



УДК 556.314:546.65(571.16)
DOI <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2020.32.113>

Редкоземельные элементы в поверхностных и подземных водах верхней гидрогеодинамической зоны в бассейне Верхней и Средней Оби (Западная Сибирь)

Е. Ю. Пасечник, О. Г. Савичев, В. А. Домаренко, О. Н. Владимирова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск,
Россия*

Аннотация. Редкоземельные элементы активно используются в промышленности, но изученность их распространения в природных водах в бассейне р. Оби остается недостаточной для проведения водохозяйственных, геоэкологических и геолого-разведочных работ. В результате исследований выполнено обобщение и анализ содержаний редкоземельных элементов в подземных (отложения неоген-четвертичного, палеогенового и палеозойского возраста), речных (больших, средних и малых рек) и болотных (болот низинного, переходного и верхового типов) вод в бассейне р. Оби на участках ее верхнего и среднего течений. В ходе работы применялись масс-спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой (ICP MS), нейтронно-активационный анализ, статистические методы. Показано, что наиболее высокие средние концентрации редкоземельных элементов характерны для подземных вод палеозойских отложений в пределах Алтае-Саянской гидрогеологической складчатой зоны, но сопоставимые уровни содержания в целом свойственны и для подземных вод четвертичных отложений, речных вод на всей исследуемой территории и вод низинных и переходных болот равнинных районов. Минимальные содержания редкоземельных элементов отмечены для подземных вод палеогеновых отложений, что не исключает возможность выделения минеральных фаз, ориентировочно представленных фосфатами редкоземельных элементов.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, подземные, речные и болотные воды, Верхняя и Средняя Обь.

Для цитирования: Редкоземельные элементы в поверхностных и подземных водах верхней гидрогеодинамической зоны в бассейне Верхней и Средней Оби (Западная Сибирь) / Е. Ю. Пасечник, О. Г. Савичев, В. А. Домаренко, О. Н. Владимирова // Известия Иркутского государственного университета. Серия Науки о Земле. 2020. Т. 32. С. 113–127. <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2020.32.113>

Введение

По геохимической классификации В. И. Вернадского [1937] выделяются шесть групп элементов, в том числе группа «редких земель». В настоящее время термин «редкие земли» разными авторами понимается неоднозначно: некоторые ученые предпочитают использовать термины «лантаноиды» или «лантаниды», а в ряде случаев в состав этой группы включают Y и Sc [Гринвуд, Эрншо, 1997]. Далее под редкоземельными элементами (РЗЭ) будут пониматься лантаниды La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, а также Y с выделением цериевой («легкие земли» – La, Ce, Pr,

Nd, Pm, Sm, Eu, Gd – ЛРЗЭ) и иттриевой подгрупп («тяжелые земли» – Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y – ТРЗЭ) [Недра России, 2001].

Указанные химические элементы используются в металлургии, электронике, для производства магнитов, стекол, катализаторов и других видов продукции, перечень которых постоянно расширяется. В качестве основных источников редкоземельных элементов для промышленности выступают монацит, ксенотим, бастнзит, лопарит и ряд других минералов. Их суммарная мировая добыча, большая часть которой приходится на КНР, США, а также Австралию и Индию [Недра России, 2001; Эмсли, 1991; Гринвуд, Эрншо, 1997], ограничена несколькими десятками тысяч тонн в год. Это определяет актуальность изучения распространенности редкоземельных элементов на территории Российской Федерации, в том числе в Западной Сибири. Менее всего изучены уровни содержания РЗЭ в подземных и поверхностных водных объектах.

Целью работы является оценка уровня содержания РЗЭ в речных, болотных и подземных водах в бассейне р. Оби на участках ее верхнего (от истоков Чулышмана и Катуня в Горном Алтае до устья р. Томи) и среднего (от устья Томи, включая водосбор этой реки, до устья р. Иртыш) течений.

В гидрогеологическом отношении исследуемая территория соответствует Алтае-Саянской гидрогеологической складчатой области (АСГО) и Западно-Сибирскому артезианскому бассейну [Состояние геологической среды ... , 2018].

Исходная информация и методика исследования

Методика исследования заключалась в сборе, обобщении и анализе данных о содержании РЗЭ в подземных, болотных и речных водах, полученных с применением современных количественных методов – нейтронной активации и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP MS). В работе приводятся материалы, полученные в Томском политехническом университете (ТПУ) в течение 1991–2019 гг. (до 2011 г. – La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu – с использованием исследовательского ядерного реактора НРТ-1; в 2012–2019 гг. – La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y – с использованием масс-спектрометра NexION 300D). Одновременно проводилось определение рН (потенциометрический метод), перманганатной окисляемости (ПО), содержания Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , CO_2 (титриметрический), SO_4^{2-} (турбидиметрический), NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , фосфатов, Fe (фотометрический, ионная хроматография, MS ICP), Na^+ , K^+ (ионная хроматография). Более подробно методика полевых и лабораторных работ, схема размещения пунктов отбора проб и частично исходные данные приведены в наших более ранних публикациях [Домаренко, Савичева, Перегудина, 2017; Трансформация минерального состава ... , 2018; Изменения химического состава ... , 2018; Редкоземельные элементы ... , 2018; Шварцев, Колмаков, Савичев, 2001; Шварцев, Савичев, 1999; The ecological and geochemical ... , 1996; Shvartsev, Savichev, 1997; Mechanisms of Accumulation ... , 2019].

Обработка данных проводилась с использованием пакета MS Excel и включала в себя расчет статистических параметров и погрешностей их определения (среднего арифметического δ_A (1), коэффициента корреляции δ_r (2), проверку на однородность по среднему по критерию Стьюдента t_f (3) и дисперсии – по критерию Фишера F_f (4) при уровне значимости 5 %:

$$\delta_A = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (1)$$

$$\delta_r \geq 2 \cdot \frac{1 - r_{xy}^2}{\sqrt{N - 2}} \quad (2)$$

$$t_f = \frac{|A_x - A_y|}{\sqrt{N_x \cdot D_x + N_y \cdot D_y}} \cdot \sqrt{\frac{N_x \cdot N_y \cdot (N_x + N_y - 2)}{N_x + N_y}}, \quad (3)$$

$$F_f = \frac{\max(D_x; D_y)}{\min(D_x; D_y)}, \quad (4)$$

где N и σ – объем и стандартное отклонение концентраций вещества; $N_x, N_y, A_x, A_y, D_x, D_y$, – объемы, средние арифметические и дисперсии сравниваемых выборок x и y концентраций вещества; r_{xy} – коэффициент корреляции между значениями x и y . Гипотеза об однородности сравниваемых выборок не отвергается, если фактические значения t_f и F_f меньше критических, т. е.

$\frac{t_f}{t_{5\%}} \leq 1$ и $\frac{F_f}{F_{5\%}} \leq 1$. В случае выявления статистически значимых корреляци-

онных связей (для $r_{xy} \geq 70$) также проводился регрессионный анализ. При этом уравнение связи принималось удовлетворительным, если значения коэффициентов регрессии по модулю больше удвоенной погрешности их определения, а квадрат корреляционного отношения R^2 больше 0,36 [Пособие по определению ... , 1984].

При анализе связей между химическими элементами использовались данные о величинах рН и суммы главных ионов $\sum m_i$ (сумма концентраций Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^-), собственно содержаний этих ионов, а также растворенного углекислого газа, нитратов, нитритов, ионов аммония, фосфатов, Si, Fe, Al, Ti и ряда других химических элементов, которые могут присутствовать в минералах, содержащих РЗЭ. Для однородных выборок была выполнена оценка геохимического фона согласно [Инструкция по геохимическим ... , 1983; Требования к производству ... , 2002].

Результаты исследования и их обсуждение

Выполненный анализ показал, что, во-первых, внутри рядов данных о содержаниях РЗЭ в подземных, речных и болотных водах отмечены существенные различия в зависимости от возраста водовмещающих отложений (табл. 1), категории рек (табл. 2; категории установлены согласно ГОСТ 19179-73) и типа болот (табл. 3). В связи с этим оценка верхней границы

геохимического фона G_{up} по формуле (5) проведена для каждой выборки отдельно (табл. 4). Расчет выполнен в предположении, что концентрации РЗЭ подчиняются лог-нормальному закону распределения вероятностей, а фоновая концентрация C_b аппроксимируется средним геометрическим [Инструкция по геохимическим ... , 1983]:

$$G_{up} = C_b \cdot \exp\left(\frac{3\sigma_{\ln C}}{\sqrt{N}}\right), \quad (5)$$

где $\sigma_{\ln C}$ – среднее квадратическое отклонение натуральных логарифмов концентраций РЗЭ. Обоснование допущения применительно к рекам Сибири приведено в [Savichev, Zemtsov, Pasechnik, 2019].

Во-вторых, наибольшие концентрации РЗЭ (и цериевой, и иттриевой групп) обычно приурочены к подземным водам отложений палеозойского возраста в пределах АСГСО, наименьшие – к подземным водам палеогеновых отложений ЗСАБ (см. табл. 1–3). Исключение составляет Eu, максимумы содержания которого чаще отмечены в водах низинных болот, минимумы – в водах верховых болот, а также Lu с максимумами в водах средних рек. Но указанные отличия содержаний в разных типах водных объектов в целом невелики (рис. 1). Коэффициент вариации C_v ($C_v = \frac{\sigma}{A}$) только для Lu больше единицы (1,36), для прочих элементов – в диапазоне 0,45–0,91.

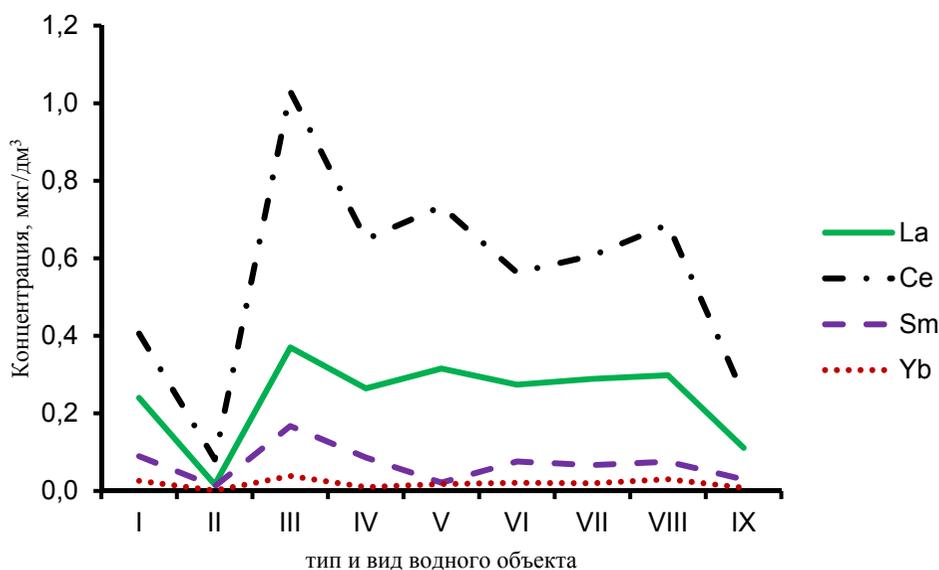


Рис. 1. Средние концентрации La, Ce, Sm, Yb в подземных (отложений: I – неоген-четвертичных; II – палеогеновых; III – палеозойских), речных (рек: VI – больших; V – средних; VI – малых) и болотных (болот: VII – низинных; VIII – переходных; IX – верховых) водах

Таблица 1

Химический состав подземных вод в бассейне Верхней и Средней Оби

Показатель	Четвертичные отложения (Q; N = 11–20)		Палеогеновые отложения (P; N=27–32)		Палеозойские отложения (PZ; N = 15–21)		Q – P		Q – PZ		P – PZ	
	A	δ_A	A	δ_A	A	δ_A	$t_r/F_{5\%}$	$F_r/F_{5\%}$	$t_r/F_{5\%}$	$F_r/F_{5\%}$	$t_r/F_{5\%}$	$F_r/F_{5\%}$
pH, ед. рН	7,33	0,15	7,48	0,06	7,50	0,08	0,51	1,73	0,49	1,35	0,11	0,52
ПО, мгО/дм ³	1,91	0,54	2,00	0,33	1,54	0,29	0,07	0,28	0,30	0,62	0,45	0,81
мг/дм ³												
$\sum m_i$	464,7	66,7	429,0	23,4	476,1	71,5	0,29	2,31	0,06	0,48	0,36	2,81
Фосфор фосфатов	0,021	0,006	0,101	0,031	0,042	0,009	0,93	17,54	0,88	0,95	0,72	7,33
Si	6,35	0,93	11,10	0,58	6,14	0,43	2,22	0,71	0,10	1,77	3,01	1,19
Fe	2,372	0,779	2,078	0,213	2,715	1,151	0,21	3,82	0,12	0,91	0,32	8,83
мкг/дм ³												
Al	119,3	29,4	32,6	17,2	215,5	132,5	1,33	0,83	0,33	8,54	0,82	17,84
Y	0,54563	0,38578	0,03239	0,00317	0,62948	0,45140	1,00	2327,97	0,06	0,53	0,86	4656,26
La	0,24010	0,17623	0,01664	0,00640	0,37018	0,26824	0,78	2150,44	0,19	0,97	0,79	528,44
Ce	0,40612	0,18502	0,08113	0,03690	1,03041	0,61201	1,03	7,15	0,46	4,58	0,93	82,85
Pr	0,11510	0,08839	0,00234	0,00089	0,13193	0,10537	0,96	1550,33	0,05	0,55	0,80	3218,98
Nd	0,48417	0,36452	0,00804	0,00335	0,52723	0,40793	0,98	1860,58	0,04	0,48	0,82	3404,23
Sm	0,08975	0,04462	0,01194	0,00675	0,16748	0,08238	1,07	11,06	0,38	1,49	1,10	45,68
Eu	0,01660	0,00858	0,00849	0,00178	0,02358	0,01364	0,55	6,64	0,21	1,06	0,65	17,77
Gd	0,10117	0,07355	0,00256	0,00055	0,14022	0,11194	1,01	2809,04	0,13	0,89	0,80	9505,30
Tb	0,00830	0,00589	0,00041	0,00009	0,01590	0,01277	0,83	1161,68	0,26	1,97	0,73	5781,44
Dy	0,08598	0,06271	0,00248	0,00047	0,11038	0,08552	1,00	2815,89	0,10	0,71	0,82	7651,51
Ho	0,01749	0,01258	0,00048	0,00010	0,02137	0,01575	1,02	2516,06	0,08	0,60	0,86	5759,00
Er	0,05130	0,03831	0,00194	0,00022	0,06129	0,04799	0,97	4587,66	0,07	0,60	0,80	10517,53
Tm	0,00743	0,00543	0,00023	0,00005	0,00862	0,00657	1,00	1585,11	0,06	0,56	0,83	3382,70
Yb	0,02618	0,02014	0,00129	0,00019	0,03844	0,02931	0,76	3060,07	0,16	0,89	0,76	6858,39
Lu	0,01265	0,00748	0,00031	0,00004	0,00751	0,00476	1,00	11194,83	0,28	0,95	0,90	4803,68

Примечание: N – объем выборки; A и δ_A – среднее арифметическое и погрешность его определения; ПО – перманганатная окисляемость; $\sum m_i$ – сумма главных ионов; прочерк («-») соответствует $N < 3$.

Таблица 2

Химический состав речных вод в бассейне Верхней и Средней Оби

Показатель	Большие реки (БР; N = 37-63)		Средние (СР; N = 6-8)		Малые (МР; N = 27-37)		БР – СР		БР – МР		СР – МР	
	A	δ_1	A	δ_1	A	δ_1	$t_{F/F_{5\%}}$	$F/F_{5\%}$	$t_{F/F_{5\%}}$	$F/F_{5\%}$	$t_{F/F_{5\%}}$	$F/F_{5\%}$
pH, ед. рН	7,63	0,07	7,13	0,15	7,65	0,08	1,21	0,40	0,11	0,65	1,31	0,33
ПО ₄ , мгО/дм ³	6,52	0,60	23,90	17,99	8,63	2,07	1,15	28,86	0,40	7,52	0,84	1,74
$\sum m_i$	159,5	5,2	192,9	27,4	359,6	49,1	0,95	1,45	2,62	29,60	0,77	3,33
Фосфор фосфатов	0,166	0,109	0,139	0,054	0,022	0,004	0,05	4,58	0,55	428,59	1,85	16,18
Si	3,37	0,16	4,90	0,56	5,55	0,52	1,55	0,64	2,49	3,21	0,28	0,82
Fe	1,003	0,116	2,374	0,294	2,251	1,218	1,99	0,29	0,67	35,84	0,02	17,81
мкг/дм ³												
Al	101,1	40,1	259,1	182,7	268,3	82,6	0,63	1,69	0,91	2,12	0,02	0,41
Y	–	–	–	–	0,29541	0,07421	–	–	–	–	–	–
La	0,26444	0,02936	0,31563	0,07638	0,27402	0,06544	0,29	0,27	0,08	1,66	0,14	0,78
Ce	0,64905	0,05281	0,73375	0,19199	0,56327	0,14940	0,26	0,67	0,32	2,67	0,25	0,65
Pr	–	–	–	–	0,07202	0,02079	–	–	–	–	–	–
Nd	–	–	–	–	0,29411	0,08393	–	–	–	–	–	–
Sm	0,08653	0,01816	0,02163	0,01533	0,07601	0,01761	0,66	2,35	0,20	0,88	0,68	1,41
Eu	0,00791	0,00301	0,00660	0,00620	0,01784	0,00387	0,08	0,42	1,01	0,55	0,62	0,41
Gd	–	–	–	–	0,06905	0,02006	–	–	–	–	–	–
Tb	0,01100	0,00419	0,00647	0,00622	0,00830	0,00237	0,19	0,83	0,24	2,82	0,15	0,56
Dy	–	–	–	–	0,05110	0,01459	–	–	–	–	–	–
Ho	–	–	–	–	0,01008	0,00270	–	–	–	–	–	–
Er	–	–	–	–	0,02605	0,00723	–	–	–	–	–	–
Tm	–	–	–	–	0,00384	0,00103	–	–	–	–	–	–
Yb	0,00998	0,00464	0,01794	0,01744	0,02089	0,00608	0,27	0,74	0,71	0,57	0,09	0,68
Lu	0,04585	0,01047	0,05259	0,02668	0,00326	0,00090	0,11	0,29	1,55	123,77	1,90	70,60

Таблица 3

Химический состав болотных вод в бассейне Верхней и Средней Оби

Показатель	Низинные болота (НБ; N = 6)		Переходные болота (ПБ; N = 6)		Верховые болота (ВБ; N = 13)		НБ – ПБ		НБ – ВБ		ПБ – ВБ	
	A	δ_d	A	δ_d	A	δ_d	$t/F_{5\%}$	F/F _{5%}	$t/F_{5\%}$	F/F _{5%}	$t/F_{5\%}$	F/F _{5%}
pH, ед. рН	7,67	0,04	4,65	0,39	4,7	0,20	2,82	10,14	4,03	6,49	0,02	0,43
ПО ₄ , мгО/дм ³	8,62	2,93	75,30	11,54	70,48	5,45	2,72	0,92	3,76	0,77	0,17	0,25
Мг/дм ³												
$\sum m_i$	617,1	121,4	14,5	5,5	12,4	2,5	2,03	67,12	3,28	289,10	0,18	0,60
Фосфор фосфатов	0,074	0,036	0,013	0,007	0,020	0,009	0,69	3,48	0,87	1,83	0,24	0,53
Si	10,40	1,90	2,62	0,28	2,31	0,20	1,66	6,64	2,74	10,71	0,40	0,17
Fe	2,083	0,847	2,063	0,761	1,045	0,211	0,01	0,17	0,71	1,91	0,76	1,54
мкг/дм ³												
Al	70,0	23,2	835,6	615,0	283,4	31,0	0,51	98,44	1,98	0,59	0,59	46,68
Y	0,28707	0,10662	0,31522	0,23434	0,12249	0,01764	0,04	0,68	0,96	4,34	0,54	20,94
La	0,28918	0,11711	0,29846	0,23721	0,11117	0,02277	0,01	0,57	0,92	3,14	0,51	12,87
Ce	0,60694	0,25262	0,68716	0,54481	0,24745	0,04029	0,05	0,65	0,89	4,66	0,53	21,68
Pr	0,07381	0,03117	0,08116	0,06150	0,03116	0,00463	0,04	0,54	0,86	5,38	0,53	20,93
Nd	0,28536	0,11831	0,32276	0,24648	0,13208	0,01914	0,06	0,61	0,81	4,53	0,50	19,66
Sm	0,06698	0,02675	0,07534	0,05559	0,02987	0,00494	0,06	0,60	0,85	3,48	0,53	15,02
Eu	0,05965	0,01763	0,01828	0,01419	0,00597	0,00124	0,75	0,22	1,99	23,90	0,56	15,48
Gd	0,07150	0,02768	0,07321	0,05463	0,02954	0,00463	0,01	0,54	0,94	4,23	0,52	16,48
Tb	0,00989	0,00412	0,01068	0,00783	0,00363	0,00072	0,04	0,50	0,94	3,89	0,58	14,03
Dy	0,05099	0,02095	0,05881	0,04466	0,02108	0,00390	0,06	0,64	0,87	3,42	0,55	15,55
Ho	0,00953	0,00382	0,01188	0,00898	0,00395	0,00082	0,10	0,77	0,88	2,58	0,57	14,27
Er	0,02538	0,01052	0,03053	0,02421	0,00941	0,00199	0,08	0,74	0,93	3,32	0,57	17,57
Tm	0,00377	0,00165	0,00450	0,00341	0,00148	0,00028	0,08	0,60	0,86	4,09	0,58	17,56
Yb	0,01993	0,00894	0,03032	0,02322	0,00802	0,00176	0,17	0,94	0,81	3,07	0,63	20,72
Lu	0,00351	0,00146	0,00477	0,00356	0,00160	0,00028	0,13	0,83	0,80	3,20	0,58	19,10

Таблица 4

Верхние границы определения средних геометрических концентраций РЗЭ, мкг/дм³

Элемент	Подземные воды				Речные воды			Болотные воды			
	Q	Р	PZ	БР	СР	МР	НБ	ПБ	ВБ		
Y	0,49965	0,04107	0,30483	—	—	0,28501	0,86953	0,57915	0,16507		
La	0,07052	0,01062	0,10225	0,21708	0,99217	0,25507	0,97269	0,51743	0,15472		
Ce	0,36484	0,02880	0,66575	0,69837	1,81085	0,46358	2,15015	1,20729	0,34099		
Pr	0,08611	0,00202	0,03399	—	—	0,06324	0,26451	0,14660	0,04221		
Nd	0,40555	0,00636	0,14471	—	—	0,26147	1,10977	0,58179	0,18205		
Sm	0,08151	0,00488	0,12219	0,03300	0,02124	0,06705	0,20545	0,13659	0,04129		
Eu	0,00882	0,00694	0,01232	0,00132	0,00447	0,01761	0,11302	0,03267	0,01107		
Gd	0,07363	0,00281	0,03883	—	—	0,05943	0,17264	0,13474	0,04047		
Tb	0,00236	0,00044	0,00177	0,00125	0,00354	0,00613	0,03790	0,01963	0,00629		
Dy	0,07428	0,00285	0,03274	—	—	0,04359	0,20638	0,10605	0,03030		
Ho	0,01456	0,00053	0,00749	—	—	0,00922	0,04446	0,02129	0,00690		
Er	0,03558	0,00239	0,01971	—	—	0,02301	0,11268	0,05387	0,01674		
Tm	0,00634	0,00024	0,00279	—	—	0,00346	0,01335	0,00819	0,00249		
Yb	0,00619	0,00148	0,00466	0,00125	0,00837	0,01537	0,06554	0,05463	0,01520		
Lu	0,00401	0,00034	0,00226	0,00447	0,08462	0,00253	0,01036	0,00904	0,00252		

Примечание: обозначения см. в табл. 1–3.

В-третьих, выявлены статистически значимые корреляционные связи между РЗЭ. С одной стороны, Al (коэффициенты корреляции r от 0,61 до 0,72), Ti (r от 0,34 до 0,43), Fe (r от 0,33 до 0,35), с другой, что свидетельствует о возможности сорбции РЗЭ на поверхности гидроксида трехвалентного железа, соединений Fe и Ti и глинистых частиц.

Несмотря на достаточно низкие содержания РЗЭ в подземных водах Обь-Томского междуречья, приуроченных к отложениям палеогенового возраста (табл. 5), в твердой фазе, образовавшейся в результате обезжелезивания подземных вод, выявлены соединения РЗЭ (рис. 2). С учетом этого можно предположить, что их аккумуляция в геологической среде возможна не только при наличии явно выраженного источника вещества, но и, согласно [Shvartsev, 2008], при преобладании аккумуляции над выносом.

Таблица 5

Химический состав подземных вод палеогеновых отложений в Обь-Томском междуречье

Показатель	A	δ_d	σ	N	Минимум	Максимум
pH, ед. pH	7,51	0,06	0,27	20	6,70	7,93
ПО, мгО/дм ³	1,39	0,09	0,41	19	0,84	2,37
мг/дм ³						
CO ₂	9,3	1,1	5,1	20	4,4	17,6
$\sum m_i$	478,7	27,7	124,0	20	277,0	770,6
Ca ²⁺	81,0	4,5	20,0	20	43,0	106,0
Mg ²⁺	19,1	1,5	6,7	20	7,6	30,5
Na ⁺	12,2	3,5	15,6	20	5,4	78,0
K ⁺	1,0	0,1	0,3	20	0,6	1,6
HCO ₃ ⁻	351,2	17,8	79,5	20	208,0	444,0
Cl ⁻	10,6	8,5	38,1	20	0,2	172,0
SO ₄ ²⁻	2,3	0,6	2,5	20	0,0	8,4
Азот NO ₃ ⁻	0,250	0,103	0,459	20	0,001	1,491
Азот NO ₂ ⁻	0,032	0,012	0,053	20	0,000	0,213
Азот NH ₄ ⁺	0,720	0,081	0,364	20	0,078	1,165
Фосфор фосфатов	0,074	0,012	0,054	20	0,015	0,200
Si	12,54	0,44	1,91	19	9,61	15,52
Fe	2,48	0,20	0,90	20	1,50	5,10
мкг/дм ³						
Al	30,0	24,8	110,9	20	0,9	500,0
Y	0,0357	0,0036	0,0153	18	0,0170	0,0830
La	0,00667	0,00298	0,01331	20	0,00100	0,06300
Ce	0,01567	0,00698	0,03121	20	0,00170	0,14000
Pr	0,00192	0,00089	0,00377	18	0,00058	0,01700
Nd	0,00648	0,00374	0,01588	18	0,00140	0,07000
Sm	0,01154	0,00938	0,04090	19	0,00050	0,18000
Eu	0,00952	0,00264	0,01180	20	0,00040	0,04000
Gd	0,00239	0,00058	0,00247	18	0,00106	0,01200
Tb	0,00042	0,00010	0,00043	20	0,00025	0,00180
Dy	0,00248	0,00058	0,00244	18	0,00050	0,01100
Ho	0,00048	0,00011	0,00047	18	0,00025	0,00180

Окончание табл. 5

Показатель	A	δ_A	σ	N	Минимум	Максимум
Er	0,00211	0,00029	0,00123	18	0,00045	0,00520
Tm	0,00027	0,00008	0,00034	18	0,00015	0,00130
Yb	0,00142	0,00025	0,00110	20	0,00050	0,00470
Lu	0,00033	0,00006	0,00027	19	0,00025	0,00140

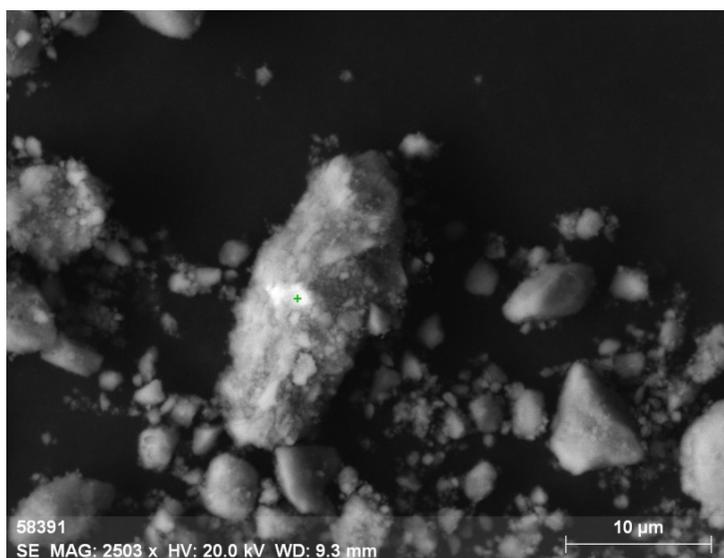
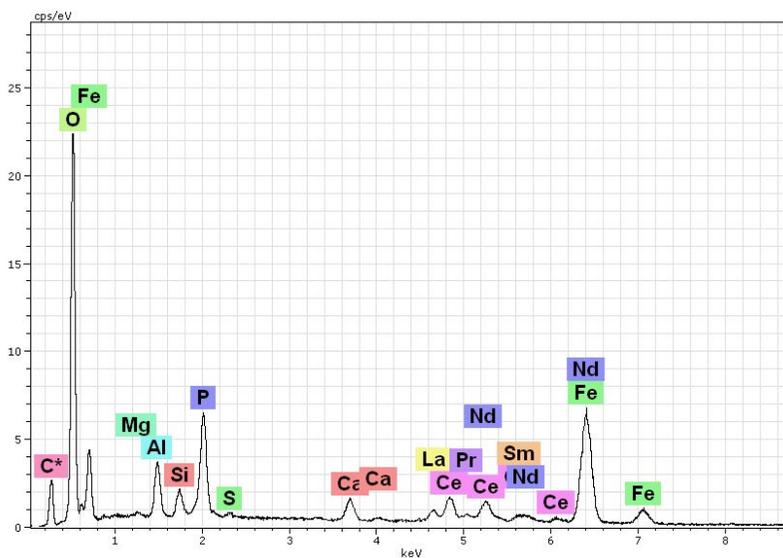
*a**b*

Рис. 2. Снимок минерального включения по результатам полуколичественного спектрального анализа

Состав включения: O – 39,67; P – 6,34; S – 0,25; Ca – 1,93; Fe – 28,52; Mg – 0,67; Al – 3,93; Si – 1,46; La – 3,36; Ce – 8,24; Pr – 1,13; Nd – 4,00; Sm – 0,50 %

По данным концентраций редкоземельных элементов были рассчитаны суммарные значения ЛРЗЭ и ТРЗЭ. В подземных водах, болотах и реках на всей исследуемой территории ТРЗЭ преобладают над ЛРЗЭ. Наибольшие значения концентраций (рис. 3) наблюдаются в подземных водах Красноярского края (ТРЗЭ 5 мкг/л, ЛРЗЭ 1,1 мкг/л) и Кемеровской области (ТРЗЭ 2 мкг/л, ЛРЗЭ 0,5 мкг/л). Минимальное содержание РЗЭ отмечаются в Томской области. В болотных водах и реках концентрации ТРЗЭ составляют 0,7–2,9 и 0,2–1,2 мкг/л соответственно, концентрации ЛРЗЭ – 0,1–0,5 и 0,05–0,2 мкг/л.

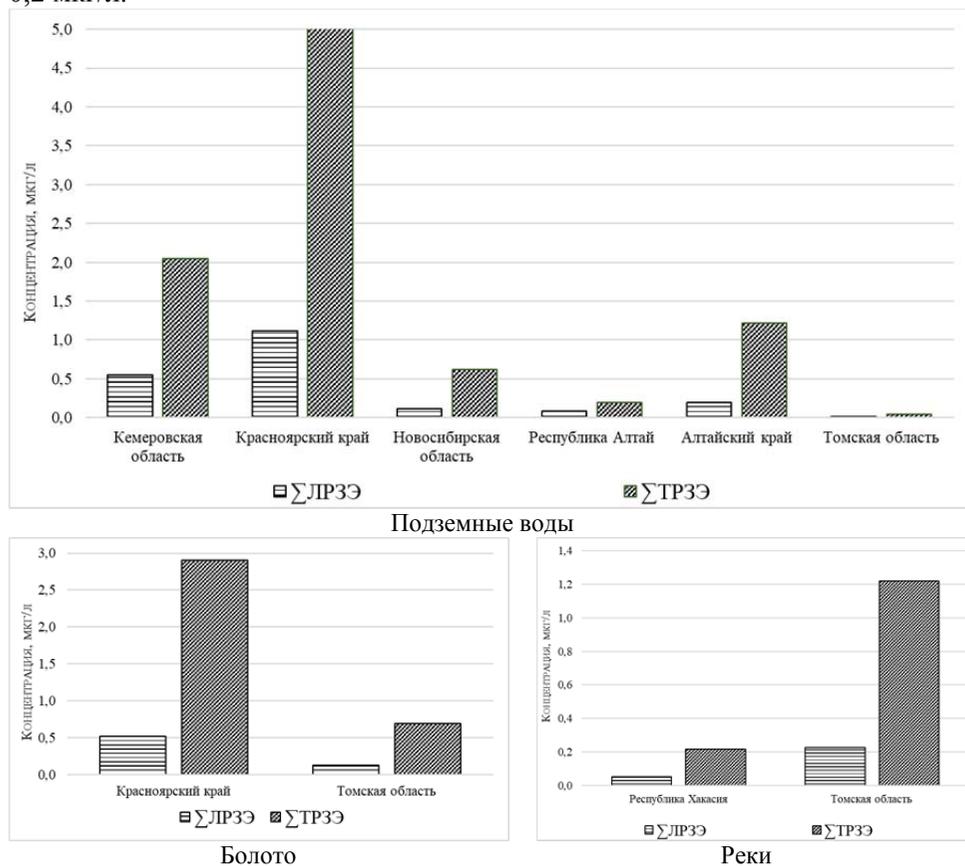


Рис. 3. Суммарное распределение концентраций ЛРЗЭ и ТРЗЭ в различных водных средах

Заключение

Для бассейна р. Оби на участках ее верхнего и среднего течений установлены верхние границы определения фоновых концентраций (см. табл. 4). Их сравнение с результатами наблюдений показало, что вероятность обнаружения аномальных концентраций РЗЭ составляет для: подземных вод – от 16 (для Tb) до 46 % (для Er); для речных вод – от 24 (для Eu) до 35 % (для Nd, Tm, Lu); для болотных вод – от 8 (для Ho, Yb) до 20 % (для Y, Ce).

Наиболее высокие средние концентрации РЗЭ характерны для подземных вод палеозойских отложений в пределах Алтае-Саянской гидрогеологической складчатой зоны, но сопоставимые уровни содержания в целом характерны и для подземных вод четвертичных отложений, речных вод на всей исследуемой территории и вод низинных и переходных болот равнинных районов. Минимальные содержания РЗЭ отмечены для подземных вод палеогеновых отложений, что не исключает возможности выделения минеральных фаз, ориентировочно представленных фосфатами РЗЭ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-55-80015.

Список литературы

Вернадский В.И. Химические элементы, их классификация и формы их нахождения в земной коре // Очерки геохимии. Л. : Горгеонефтеиздат, 1934. С. 23–50.

Гринвуд Н., Эрншо А. [Greenwood N., Earnshaw A.]. Химия элементов, 1984, 1997 / пер. с англ. Л. Ю. Аликберовой [и др.]. В 2 т. Т. 2. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 670 с.

Домаренко В. А., Савичев О. Г., Перегудина Е. В. Особенности распределения химических элементов в болотных экосистемах Восточного Васюганья // Разведка и охрана недр. 2017. № 8, С. 50–55.

Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений / под ред. Л.Я. Овчинников / М-во геологии СССР. М. : Недра, 1983. 191 с

Недра России. В 2 т. Т. 1. Полезные ископаемые / под ред. Н. В. Межеловского, А. А. Смылова. СПб. ; М. : Горн. ин-т, Межрегион. центр по геол. картографии, 2001. 547 с.

Пособие по определению расчетных гидрологических характеристик. Л. : Гидрометеиздат, 1984. 448 с.

Редкоземельные элементы в подземных водах томского водозабора / В. К. Попов, Е. Ю. Пасечник, П. И. Проценко, О. Ю. Гончаров // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329, № 6. С. 97–105.

Состояние геологической среды (недр) на территории Сибирского федерального округа в 2017 г. Информационный бюллетень. / под ред. В.А. Льготина. Томск : Филиал «Сибирский региональный центр ГМСН», ФГБУ «Гидроспецгеология», 2018, вып. 14. 178 с.

Трансформация минерального состава донных отложений от истоков к устьям рек / О. Г. Савичев, В. А. Домаренко, Е. В. Перегудина, О. Е. Лепокурова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329, № 7. С. 43–56.

Изменения химического состава кислотных вытяжек по глубине торфяной залежи внутриболотных экосистем Васюганского болота (Западная Сибирь) / О. Г. Савичев, А. К. Мазуров, М. А. Рудмин, А. А. Хвощевская, А. Б. Даулетова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329, № 9. С. 101–116.

Требования к производству и результатам многоцелевого геохимического картирования масштаба 1:200 000 / отв. ред. Э. К. Куренков. М. : ИМГРЭ, 2002. 92 с.

Шварцев С. Л., Савичев О. Г. Базовые пункты гидрогеохимических наблюдений – новая методологическая основа для решения водно-экологических проблем (на примере бассейна Верхней и Средней Оби) // Обской вестник. 1999. № 3-4. С. 27–32.

Шварцев С. Л., Колмаков Ю. С., Савичев О. Г. Базовые пункты гидрогеохимических наблюдений в бассейне Верхней Оби в 1998 году // Обской вестник. 2001. № 1. С. 2–5.

Эмсли Дж. Элементы / пер. с англ. Е. А. Краснушкиной. М. : Мир, 1993. 256 с.

Mechanisms of Accumulation of Chemical Elements in a Peat Deposit in the Eastern Part of Vasyugan Swamp (West Siberia) / O. G. Savichev, A. K. Mazurov, M. A. Rudmin, N. E. Shakhova, V. I. Sergienko, I. P. Semiletov // *Doklady Earth Sciences*. 2019. Vol. 486, Part 1. P. 568–570. <https://doi.org/10.1134/S1028334X19050258>.

Savichev O. G., Zemtsov V. A., Pasechnik E. Y. Hydrologic conditions for chemical composition of the Siberian river waters // *Aktru: IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2019. N 232. P. 1–6. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/232/1/012012>.

The ecological and geochemical state of the water in the middle course of the Ob River / S. L. Shvartsev, O. G. Savichev, G. G. Vertman, R. F. Zarubina, N. G. Nalivaiko, N. G. Trifonova, Yu. P. Turov, L. F. Frizen, V. V. Yankovskii // *Water Resources*. 1996. Vol. 23, N 6. P. 673–682.

Shvartsev S. L., Savichev O. G. The ecological and geochemical state of the major tributaries of the Ob in its middle course // *Water Resources*. 1997. Vol. 24, N 6. P. 707–713.

Shvartsev S. L. Geochemistry of fresh Groundwater in the Main Landscape Zones of the Earth // *Geochemistry International*. 2008. Vol. 46, N 13. P. 1285–1398.

Rare Earth Elements in Surface and Underground Waters of the Upper Hydrogeodynamic Zone in the Upper and Middle Obi Basin (Western Siberia)

E. Yu. Pasechnik, O. G. Savichev, V. A. Domarenko, O. N. Vladimirova

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

Abstract. Rare earth elements are actively used in industry, but the study of their distribution in natural waters in the Obi River basin remains insufficient for water management, geocological and geological exploration. The least studied levels of rare earth elements content in underground and surface water bodies, which led to the purpose of the work – assessment of the total level of rare earth elements content in river, marsh and underground waters in the basin of the Obi River on the sections of its upper (From the origins of Chulyshman and Katuni in Mountain Altai to the mouth of the River Tom) And the middle current (from the mouth of Tomi, including the catchment of this river, to the mouth of the river Irtysh). The results of the research include a synthesis and analysis of rare earth elements in underground (deposits of Neogen-Quaternary, Paleogenic and Paleozoic age), river (large, medium and small rivers) and marsh (marshes of lowland, transition and upper types) waters in the basin of the Obi River on the sections of its upper and middle current. It has been shown that the highest average concentrations of rare earth elements are characteristic of the underground waters of Paleozoic sediments within the Altai-Sayan hydrogeological fold zone, but comparable levels of content are generally characteristic of the underground waters of quaternary sediments, river waters throughout the studied territory and waters of lowland and transition marshes of lowland areas. The minimum content of rare-earth elements is noted for underground waters of paleogenic deposits, which does not exclude the possibility of isolation of mineral phases approximately represented by phosphates of rare-earth elements.

Keywords: Rare earth elements, underground, river and marsh waters, the Upper and Middle Ob.

For citation: Pasechnik E.Yu., Savichev O.G., Domarenko V.A., Vladimirova O.N. Rare Earth Elements in Surface and Underground Waters of the Upper Hydrogeodynamic Zone in the Upper and Middle Obi Basin (Western Siberia). *The Bulletin of Irkutsk State University. Series Earth Sciences*, 2020, vol. 32, pp. 113-127. <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2020.32.113> (in Russian)

References

Vernadskiy V.I. Khimicheskiye elementy, ikh klassifikatsiya i formy ikh nakhozhdeniya v zemnoy kore [Chemical elements, their classification and forms of their presence in the Earth's crust]. *Ocherki geokhimii*. Leningrad, Gorgeonefteizdat Publ., 1934, pp. 23-50. (in Russian)

Greenwood N., Earnshaw A. Chemistry of the elements 1984, 1997. Transl. Alikberovoy L.YU. et al. In 2 books. Book 2. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy Publ, 2010, 670 p.

Domarenko V.A., Savichev O.G., Peregudina E.V. Osobennosti raspredeleniya khimicheskikh elementov v bolotnykh ekosistemakh Vostochnogo Vasyuganiya [Features of chemical element distribution in East Vasyuganya marsh ecosystems]. *Razvedka i okhrana nedr* [Exploration and protection of subsoil], 2017, no. 8, pp. 50-55. (in Russian)

Ovchinnikov L.YA. (ed.). *Instruktsiya po geokhimicheskim metodam poiskov rudnykh mestorozhdeniy* [Instructions for geochemical methods of prospecting ore deposits]. Moscow, Geology Office of the USSR, Nedra Publ., 1983, 191 p. (in Russian)

Nedra Rossii. In 2 vol. Vol. 1. *Poleznyye iskopayemyye* [Mineral resources of Russia. In 2 vol. Vol. 1. Minerals]. Eds. Mezhelovskii N.V., Smyslov A.A. St. Petersburg, Moscow, Mount, Institute, Mezhrefion, Center for geol. Cartography Publ., 2001, 547 p. (in Russian)

Posobiye po opredeleniyu raschetnykh gidrologicheskikh kharakteristik [A guide to the determination of calculated hydrological characteristics]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1984, 448 p. (in Russian)

Popov V.K., Pasechnik E.Y., Prochenko P.I., Goncharov O.Y. Redkozemelnyye elementy v podzemnykh vodakh tomского vodozabора [Rare earth elements in the groundwater of the Tomsk water intake]. *Izvestiya Tomского politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov* [News of Tomsk Polytechnic University. Engineering of georesources], 2018, vol. 329, no. 6, pp. 97-105. (in Russian)

Sostoyaniye geologicheskoy sredy (nedr) na territorii Sibirskogo federalnogo okruga v 2017 g. [A condition of the geological environment (subsoil) in the territory of Siberian Federal District in 2017.] *Informatsionnyy byulleten*. Ed. by V.A. Lgotina. Tomsk, Sibirskiy regionalnyy tsentr GMSN Publ., Gidropetsgeologiya Publ., 2018, Iss. 14, 178 p. (in Russian)

Savichev O.G., Domarenko V.A., Peregudina E.V., Lepokurov O.E. Transformatsiya mineral'nogo sostava donnykh otlozheniy ot istokov k ustyam rek [Transformation of the mineral composition of bottom sediments from the sources to the mouths of rivers]. *Izvestiya Tomского politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov* [News of Tomsk Polytechnic University. Engineering of georesources], 2018, vol. 329, no 7, pp. 43-56. (in Russian)

Savichev O.G., Mazurov A.K., Rudmin M.A., Khvashevskaya A.A., Dauletova A.B. Izmeneniya khimicheskogo sostava kislotnykh vytyazhnykh ustroystv v glubine morya vnutribolotnykh ekosistem Vasyuganskogo bolota (Zapadnaya Sibir) [Changes in the chemical composition of acid extracts by the depth of the peat deposit of the intrapolot ecosystems of Vasyugan Marsh (Western Siberia)]. *Izvestiya Tomского politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov* [News of Tomsk Polytechnic University. Engineering of georesources], 2018, vol. 329, no. 9, pp. 101-116. (in Russian)

Trebovaniya k proizvodstvu i rezul'tatam mnogotselevogo geokhimicheskogo kartirovaniya masshtaba 1:200000 [Requirements for the production and results of multi-purpose geochemical mapping at a scale of 1: 200 000]. Ed. by Kurenkov E.K. Moscow, IMGRE Publ., 2002, 92 p. (in Russian)

Schwartzsev S.L., Savichev O.G. Bazovyye punkty gidrogeokhimicheskikh nablyudateley – novaya metodologicheskaya osnova dlya resheniya vodno-ekologicheskikh problem (na primere basseyna Verkhney i Sredney Obi) [Hydrogeochemical observation baselines – a new methodological framework for water and environmental problems (example of the Upper and Middle Obi Basin)]. *Obskoy vestnik* [Ob bulletin], 1999, no. 3-4, pp. 27-32. (in Russian)

Schwartzsev S.L., Kolmakov Y.S., Savichev O.G. Bazovyye punkty gidrogeokhimicheskikh nablyudateley v basseyne Verkhney Obi v 1998 godu [Base points for hydrogeochemi-

cal observations in the Upper Obi basin in 1998]. *Obskoy vestnik* [Ob bulletin], 2001, no. 1, pp. 2-5. (in Russian)

Emsley John. The elements. 2nd ed. Clarendon Press, Oxford, 1991. Elementy. Transl. from Engl. Ye. A. Krasnushkinoy. M0scow, Mir Publ, 1993, 256 p.

Savichev O.G., Mazurov A.K., Rudmin M.A., Shakhova N.E., Sergienko V.I., Semiletov I.P. Mechanisms of Accumulation of Chemical Elements in a Peat Deposit in the Eastern Part of Vasyugan Swamp (West Siberia). *Doklady Earth Sciences*, 2019, vol. 486, part 1, pp. 568-570. <https://doi.org/10.1134/S1028334X19050258>.

Savichev O.G., Zemtsov V.A., Pasechnik E.Y. Hydrologic conditions for chemical composition of the Siberian river waters. *Aktru: IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2019, no. 232, pp. 1-6. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/232/1/012012>.

Shvartsev S.L., Savichev O.G., Vertman G.G., Zarubina R.F., Nalivaiko N.G., Trifonova N.G., Turov Yu.P., Frizen L.F., Yankovskii V.V. The ecological and geochemical state of the water in the middle course of the Ob River. *Water Resources*, 1996, vol. 23, no. 6, p. 673-682.

Shvartsev S.L., Savichev O.G. The ecological and geochemical state of the major tributaries of the Ob in its middle course. *Water Resources*, 1997, vol. 24, no. 6, pp.707-713.

Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh Groundwater in the Main Landscape Zones of the Earth. *Geochemistry International*, 2008, vol. 46, no. 13, pp. 1285-1398.

Пасечник Елена Юрьевна

кандидат геолого-минералогических наук,
доцент, отделение геологии, инженерная
школа природных ресурсов
Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
e-mail: paseyu@yandex.ru

Pasechnik Elena Yurievna

Candidate of Science (Geology and
Mineralogy), Associate Professor
Tomsk Polytechnic University
30, Lenin av., Tomsk, 634050,
Russian Federation
e-mail: paseyu@yandex.ru

Савичев Олег Геннадьевич

доктор географических наук, профессор,
отделение геологии, инженерная школа
природных ресурсов
Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
e-mail: OSavichev@mail.ru

Savichev Oleg Gennadievich

Doctor of Science (Geography), Professor
Tomsk Polytechnic University
30, Lenin av., Tomsk, 634050,
Russian Federation
e-mail: OSavichev@mail.ru

Домаренко Виктор Алексеевич

кандидат геолого-минералогических наук,
доцент, отделение геологии, инженерная
школа природных ресурсов
Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
e-mail: domarenkova@tpu.ru

Domarenko Victor Alekseevich

Candidate of Science (Geology and
Mineralogy), Associate Professor
Tomsk Polytechnic University
30, Lenin av., Tomsk, 634050,
Russian Federation
e-mail: domarenkova@tpu.ru

Владимирова Ольга Николаевна

аспирант, отделение геологии,
инженерная школа природных ресурсов
Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
e-mail: onv-2018@yandex.ru

Vladimirova Olga Nikolaevna

Postgraduate
Tomsk Polytechnic University
30, Lenin av., Tomsk, 634050,
Russian Federation
e-mail: onv-2018@yandex.ru

Код научной специальности: 25.00.07

Дата поступления: 20.03.2020

Received: March, 20, 2020