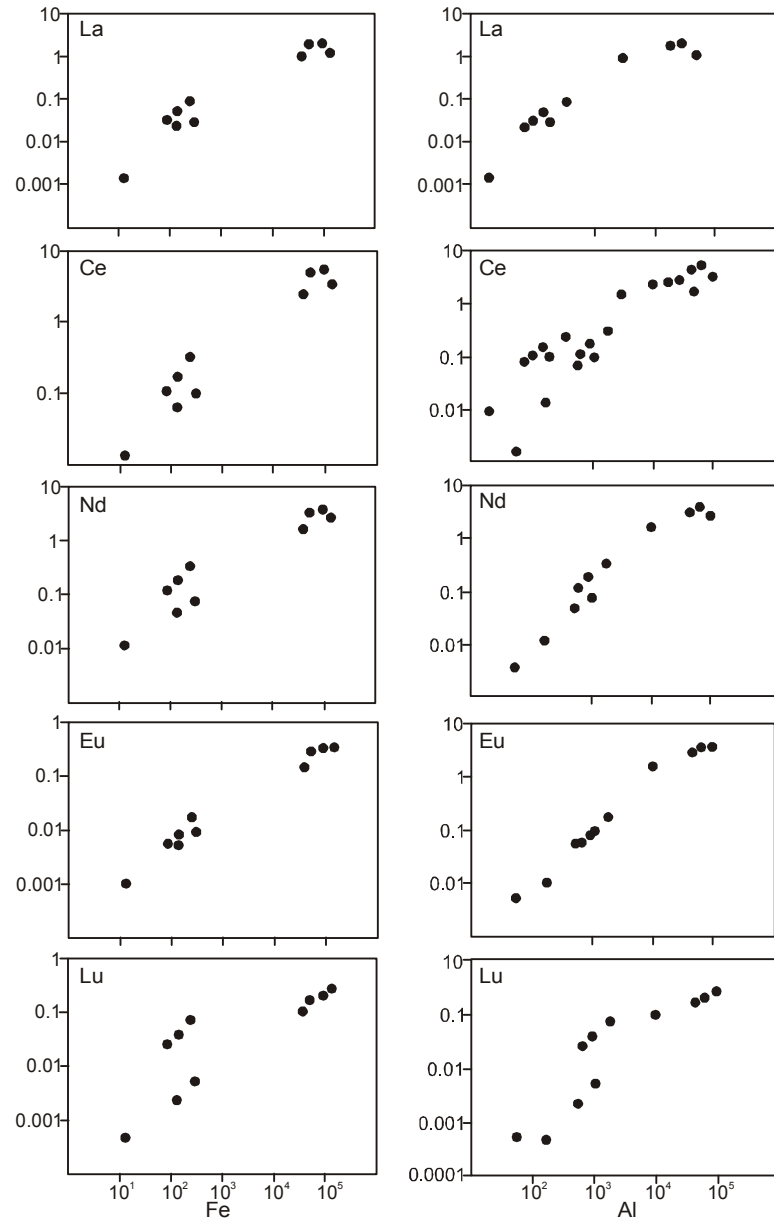


Рис. 5. Соотношение редкоземельных элементов с Fe и Al во взвеси р. Кислой, мкг/г.

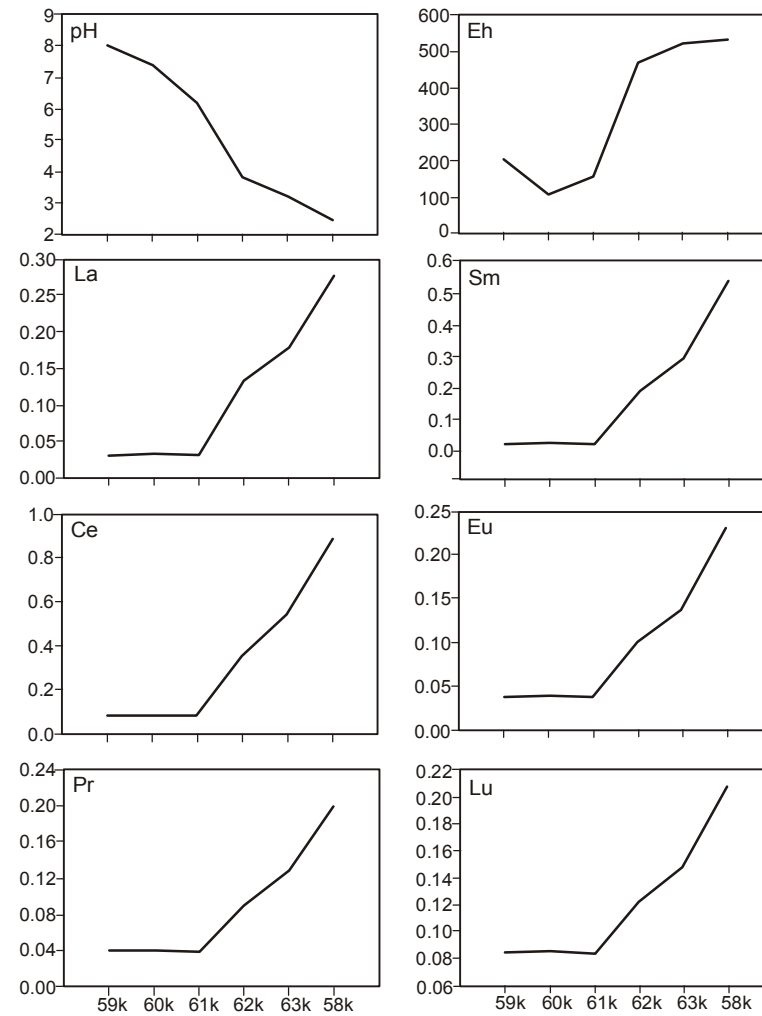


Рис. 6. Изменение величин pH, Eh (мв), концентрации растворенных РЗЭ (мкг/л) в процессе смешения (тт. 60к, 61к, 62к, 63к) вод р. Лесной (т. 59к) и р. Кислой (т. 58к).

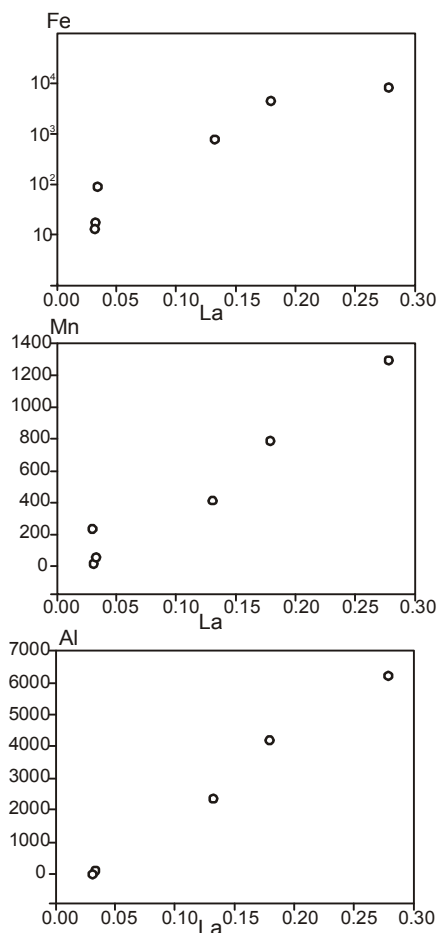


Рис. 7. Соотношение растворенных содержаний лантана с содержаниями железа, марганца и алюминия в зоне смешения вод р. Кислой и р. Лесной, мкг/л.

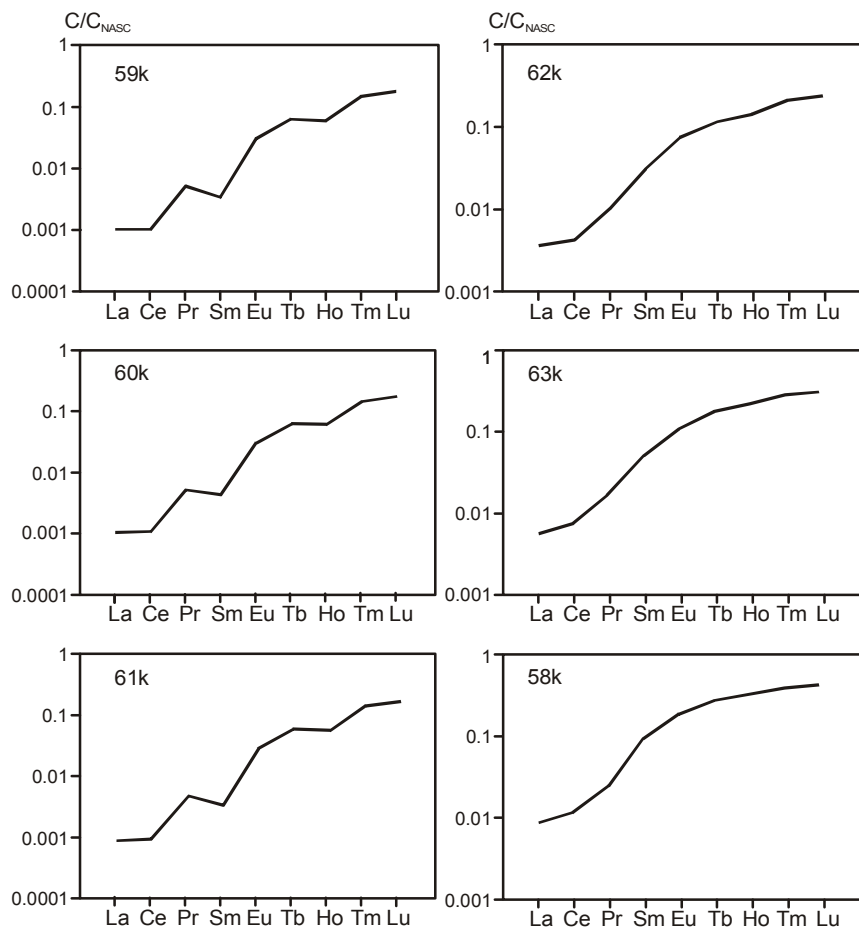


Рис. 8. Графики нормированных по североамериканскому сланцу содержаний растворенных РЗЭ в зоне смешения вод рек Кислой (т. 58к) и Лесной (т. 59к).

области Новой Зеландии [22], что принципиально отличает ее от других рек, не испытывающих гидротермального влияния. Дополнительный Eu^{3+} в водных пробах и, как результат, положительная Eu -аномалия объясняются гидротермальным растворением минералов вмещающих пород или осадков [22, 27 и др.].

Уровни содержания взвешенных форм РЗЭ (мкг/л) значительно различаются. Максимальные значения встречены в полосах с повышенным содержанием взвеси (тт. 60к, 61к, 62к, соответственно, серого, желтого, оранжевого цвета). Здесь же характерны наиболее ровные и стабильные графики в противоположность таковым для растворенных РЗЭ. Ломанные графики (прежде всего, 58к – р. Кислая и 63к – ближайшая к ней полоса с низкой мутностью воды) указывают на возможные неточности определения, связанные и со сложностями определения РЗЭ при их низких концентраци-

ях, и с расчетом содержаний РЗЭ во взвешенной форме при низкой мутности воды.

Содержания РЗЭ в сухом взвешенном веществе, полученные для двух речных проб, показывают значительные различия в исходных концентрациях отдельных РЗЭ, заметно убывающие от La к Lu в обоих случаях (рис. 12-1). Т.е. в абсолютном выражении во взвеси преобладают легкие РЗЭ.

При заметном различии в исходной концентрации во взвеси нормализованные графики демонстрируют пониженные < 1 (прежде всего для р. Лесной) концентрации по отношению к североамериканскому сланцу (рис. 12-2), возрастающие в области тяжелых РЗЭ со слабо обозначенной положительной Eu -аномалией. В работе [22] предполагается, что положительная Eu -аномалия в осадках (и взвеси) может определяться как литологией вмещающих пород, так и удалением Eu из раствора при осаждении вторичных минералов.

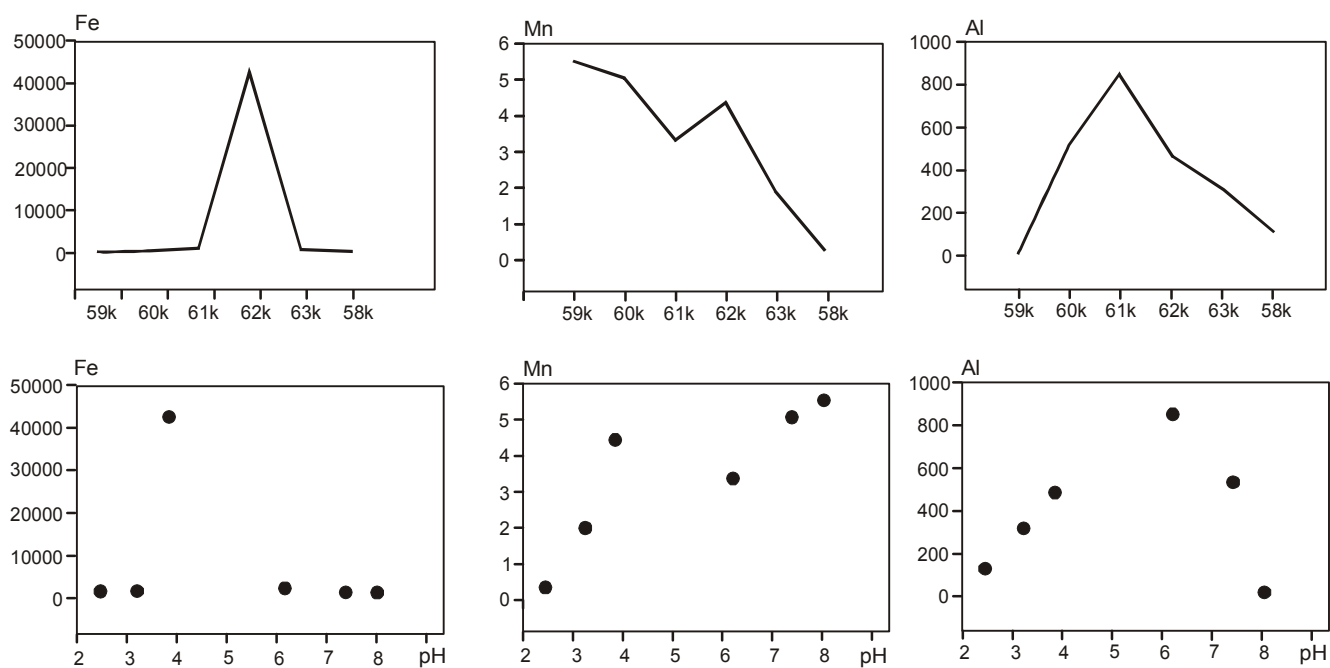


Рис. 9. Изменение содержания взвешенной формы железа, марганца и алюминия (мкг/л) и их зависимость от pH воды в зоне смешения вод рек Кислой (т. 58к) и Лесной (т. 59к).

Поскольку специфический состав взвесей рассмотренных рек значительно отличается от состава североамериканских сланцев, принятых за стандарт для тонкодисперсного илистого вещества, то для двух проб, где имеются данные по концентрации РЗЭ в твердом веществе, было выполнено нормирование концентраций РЗЭ в растворе по отношению к их концентрации во взвешенной форме (рис. 12-3) и содержанию в сухой взвеси этих проб (рис. 12-4). Такое сопоставление дает более точную картину взаимосвязи растворенных и взвешенных РЗЭ и их перераспределения и фракционирования в конкретных рассматриваемых условиях. В обоих случаях в отношениях содержаний $\text{РЗЭ}_{\text{раств}}/\text{РЗЭ}_{\text{взв}}$ наблюдается обеднение в области легких РЗЭ с и обогащение в области тяжелых. Низкие концентрации РЗЭ в щелочных водах р. Лесной показывают ту же закономерность, однако из-за понижения точности график имеет пилообразный вид.

Более высокие значения концентраций в группах средних и тяжелых РЗЭ_{раств} по отношению как ко взвешенной форме (мкг/л), так и содержанию в сухой взвеси (мкг/г) указывают на их более активную миграцию, характерную как для кислых, так и щелочных вод в данном районе. Такое фракционирование соответствует результатам многих авторов, указывающих на более высокую сорбируемость легких РЗЭ [16, 19, 29].

Экспериментальное смешение воды р. Лесной и морской воды.

Воды р. Лесной, как показано выше, смешиваются с водами р. Кислой, а ниже по течению р. Лесная принимает дополнительно воды термальных источников, в результате чего в низовьях близ впадения в море вода имеет низкие значения pH (4.06–4.6) и повышенные содержания элементов, в том числе РЗЭ. Поскольку река имеет небольшой расход (около 2 м³/с), а в зоне смешения ощущается заметное влияние приливно-отливных явлений, для оценки процессов трансформации и разгрузки РЗЭ на границе река/море была проведена специальная экспериментальная работа.

В эксперименте была использована вода р. Лесной, взятая недалеко от впадения в море, и морская вода из прибрежных вод вне зоны смешения в разных пропорциях (табл. 2). После тщательного перемешивания аликвот замерялись нестабильные параметры pH, Eh, HCO₃⁻, как при изучении речных вод, пробы фильтровались с дальнейшим определением в фильтрате основных ионов и микроэлементов, в том числе РЗЭ.

Из полученных результатов следует, что концентрации хлор-иона, отражающие консервативное разбавление речных вод, показывают практически прямое изменение от точки к точке (рис. 13).

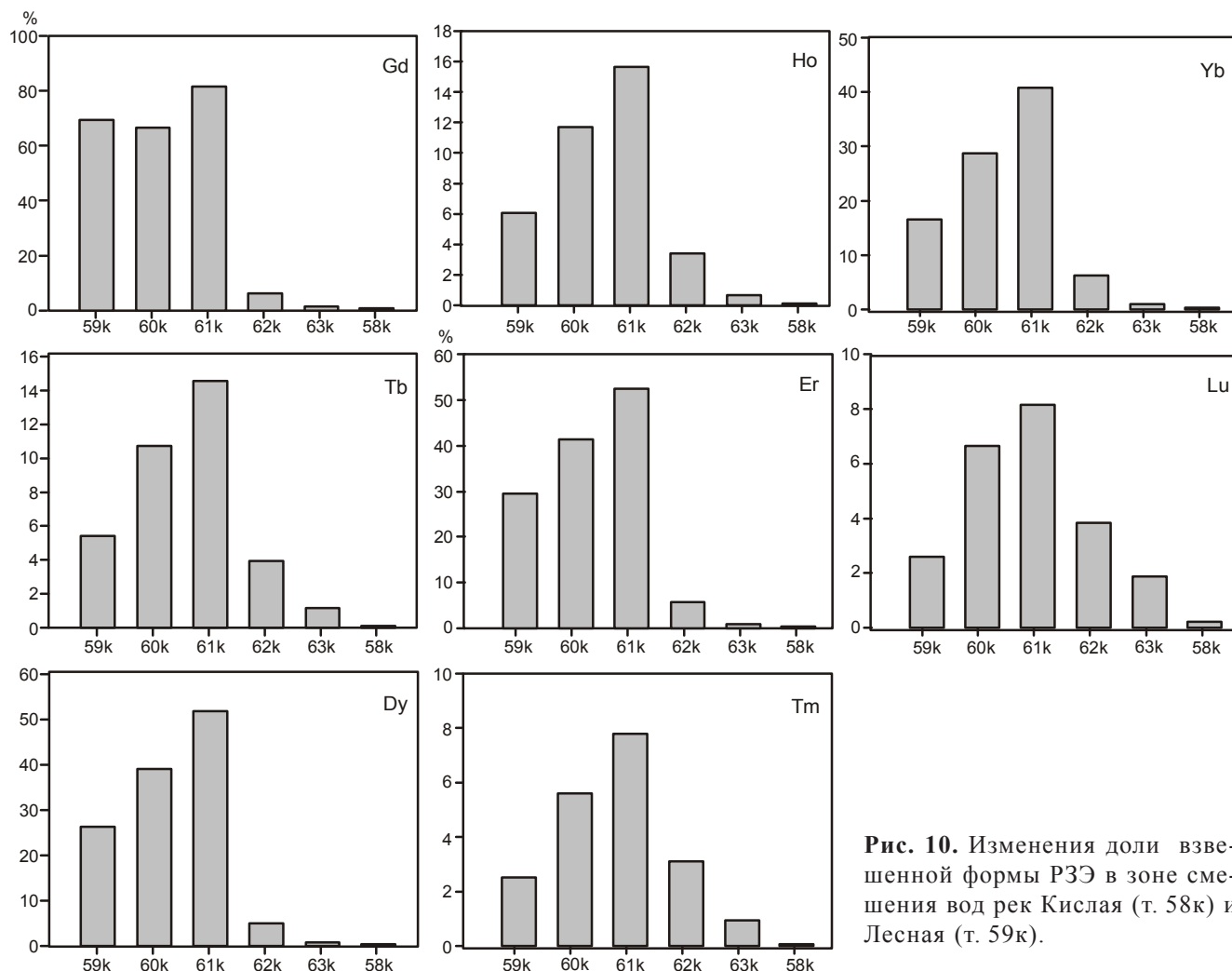


Рис. 10. Изменения доли взвешенной формы РЗЭ в зоне смешения вод рек Кислая (т. 58к) и Лесная (т. 59к).

Близок к прямой и график суммы основных ионов (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) и pH воды, в то время как величина окислительно-восстановительного потенциала убывает по экспоненте (рис. 13).

Миграция РЗЭ, как было показано выше, во многом зависит как от параметров среды, определяющих нахождение их в растворенной или твердой фазе, так и от наличия и количества гидроксидов Fe, Mn, Al, способных сорбировать РЗЭ, главным образом легкие.

Хорошо известно, что гидроксиды Fe, Mn, Al активно коагулируются в морской среде, в зоне смешения с морскими водами [1–3, 5, 6, 28 и др.], хотя процесс коагуляции разных элементов может несколько отличаться в зависимости от устойчивости их комплексов, и прежде всего с органическими веществами.

Некоторое разобщение полей выпадения ряда элементов (Fe, Al, Si, Mn, Zn, Cu) при выносе вод с

вулкана Эбеко в морскую среду найдено [7, 8, 9]. В нашем случае связь Fe, Al и Mn с Cl (а также с pH и Eh) также несколько различна. Если Mn разбавляется почти пропорционально увеличению pH и концентрации Cl-иона, то для железа и алюминия такой прямой зависимости нет. Коагуляция оксидов Fe и Al происходит уже при содержании Cl около 6 мг/л (рис. 14) и более соответствует изменениям Eh.

Сопоставление концентраций РЗЭ с характерными компонентами химического состава показывает обратную связь с Cl как основным показателем морских условий, что можно наблюдать на примере лантана (рис. 15). Прослеживается и прямая зависимость РЗЭ с Mn, Al и Fe (рис. 15). Весьма сходная картина характерна для всех элементов этой группы, несмотря на различия в их концентрациях.

При этом в процессе смешения происходит резкое многократное падение концентраций редкоземельных элементов (рис. 16), которое носит экспо-

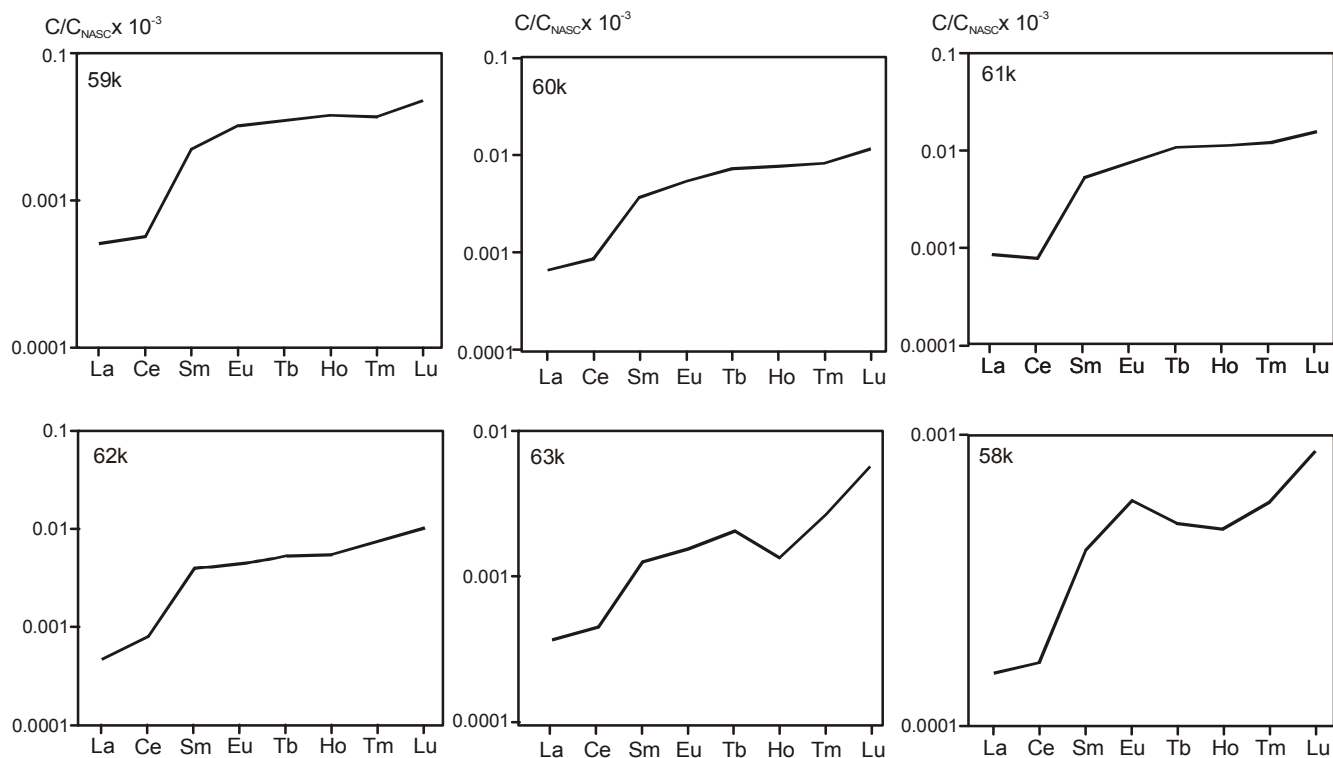


Рис. 11. Нормализованные по концентрациям в североамериканском сланце содержания РЗЭ во взвешенной форме (мкг/л) в зоне смешения вод (тт. 60, 61, 62, 63) рек Кислой (т. 58к) и Лесной (т. 59к).

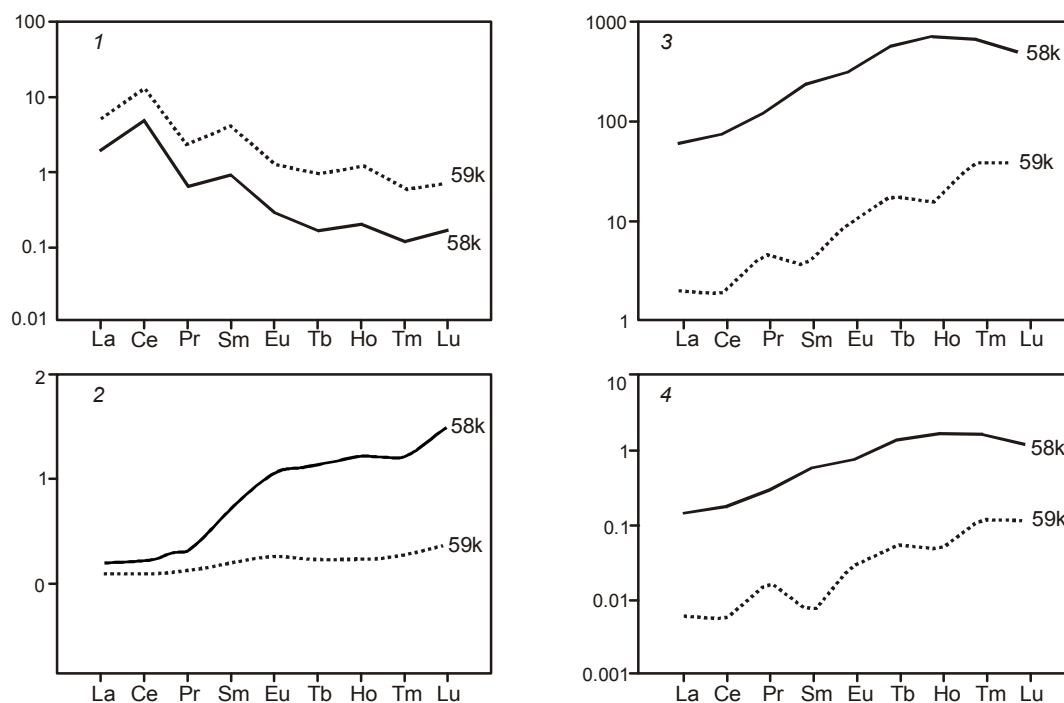


Рис. 12. Содержания РЗЭ в пробах из рек Лесная (59к) и Кислая (58к).

1, 2 – в сухом веществе взвеси (1 – абсолютные содержания, мкг/г, 2 – нормализованные по концентрациям в североамериканских сланцах); 3 – содержания растворенных РЗЭ, нормализованные по взвешенной форме; 4 – содержания растворенных РЗЭ, нормализованные по содержанию в сухой взвеси.

Таблица 2. Пропорции смешиваемой воды.

№ пробы	Речная вода, частей	Морская вода, частей
92к	1	0
95к	1	0.25
93к	1	0.5
94к	1	1
96к	0.5	1
78к	0	1

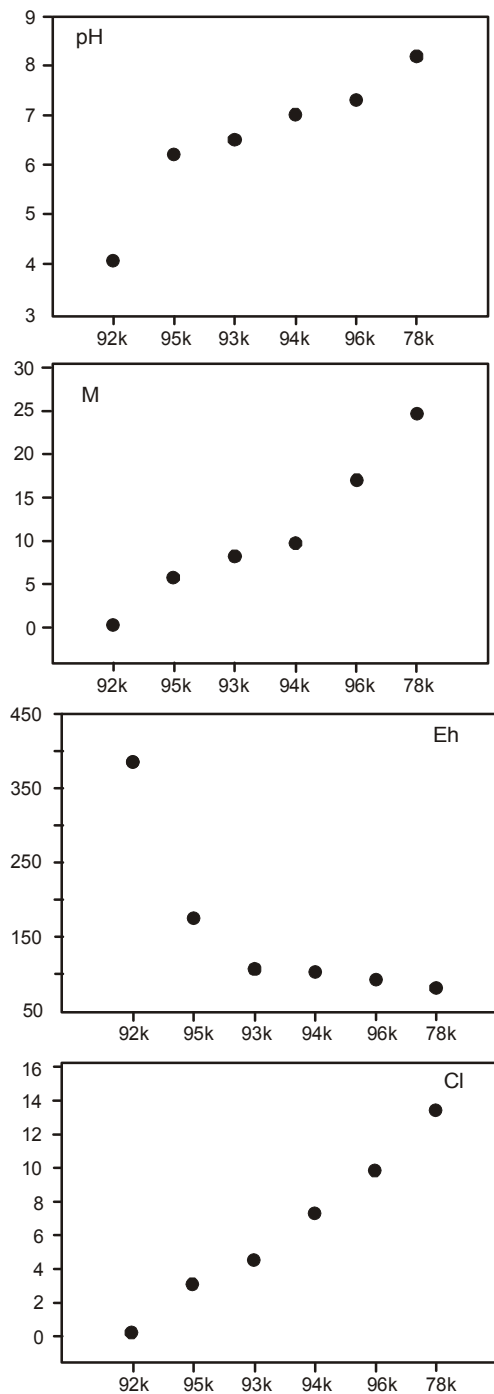


Рис. 13. Изменения величины pH, окислительно-восстановительного потенциала (Eh, мв), суммы основных ионов ($M = \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$, мг/л) и хлора (мг/л).

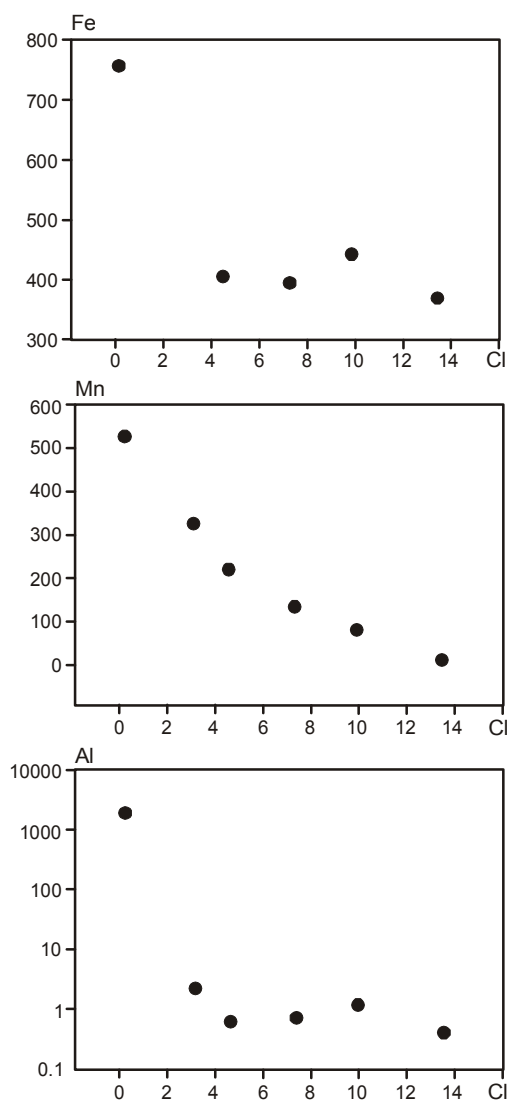


Рис. 14. Связь железа, марганца и алюминия (мкг/л) с хлором (мг/л) в процессе смешения воды р. Лесной и морской воды.

ненциальный характер, ближе соответствующий изменениям окислительно-восстановительного потенциала. Расчеты показывают, что уже при повышении pH до 6.2 и снижении Eh с 387 до 174 мв, в области солёности около 6 ‰ при смешении кислых вод с pH 4.06 с морской водой происходит выпадение более 70 %, а при солёности 8 ‰, pH 6.5 и Eh 106 мв – более 80 % суммарных РЗЭ из раствора. Эти цифры отличаются для разных элементов группы редкоземельных, но четкой зависимости нами не обнаружено из-за понижения точности определения при низкой концентрации. Однако в работе [29] установлено, что удаление РЗЭ при коагуляции коллоидов в морской среде происходит в порядке легкие > средние > тяжелые.

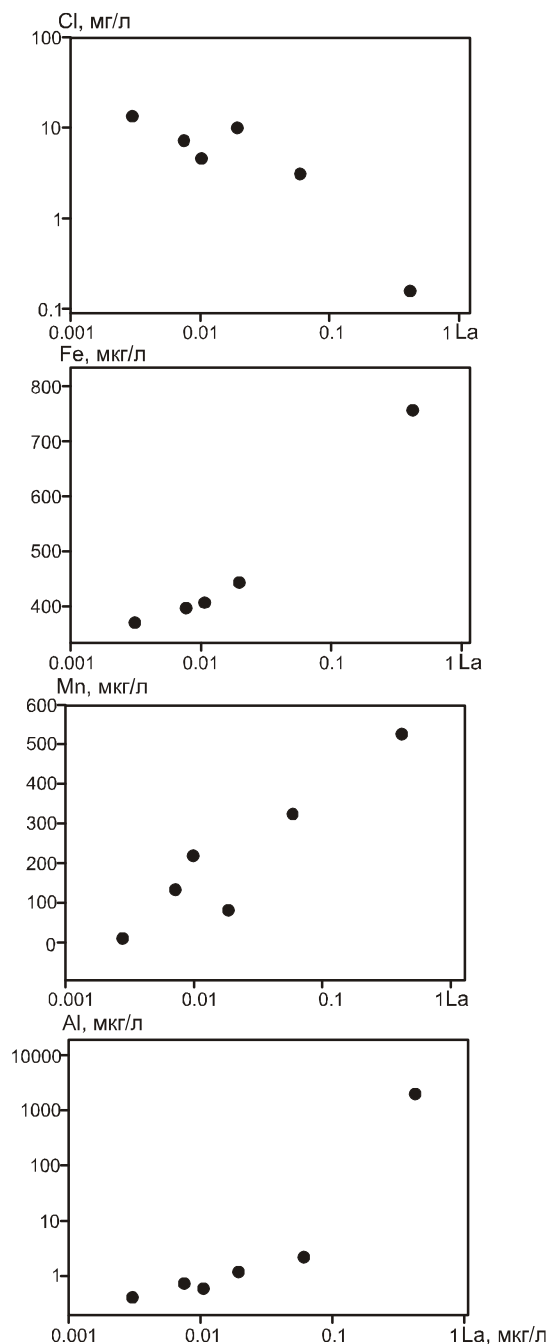


Рис. 15. Соотношение содержания лантана с хлором, марганцем, железом и алюминием в процессе смешения речной воды р. Лесной с морской водой.

Суммарный вынос растворенных РЗЭ р. Лесной в море на основании результатов, полученных для створа, наиболее близко расположенного к морю, оценивается нами как 230 кг/год. Из них до 75 % обусловлено гидротермальным привнесом, если судить по концентрациям РЗЭ в водотоке на том же водосборе, не испытывающем влияния вул-

кано-гидротермальной активности. Вынос в море РЗЭ в виде взвешенного вещества ориентировочно можно оценить лишь в 3 кг/год, поскольку в кислых водах происходит значительное растворение взвесей, несущих РЗЭ. Принимая при этом, что до 90 % взвешенных веществ также выпадает в прибрежной зоне (зоне лавинной седиментации или на маргинальном фильтре [5, 6]), то суммарное осаждение РЗЭ в прибрежной зоне р. Лесной составляет около 190 кг/год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют судить о том, что содержания РЗЭ, их фракционирование в рассмотренных типах поверхностных вод разнообразны, определяются целым рядом факторов (рН, концентрация и соотношение основных ионов, органических веществ, взвесей).

Для воды р. Кислой с низкими величинами рН характерны высокие и заметно варьирующие (в зависимости от разбавления и особенностей состава гидротерм) концентрации многих микроэлементов, в том числе редкоземельных. Сумма РЗЭ в р. Кислой изменяется от 2–6 мкг/л в верховье реки до более 20 мкг/л – в среднем течении, на участке наибольшей гидротермальной активности.

При этом нормированные по североамериканскому сланцу величины концентраций растворенных РЗЭ показывают закономерное и существенное нарастание значений от легких к тяжелым РЗЭ, что отражает как особенности поступления РЗЭ с глубинными термальными водами, более обогащенными группой тяжелых элементов, так и более активную сорбцию легких РЗЭ и их выведение во взвесь.

Это подтверждается и аналогичными графиками для взвешенной формы РЗЭ в р. Кислой, показывающими меньшее обогащение тяжелыми РЗЭ в результате перераспределения легких РЗЭ из растворенной во взвешенную форму уже в водотоке. Поскольку воды имеют низкие значения рН, количество взвешенных веществ невелико, оно определяется в основном выпадающими при колебаниях рН оксидами железа и алюминия, являющимися основными сорбентами РЗЭ.

В процессе смешения вод р. Кислой и р. Лесной, относящихся к различным химическим типам, происходит значительное изменение физико-химических параметров воды. Установлено активное выпадение из раствора в разных интервалах рН и Eh оксидов Fe, Al, Mn, что определяет различную интенсивность соосаждения РЗЭ, их фракционирование между растворенной и взвешенной формами и распределение легких и тяжелых РЗЭ.

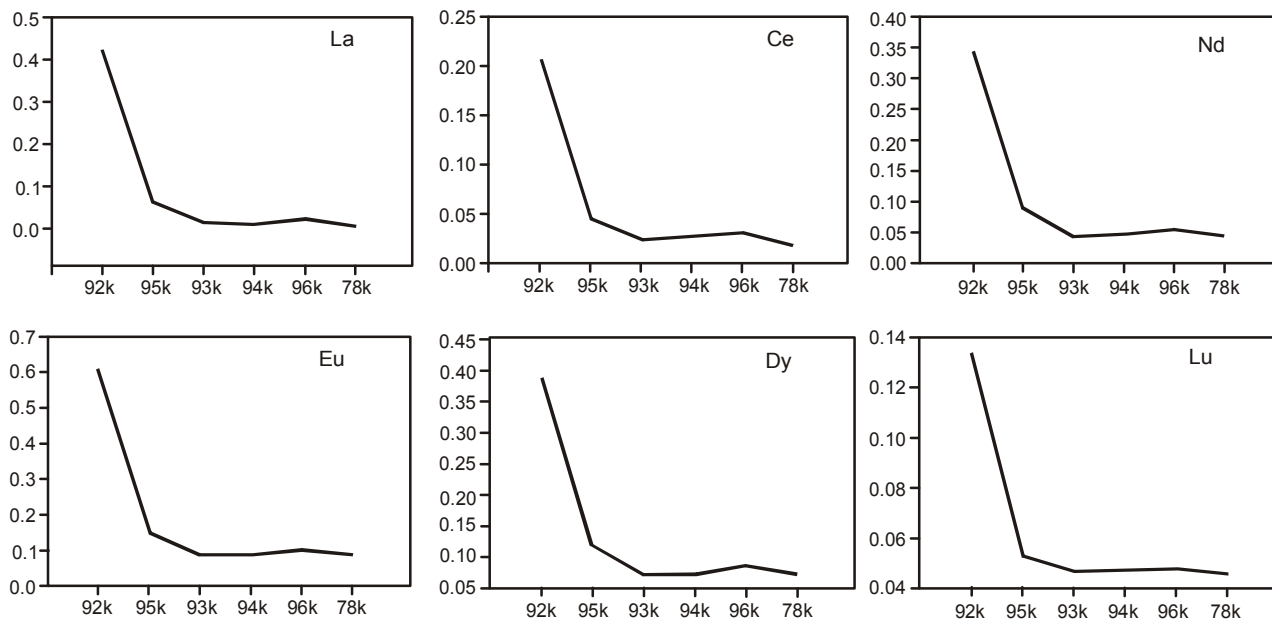


Рис. 16. Изменение концентраций РЗЭ (мкг/л) при смешении воды р. Лесной (92к) и морской воды (78к).

Большие значения концентраций тяжелых РЗЭ_{раств}, нормированные по отношению к взвешенной форме и сухой взвеси, указывают на их более активную миграцию, характерную как для кислых, так и щелочных вод в данном районе.

В процессе смешения кислых вод с морскими происходит многократное падение концентраций редкоземельных элементов – более 80 % в области солёности около 8 ‰, пропорциональное изменениям параметров pH, Eh, при совместном выпадении оксидов Al, Fe, Mn.

Ориентировочные расчеты показывают, что в устье небольшой р. Лесной при солёности 6–8 ‰ осаждается около 200 кг/год редкоземельных элементов, которые в дальнейшем приливно-отливными и вдольбереговыми течениями вероятно переносятся в более глубоководные участки шельфа.

Авторы выражают благодарность фондам ДВО РАН 09П-А08-414 и 09-1-ЩНЗ-20 (ОНЗ № 11) за финансовую поддержку исследований, а также К. Сугимори, М. Матсуо, А. Куно, С.Г. Юрченко за помощь в выполнении аналитических работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордеев В.А. Геохимия речного стока в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 159 с.
2. Гордеев В.В. Реки Российской Арктики: потоки осадочного материала с континента в океан // Новые идеи в океанологии. Геология. М.: Наука, 2004. Т. 2. С.113–167.
3. Гордеев В.В. Система река-море и ее роль в геохимии океана: Автореф. дис.... д-ра геол.-минер. наук. М.:11-й стандарт, 2009. 36 с.

4. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М: Наука, 2006. 360 с.
5. Лисицын А.П. Лавинная седиментация и перерывы осадконакопления в морях и океанах. М.: Наука, 1988. 309 с.
6. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т.34, № 5. С. 735–747.
7. Никитина Л.П. Миграция металлов с активных вулканов в бассейн седиментации. М.: Наука, 1978. 79 с.
8. Фазлулин С.М., Савенко В.С. Геохимические особенности зоны смешения кислых вулканических и морских вод // Океанология. 1992. Т. 32, № 2. С. 246–252.
9. Фазлулин С.М. Геохимическая система р. Юрьева (Курильские о-ва): зона смешения кислых речных и морских вод // Вулканология и сейсмология. 1999. № 2. С. 45–57.
10. Чудаев О.В., Чудаева В.А. Основные черты геохимии термальных вод Курильских островов // Фундаментальные проблемы современной гидрогеохимии. Томск: Изд-во НТЛ, 2004. С. 194–198. (Тр. Междунар. конф.)
11. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Сугимори К. и др. Химический состав вод некоторых гидротермально-активных областей Курильских островов // Биохимические и геоэкологические процессы в экосистемах. Владивосток: Дальнаука, 2005. Вып. 15. С. 155–200.
12. Bozau E., Leblanc M., Seidel J.L., Stark H.-J. Light rare earth elements enrichment in an acidic mine lake (Lusatia, Germany) // Apply Geochemistry 2004. V. 19. P. 261–271.
13. Chudaev O.V., Chudaeva V.A., Sugimori K. et al. Geochemical aspects of the thermal water formation in the active volcanic areas (on example of the Kurile island arc) // Proceedings of 38th International Conference of SITH in collaboration with OMTh. Beppu. Japan: Hokkaido University, 2003. P. 314–319.
14. Chudaeva V.A., Chudaev O.V., Sugimori K. et al. Trace and rare earth elements in the surface waters of two areas of the Kuril Islands // Water-Rock Interaction. Netherlands: Balkema, 2004. V. 1. P. 109–112.

15. Elbaz-Poulichet F. Dupuy C. Behavior of rare earth elements at the freshwater interface of the acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalusia, Spain) // *Apply Geochemistry*. 1999. V. 14. P. 1063–1072.
16. Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of the ocean waters // *Geochim Cosmochim Acta*. 1990. V. 54. P. 971–991.
17. Gammons C.H., Wood S.A., Jonas J.P., Madison J.P. Geochemistry of rare earth elements and uranium in the acidic Berkeley Pit lake, Butte, Montana // *Chem. Geol.* 2003. V. 198. P. 269–288.
18. Gimeno M.J., Auque L.F., Nordstrom D.K. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effect of aluminum // *Chem. Geol.* 2000. V. 165. P. 167–180.
19. Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Rare earth elements in river waters // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1988. V. 89. P. 35–47.
20. Goldstein S.J., Jacobsen S.B. REE in the Grate Whale River Estuary, Northwest Quebec // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1988. V. 88. P. 241–252.
21. 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 Cosmochim. Acta*. 1984. V. 48. P. 2469–2482.
22. Hannagan R.E. Rare earth, major and trace elements geochemistry of surface and geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, North Island New Zealand // *Rare earth elements in the groundwater flow systems* (ed. K.H. Johannesson). Netherland: Springer, 2005. Ch. 4. P. 67–88.
23. Haskin L.A., Wildeman T.R., Haskin M.A. An accurate procedure for the determination of the rare earths by neutron activation // *J. Radioanal. Chem.* 1968. V. 1. P. 337–348.
24. Johannesson K.H., Lyons W.B. Rare-earth element geochemistry of Colour Lake, an acidic freshwater lake on Axel Heiberg Island, Northwest Territories, Canada // *Chem. Geol.* 1995. V. 119. P. 209–223.
25. Johannesson K.H., Lyons W.B., Yelken M.A. et al. Geochemistry of rare earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: complexation behavior and middle rare-earth element enrichments // *Chem. Geol.* 1996. V. 133. P. 125–144.
26. Johannesson K.H., Zhou X. Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63. P. 153–165.
27. Moller P. The behaviour of REE and Y in water-rock interactions // *Water-Rock Interaction V. 2*. Rosa Cidu (ed.). Netherlands: Balkema, 2001. P. 989–992.
28. Sholkovitz E.R. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and sea water // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1976. V. 40. P. 837–845.
29. Sholkovitz E.R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // *Aquat. Geochem.* 1995. V. 1. P. 1–34.
30. Sholkovitz E.R., Elderfield H., Szymczak R., Casey K. Island weathering: river sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean // *Marine Chemistry*. 1999. V. 68. P. 39–57.
31. Takano B., Suzuki K., Sugimori K. et al. Bathymetric and geochemical investigation of Kawah Ijen Crater Lake, East Java, Indonesia // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2004. V. 135. P. 299–329.
32. Verplank H.L., Nordstrom D.K., Taylor H.E., Kimball B.A. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. // *Apply Geochemistry*. 2004. V. 19. P. 1339–1354.

Рекомендована к печати Г.Л. Кирилловой

V.A. Chudaeva, O.V. Chudaev

REE behavior in conditions of different type waters mixing (Kunashir Island, the Kuriles)

REE fractionation in natural acid waters as well as their mixture with fresh waters and seawaters in the unique environment of Kunashir Island (Kislaya R. and Lesnaya R.) are described.

It is established that REE contents and their fractionation in the study waters are different and depend on a group of factors. Dissolved REE concentrations show significant enrichment in heavy REE. It is the result of high heavy REE contents in thermal waters which are discharged into the Kislaya River, and sorption of light REE by suspended matters. Suspended REE concentrations support this conclusion. In the process of mixing of two different chemical types of waters (Kislaya and Lesnaya rivers), precipitation of REE together with Fe, Al, Mn oxides takes place. The mixing of acid and sea waters leads to precipitation of over 80% of REE under salinity of up to 8‰.

Key words: REE, lanthanoids, migration forms, fractionation, Kunashir Island, the Kuriles.