

**ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕКАХ ВОСТОЧНОГО И ЮЖНОГО СИХОТЭ-АЛИНЯ В УСЛОВИЯХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ АНОМАЛИЙ**

**О.В. Чудаев, Г.А. Челноков, И.В. Брагин, Н.А. Харитонова, М.Г. Блохин, И.А. Александров**

*ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр-т 100 лет Владивостоку 159, г. Владивосток, 690022, e-mail: olegchud@gmail.com*

Поступила в редакцию 14 мая 2015 г.

В статье рассмотрено поведение редкоземельных элементов в речных водах Восточного и Южного Сихотэ-Алиня (Приморье). С помощью ICP-MS высокого разрешения определены концентрации редкоземельных элементов, степени их фракционирования в фоновых чистых реках, а также в р. Рудной, подверженной влиянию отходов горнорудной промышленности. Исследованы водотоки хвостохранилищ (г. Дальнегорск) и рек г. Владивостока. Показано, что все изученные воды различаются по этим характеристикам и по формам миграции. Различия связаны со степенью химической денудации пород водосбора и уровнем антропогенного воздействия на поверхностные водотоки.

**Ключевые слова:** гидрохимия речных вод, редкоземельные элементы, фракционирование, формы миграции, Сихотэ-Алинь, Приморье.

**ВВЕДЕНИЕ**

Уникальные геохимические свойства редкоземельных элементов (РЗЭ) широко используются в науках о Земле, например, в петрологии как индикаторы степени фракционирования магмы, контаминации ее коровым веществом, смешения с другими типами магм и т.д. В последние десятилетия РЗЭ активно изучаются в природных водах. Это стало возможным благодаря появлению новых методов масс-спектрометрического анализа (ICP-MS), а в последнее время ICP-MS высоко разрешения (HR). Редкоземельные элементы выступают как чуткие индикаторы смешения различных типов вод, степени их загрязнения промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами, отходами АЭС. К группе редкоземельных элементов относятся элементы, входящие в 3-ю группу таблицы Менделеева от La до Lu (всего 14 элементов, найденных в природе). Эту группу чаще всего делят на две подгруппы: легкие (La-Eu) и тяжелые (Gd-Lu); иногда на три: легкие (La-Ce), средние (Nd-Eu), тяжелые (Dy-Lu). Незначительные различия в химических свойствах между элементами, связанные с постепенным уменьшением ионного радиуса от La до Lu, и их относительная инертность дали основание предположить, что РЗЭ

могут быть очень тонкими индикаторами геохимических процессов в системе вода–порода–органическое вещество.

Изучение РЗЭ в природных водах Дальнего Востока было начато авторами более 15 лет назад [2, 4–6, 8]. Получены уникальные данные по углекислым минеральным водам, минерализованным водам областей активного вулканизма и др. Основной проблемой изучения маломинерализованных речных вод стали крайне низкие содержания в них РЗЭ (доли мкг/л), что затрудняло прямое определение, даже методом ICP-MS. Однако первые полные данные по речным водам Приморья получены В.А. Чудаевой и О.В. Чудаевым [6,7]. Содержания РЗЭ были определены с использованием метода ICP-MS. Для ряда рек Восточного и Южного Сихотэ-Алиня концентрации РЗЭ находились на грани чувствительности ICP-MS (Agilent 7500). В 2014 г. появилась уникальная возможность определения с помощью прибора HR-ICP-MS концентраций РЗЭ в речных маломинерализованных водах Восточного и Южного Сихотэ-Алиня.

Цель данной работы – установить уровни содержания редкоземельных элементов и особенности их фракционирования в реках Восточного и Южного Сихотэ-Алиня: как в относительно чистых реках, так и в

водотоках, протекающих в районе горнодобывающих предприятий и урбанизированных территорий.

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Концентрации РЗЭ в речных водах крайне низки (доли мкг/л), и их определение часто находится на грани аналитических возможностей, поэтому тщательность отбора проб, их консервация и лабораторные определения являются очень важными процедурами получения достоверных данных.

*Отбор проб в полевых условиях и замер нестабильных параметров.* Ранее авторами был разработан единый протокол отбора проб в полевых условиях с учетом особых требований к посуде, фильтрам, реактивам при консервации проб, а также аналитическим опытам в лаборатории. При этом учитывался как отечественный опыт [2, 6, 7], так и зарубежный [12, 15]. Использовался стандартный размер мембранного фильтра 0.45 мкм фирмы «Advantec» для получения водного фильтрата. Данный тип фильтра хорошо зарекомендовал себя при предыдущих наших исследованиях. Кроме того, данная фирма предоставляет всю исходную информацию: вес фильтров при стандартных условиях, состав золы и т.д., что особенно важно при изучении оставшейся после фильтрования твердой взвеси. В то же время нужно иметь в виду, что РЗЭ легко сорбируются тонкими коллоидами, которые могут проходить через данный размер фильтра. Проведенный нами эксперимент по перефильтровыванию окрашенных речных проб Приморья на фильтрах 0.45 и 0.1 мкм показал, что на этой промежуточной фракции удаляется до 15–20 % суммарного содержания «растворенных» РЗЭ [7]. При этом максимальный процент соответствует легким РЗЭ. Эта проблема обсуждалась и обсуждается в литературе [7, 16 и др]. Следовательно, все, что проходит через фильтр 0.45 мкм, можно относить к растворенной части РЗЭ относительно условно.

Портативными приборами, непосредственно в месте отбора проб, замерялись такие параметры, как рН, Eh, TDS (общая минерализация воды), мутность. Определение гидрокарбонат-иона проводилось прямым титрованием.

Для понимания фракционирования РЗЭ важно знать их содержание в речной воде и взвеси, поэтому фильтрование проводилось до набора на фильтре необходимого для анализа количества взвеси.

*Анализ жидкого фильтрата.* Для прямого определения РЗЭ в фильтрате необходимо было оценить аналитические ошибки различных лабораторий, специализирующихся на определении низких концентраций РЗЭ методом HR-ICP-MS и ICP-MS. В связи

с этим пробы дублировались, включались холостые пробы, направлялись в три разные лаборатории. В итоге наилучшие результаты по фильтрату были достигнуты в Международной лаборатории Actlabs, использующей HR-ICP-MS.

Основные ионы определялись методом жидкостной хроматографии в Аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН.

*Анализ твердой взвеси.* Следует отметить, что набор нужного количества взвеси для представительного анализа – процедура достаточно трудоемкая. Необходимо фильтрация относительно большого объема воды. Тонкая взвесь быстро забивает поры мембранного фильтра, и требуется частая смена фильтров. Когда количество взвеси мало, велика доля ошибки, обусловленной методикой разложения фильтров и взвеси для перевода их в раствор и последующего прямого определения. Удовлетворительный результат получается, когда на один фильтр набирается необходимое для анализа количество взвеси. Применительно к рекам Восточного Сихотэ-Алиня, в зависимости от их мутности, нами экспериментально было установлено минимальное количество взвеси, которое необходимо набрать для последующего определения РЗЭ. Разработанная процедура разложения фильтров включала в себя следующие операции: фильтры с собранной взвесью высушивали до постоянного веса при температуре 105°C и взвешивали; затем фильтры переносили в платиновые тигли, предварительно доведенные до постоянного веса, помещали в холодную муфельную печь, ступенчато доводили температуру до 600°C, выдерживали пробы при этой температуре в течение 15 минут для сжигания фильтров и минерализации органической составляющей собранного взвешенного вещества. Минерализованные остатки взвешивали, после этого добавляли смесь концентрированных кислот HF, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> («suprapur», Merck) в отношении 0.25:1:0.1 мл и упаривали до влажных солей. Повторно проводили обработку HNO<sub>3</sub> и упаривали до влажных солей. В тигли приливали по 2 мл 10 % HNO<sub>3</sub>, нагревали, добиваясь прозрачности раствора, переносили их в мерные колбы вместимостью 10 мл, доводили растворы до метки деионизированной водой (тип I). Для масс-спектрометрического анализа отбирали по 5 мл полученных растворов, добавляли внутренний стандарт In при конечной концентрации в растворе 1 мкг/л. Несколько чистых, предварительно взвешенных фильтров также проводились через все этапы пробоподготовки. Полученные на их основе растворы затем использовались в качестве «холостых» проб при выполнении измерений. Непосредственный анализ РЗЭ в полученных растворах был выполнен на ICP-MS (Agilent 7700x) в

Аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

В этом же центре исследовался точно химический состав твердой взвеси с использованием электронного микроскопа с энергетической приставкой.

Обработка данных включала в себя статистическую обработку результатов и математическое моделирование процессов взаимодействия вода–порода. Расчет индексов насыщения речных вод по отношению к вторичным минералам проведен с помощью программного продукта Aquachem. Расчет форм миграции РЗЭ проводился впервые на программном комплексе Selector-Windows.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами были исследованы многие реки Восточного и Южного Сихотэ-Алиня (табл. 1). Расположение мест опробования находится в сети Интернет на сайте: [https://www.google.com/maps/d/edit?mid=zw2CLG-dOtNrE.kQR0Us\\_UckcA](https://www.google.com/maps/d/edit?mid=zw2CLG-dOtNrE.kQR0Us_UckcA)

**Общая гидрохимическая характеристика изученных рек.** Для рек Восточного и Южного Сихотэ-Алиня, не испытывающих заметного антропо-

генного влияния, минерализация в целом невелика и составляет десятки мг/л, что отражает широкое распространение кристаллических пород на водосборе и их невысокую интенсивность химической денудации. Возрастание минерализации отмечается в пределах г. Владивостока и его пригородной зоны, а также в р. Рудной, испытывающей наиболее заметное воздействие, связанное с горнорудной промышленностью (табл. 1). Величина рН вод изменялась преимущественно в интервале 6.0–7.0, причем для р. Рудной и водотоков г. Владивостока значение рН незначительно превышало 7.0. Основным источником водного питания рек в летний период являются атмосферные осадки. Следует отметить, что значение рН дождевых осадков в г. Дальнегорске составляло 6.76, а для пос. Авангард (Находкинский городской округ) достигало 4.84. Кислый характер дождей юга Приморья был отмечен ранее и был связан с естественными природными процессами [5, 9]. Среднее значение Eh для чистых рек +250 мВ, для г. Владивостока приближалось к 200 мВ. Самой высокое значение Eh отмечено в дожде пос. Авангард (+378 мВ), (табл. 1). Количество растворенного кислорода

Таблица 1. Общая минерализация (TDS), рН, Eh исследованных вод Сихотэ-Алиня.

| № обр.   | Место отбора                              | Минерализация, мг/л | рН   | Eh(+) |
|----------|---|---------------------|------|-------|
| S-14-001 | пос. Краснореченск – руч. хвостохранилища | 414                 | 6.6  | 234.8 |
| S-14-004 | р. Рудная – выше сброса рудничных вод     | 70                  | 7.08 | 124   |
| S-14-004 | р. Рудная – выше сброса рудничных вод     | 70                  | 7.08 | 124   |
| S-14-005 | р. Рудная – ниже сброса рудничных вод     | 103                 | 7.13 | 209   |
| S-14-006 | р. Рудная – пос. Тайга                    | 92.1                | 7.28 | 286   |
| S-14-008 | р. Рудная – пос. Смычка                   | 59.3                | 6.3  | 290   |
| S-14-009 | Руч. плавзавода – пос. Рудная Пристань    | 122                 | 6.6  | 182   |
| S-14-010 | р. Рудная – г. Дальнегорск                | 143                 | 7.33 | 236   |
| S-14-011 | сточные воды предприятия «Бор»            | 300                 | 6.96 | 40    |
| S-14-014 | р. Аввакумовка – устье                    | 70                  | 5.91 | 254   |
| S-14-015 | р. Маргаритовка – устье                   | 55                  | 6.5  | 258   |
| S-14-017 | р. Милоградовка устье                     | 51.4                | 6.17 | 296   |
| S-14-022 | р. Чистоводная – устье                    | 35                  | 6.63 | 253   |
| S-14-023 | р. Киевка – устье                         | 34.8                | 6.63 | 235   |
| S-14-024 | р. Партизанская – устье                   | 76.2                | 6.88 | 246   |
| S-14-029 | р. Суходол – устье                        | 44.6                | 6.38 | 277   |
| S-14-030 | р. Петровка – устье                       | 57                  | 6.92 | 263   |
| S-14-031 | р. Шкотовка – устье                       | 53                  | 6.99 | 270   |
| S-14-032 | р. Артемовка – устье                      | 72.6                | 6.89 | 262   |
| S-14-039 | р. Богатая – г. Владивосток               | н/о                 | 7.15 | 173   |
| S-14-040 | р. Черная – г. Владивосток                | 111                 | 7.15 | 225.9 |
| S-14-041 | р. Седанка – г. Владивосток               | 175                 | 7.13 | 217   |
| S-14-042 | р. Вторая речка – г. Владивосток          | 964                 | 7.43 | 183   |
| S-14-043 | р. Первая речка – г. Владивосток          | 370                 | 7.2  | 196.2 |
| R-14-006 | Дождь – г. Дальнегорск                    | 37.8                | 6.76 | н/о   |
| R-14-028 | Дождь – пос. Авангард                     | 22.2                | 4.84 | 378   |

Примечание. н/о – нет определений.

составляло для чистых рек 9 мг/л. Мутность воды в периоды опробования (когда она замерялась) была от единиц до десятков мг/л.

Среди основных катионов в %-экв форме преобладает кальций или смешанный состав катионов – Ca+Mg+Na (рис. 1). Натрий и калий даются совместно, однако содержание  $K \ll Na$ . В водотоках, испытывающих заметное загрязнение, нередко наблюдается заметное смещение в область натрия. Дождевые осадки по катионам имеют смешанный кальций-натриевый состав. Среди анионов превалирует гидрокарбонат-ион (рис. 1). Существенный сдвиг в область сульфат-иона наблюдается для шахтных вод и ручья с хвостохранилища. Данные стоки в конечном итоге попадают в р. Рудная, повышая тем самым долю сульфат-иона в верхнем и среднем ее течении. В водотоках г. Владивостока и его пригородов анионный состав нередко смещается в сторону заметного повышения содержаний  $Cl^-$  и  $SO_4^{2-}$  (в %-экв выражении).

Рассчитанные индексы насыщения для изученных рек показывают, что воды пересыщены по отношению к иллиту, каолиниту, Са-монтмориллониту, халцедону, гиббситу и гематиту.

Таким образом, общая гидрохимическая характеристика изученных речных вод, не затронутых антропогенным воздействием, в целом соответствует предыдущим данным [6, 7] и отражает слабывветренный характер пород водосбора, представленных, главным образом, кислыми и средними эффузивами. В зависимости от типа и характера антропогенного воздействия на водотоки основные гидрохимические параметры смещаются от фоновых значений.

**Редкоземельные элементы.** Перенос редкоземельных элементов реками производится как в виде твердого вещества (взвеси), так и в растворенном виде. При этом доля переноса во взвеси реками Приморья может достигать 70 %, остальная часть принадлежит жидкому стоку [7]. На соотношение РЗЭ в твердом и жидком стоке в значительной мере влияют процессы сорбции/десорбции и pH среды [1, 7, 16–18]. Поэтому для понимания фракционирования РЗЭ важно знать их содержание в речной воде и во взвеси.

*Жидкий фильтр.* Средние данные по РЗЭ в чистых реках Восточного и Южного Сихотэ-Алиня, а также в р. Рудной, затронутой деятельностью горнорудных предприятий, в техногенных водах и малых реках г. Владивостока приведены в таблице 2. Абсолютные значения содержаний РЗЭ в изученных чистых реках одного порядка, что и во многих других реках мира [1].

Резко повышенное значение концентраций РЗЭ наблюдается в шахтных водах и ручье с хвостохранилища. Это связано с более низким значением pH, с одной стороны, и, как будет показано ниже, специфическим составом взвеси, содержащей продукты разложения сульфидов и силикатных минералов, с другой. Известно, что концентрация РЗЭ в растворе контролируется pH, более кислые воды способствуют более интенсивному выщелачиванию РЗЭ из окружающих пород и минералов [8, 9, 17 и др.]. Высокие содержания РЗЭ в изученных техногенных водах не являются исключительным случаем. Например, в рудничных водах Cu-Zn-Pb месторождений

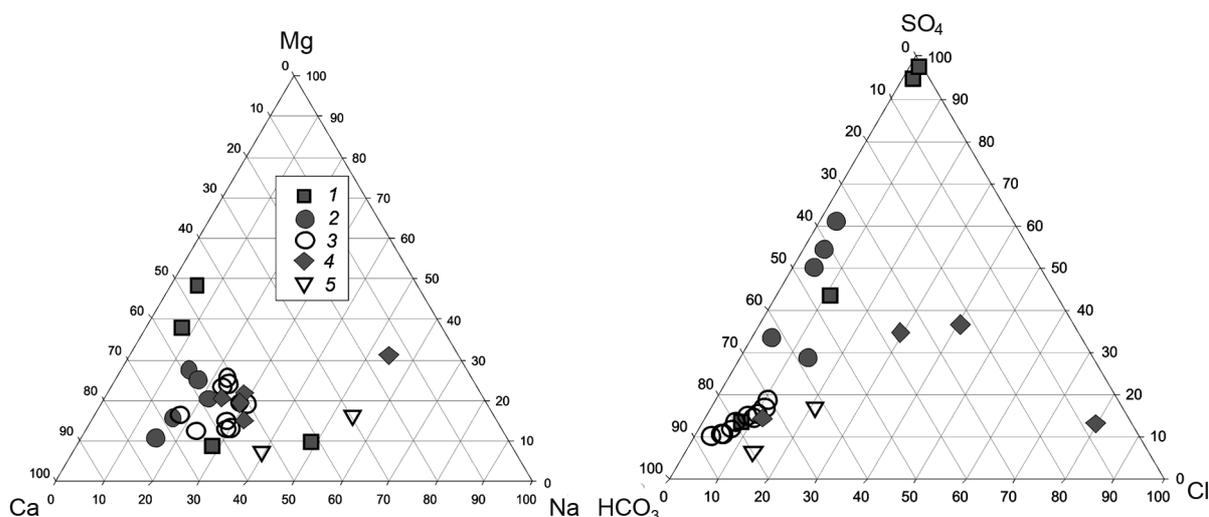


Рис. 1. Основные ионы изученных вод Сихотэ-Алиня на диаграмме Пайпера.

1 – сточные воды; 2 – р. Рудная; 3 – реки Восточного и Южного Сихотэ-Алиня; 4 – реки Владивостока; 5 – дождевые осадки.

Италии суммарная концентрация РЗЭ достигает 938 мкг/л [13].

Любопытная картина наблюдается по р. Рудной. На участках реки, подверженных влиянию сточных вод, наблюдаются также повышенные значения РЗЭ, но по мере удаления от источника загрязнения, ближе к устью, ситуация становится похожей на таковую чистых рек Сихотэ-Алиня. Значения концентраций отдельных РЗЭ для водотоков г. Владивостока того же порядка, что и для речных вод, хотя для легких РЗЭ они на порядок ниже (табл. 2). На наш взгляд, это может быть связано с влиянием органического вещества бытового происхождения, которым богаты водотоки Владивостока. Известно, что РЗЭ, в особенности легкие, хорошо образуют комплексы с органикой и выводятся из раствора [7, 8, 11]. Для дождевых осадков содержание РЗЭ на порядки ниже, чем в речных водах, и их определения часто находятся на грани чувствительности прибора.

Таким образом, концентрации РЗЭ в водном фильтрате различаются в зависимости от состава изученных вод, степени и типа антропогенного воздействия на них.

*Взвешенное вещество.* В таблице 3 представлены результаты по содержанию РЗЭ во взвеси. Обращают на себя внимание крайне высокие кон-

центрации РЗЭ, особенно легких РЗЭ во взвеси хвостохранилищ и шахтных вод. Это может быть объяснено составом взвеси. Макроскопическое исследование взвеси показало, что в ее составе много охристых бурых и белесых хлопьев, напоминающих гидроксиды железа и алюминия. Изучение состава взвеси под электронным микроскопом показало, что взвесь с отвалов горнорудных предприятий представлена оксидами алюминия и железа, в меньшей степени меди и цинка, а взвесь шахтных вод преимущественно оксидами железа и в меньшей степени цинка (рис. 2). Фактически, во взвеси мы видим продукты разложения сульфидов и, отчасти, силикатов, которыми богаты рудные тела отработанного месторождения. Обращает на себя внимание тот факт, что взвесь с отвалов содержит РЗЭ почти на два порядка больше, чем взвесь шахтных вод. Одной из причин такой разницы является различие в pH. Шахтные воды имеют более кислый pH (5.59), табл. 1, по сравнению с ручьем хвостоохранилища (6.6). Низкое значение pH способствует более интенсивному переводу РЗЭ из твердой матрицы в раствор. С другой стороны, не исключено нахождение минеральных форм, обогащенных РЗЭ.

Взвесь чистых рек в значительной степени представлена глинистыми минералами: иллитом и хло-

**Таблица 2. Содержания РЗЭ (мкг/л) в разных типах поверхностных вод.**

|                         | 1      | 2      | 3      | 4       | 5      | 6       |
|-------------------------|--------|--------|--------|---------|--------|---------|
| La                      | 0.132  | 0.21   | 0.021  | 9.68    | 6.82   | 0.015   |
| Ce                      | 0.183  | 0.185  | 0.019  | 6.96    | 9.98   | 0.021   |
| Pr                      | 0.0378 | 0.054  | 0.006  | 0.84    | 1.64   | 0.00318 |
| Nd                      | 0.166  | 0.25   | 0.027  | 2.84    | 6.99   | 0.016   |
| Sm                      | 0.035  | 0.0565 | 0.007  | 0.353   | 1.69   | 0.0034  |
| Eu                      | 0.0077 | 0.0094 | 0.003  | 0.0875  | 0.54   | 0.00087 |
| Gd                      | 0.038  | 0.06   | 0.01   | 0.468   | 2.26   | 0.00331 |
| Tb                      | 0.0049 | 0.143  | 0.0014 | 6.96    | 9.98   | 0.0004  |
| Dy                      | 0.028  | 0.053  | 0.014  | 0.298   | 1.78   | н/о     |
| Ho                      | 0.0056 | 0.0104 | 0.005  | 0.0527  | 0.309  | 0.00039 |
| Er                      | 0.0154 | 0.03   | 0.0196 | 0.108   | 0.682  | 0.00156 |
| Tm                      | 0.0021 | 0.004  | 0.0036 | 0.0091  | 0.0736 | 0.0003  |
| Yb                      | 0.012  | 0.027  | 0.027  | 0.0428  | 0.417  | 0.00069 |
| Lu                      | 0.0019 | 0.0047 | 0.0056 | 0.00623 | 0.0566 | н/о     |
| ∑РЗЭ                    | 0.6694 | 1.097  | 0.1692 | 28.627  | 43.218 | 0.0074  |
| Легкие РЗЭ, %           | 83.9   | 69.7   | 49.1   | 72.2    | 64.0   | 91.0    |
| Тяжелые РЗЭ, %          | 16.1   | 30.3   | 50.9   | 27.8    | 36.0   | 9.0     |
| (La/Yb) <sub>NASC</sub> | 1.07   | 0.75   | 0.08   | 21.91   | 1.58   | 2.11    |
| Eu/Eu*                  | -0.02  | -0.14  | 0.20   | -1.02   | 0.09   | 1.07    |
| Ce/Ce*                  | -0.25  | -0.42  | -0.43  | -0.33   | -0.19  | -0.18   |
| Dy/Dy*                  | -0.07  | -0.99  | -0.14  | -1.90   | -1.29  | -       |

*Примечание.* 1 – среднее значение (n = 10) по рекам Восточного и Южного Сихотэ-Алиня; 2 – среднее значение (n = 6) для р. Рудной; 3 – среднее значение для рек г. Владивостока; 4 – сток с отвалов; 5 – шахтные воды; 6 – дождь, п. Дальнегорск. Показатели (La/Yb)<sub>NASC</sub>, Eu/Eu\*, Ce/Ce\*, Dy/Dy\* – рассчитаны по отношению к Северо-Американскому сланцу (NASC).

Таблица 3. Содержания РЗЭ во взвешенном веществе рек (твердый осадок на фильтре 0.45 мкм).

| РЗЭ                     | 1      | 2     | 3     | 4      | 5     | 6     |
|-------------------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| La                      | 38.94  | 0.461 | 1.54  | 2.207  | 0.53  | 0.391 |
| Ce                      | 67.97  | 0.790 | 2.73  | 4.96   | 1.07  | 0.778 |
| Pr                      | 13.131 | 0.167 | 0.393 | 0.549  | 0.130 | 0.083 |
| Nd                      | 53.439 | 0.796 | 1.579 | 2.107  | 0.516 | 0.306 |
| Sm                      | 13.237 | 0.228 | 0.351 | 0.426  | 1.040 | 0.058 |
| Eu                      | 3.672  | 0.071 | 0.065 | 0.083  | 0.023 | 0.011 |
| Gd                      | 17.14  | 0.247 | 0.382 | 0.414  | 0.100 | 0.050 |
| Tb                      | 2.61   | 0.037 | 0.054 | 0.059  | 0.014 | 0.007 |
| Dy                      | 13.318 | 0.185 | 0.280 | 0.315  | 0.077 | 0.038 |
| Ho                      | 2.355  | 0.030 | 0.051 | 0.061  | 0.015 | 0.008 |
| Er                      | 5.419  | 0.075 | 0.129 | 0.169  | 0.043 | 0.023 |
| Tm                      | 0.608  | 0.009 | 0.016 | 0.023  | 0.006 | 0.003 |
| Yb                      | 3.22   | 0.060 | 0.097 | 0.152  | 0.037 | 0.022 |
| Lu                      | 0.431  | 0.009 | 0.014 | 0.022  | 0.005 | 0.003 |
| ∑РЗЭ                    | 235.49 | 3.165 | 7.681 | 11.547 | 3.606 | 1.605 |
| Легкие РЗЭ, %           | 80.8   | 79.4  | 86.7  | 89.5   | 91.8  | 90.4  |
| Тяжелые РЗЭ, %          | 19.2   | 20.6  | 13.3  | 10.5   | 8.2   | 9.6   |
| (La/Yb) <sub>NASC</sub> | 1.17   | 0.74  | 1.54  | 1.41   | 1.39  | 1.72  |
| Eu/Eu*                  | 0.04   | -0.13 | -0.10 | -0.05  | -0.72 | -0.03 |
| Ce/Ce*                  | -0.19  | -0.22 | -0.12 | -0.01  | -0.05 | -0.03 |
| Dy/Dy*                  | -0.07  | -0.06 | -0.07 | -0.08  | -0.07 | -0.09 |

Примечание. 1 – водоток с хвостохранилища; 2 – шахтные воды; 3 – р. Рудная, среднее из 4 проб; 4 – реки Восточного и Южного Сихотэ-Алия, среднее из 8 проб; 5 – реки Владивостока, среднее из 3 проб; 6 – дождь. Показатели (La/Yb)<sub>NASC</sub>, Eu/Eu\*, Ce/Ce\*, Dy/Dy\* – рассчитаны по отношению к Северо-Американскому сланцу.

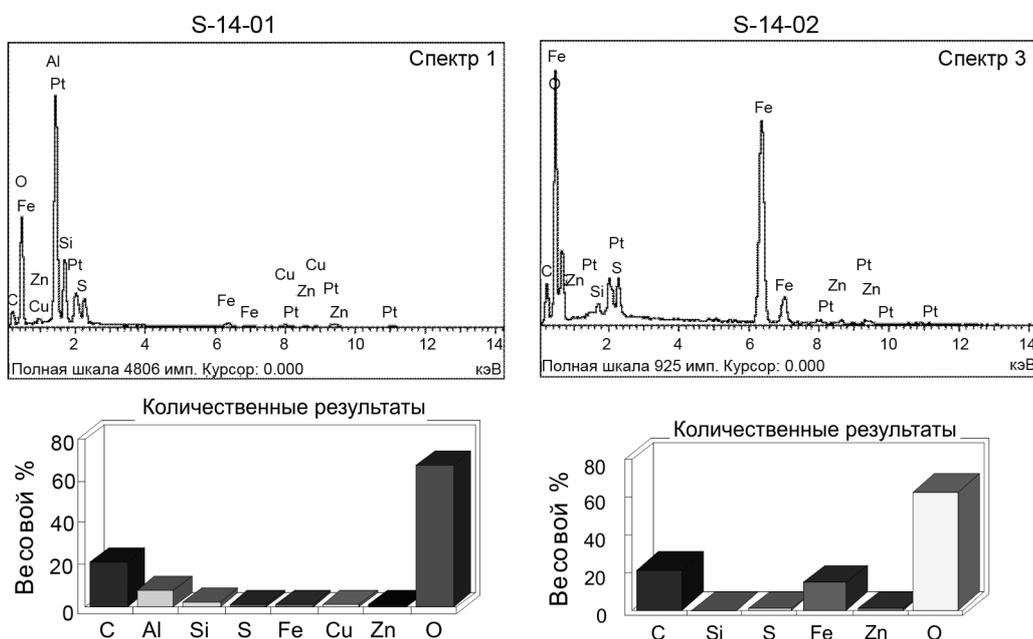


Рис. 2. Спектры элементов и количественное соотношение элементов во взвеси (твердый остаток на фильтре 0.45 мкм)

S-14-001 – взвесь хвостохранилища; S-14-002 – взвесь шахтных вод.

ритом, в южной части Сихотэ-Алиня добавляется примесь каолинита и монтмориллонита [3]. Средние данные по основным элементам (мкг/г) для взвеси 4-х рек Сихотэ-Алиня (Милоградовка, Маргаритовка, Аввакумовка и Партизанская) отражают минеральный состав взвеси (Al – 12235; Ca – 511; Fe – 4830; K – 3350; Mg – 925; Na – 2023).

В сравнении со сланцем NASC, по отношению к которому нормируют природные воды [10], содержание РЗЭ во взвеси изученных рек значительно ниже, хотя соотношения между элементами близки. В этом легко убедиться, если нормализовать РЗЭ взвеси к NASC.

*Соотношения РЗЭ в воде, сланце и взвеси.* Для удобства интерпретации числовых данных по содержанию РЗЭ принято представлять результаты не только в виде таблиц концентраций, но и в виде кривых, которые выражают собой отношение концентраций в воде к выбранной твердой матрице (стандартному сланцу, хондриту, породе и т.д.). Это дает представление о том, насколько обогащен или обеднен раствор по отношению к среднему составу литосферы, если мы нормируем, например, к сланцу. В гидрохимии, на наш взгляд, более оправданным может быть нормирование природных речных вод к собственной взвеси, когда есть конкретные данные. Учитывая тот факт, что исследование речных взвесей – трудоемкий процесс, изучение РЗЭ ограничивается только водной составляющей. В таком случае чаще нормируют либо к архейскому сланцу Австралии (PAAS), либо к усредненному Северо-Американскому сланцу (NASC). При отсутствии данных по взвеси нормирование к сланцу имеет смысл, так как по составу он, в какой-то мере, ближе к усредненной речной взвеси. Тем не менее, следует иметь в виду, что нормирование к сланцу загроуляет результаты и не позволяет в полной мере уловить нюансы фракционирования. Кроме того, при нормировании к сланцу иногда возникают «нетипичные» аномалии отдельных РЗЭ, которым иногда в литературе придается определенный генетический смысл, что неверно. Рассмотрим нормирование изученных речных вод к NASC и к собственной взвеси.

На рисунке 3 представлены нормированные кривые по отношению к NASC, состав сланца взят из работы [10]. Для техногенных вод в целом можно отметить обогащение легкими РЗЭ по отношению к тяжелым, особенно это касается стоков с отвалов (рис. 3 А). Отмечается незначительная цериевая аномалия, которая связана с окислением трехвалентного церия в поверхностных условиях в малоподвижную четырехвалентную форму. Это в целом согласуется с

данными по рудничным водам Cu-Zn-Pb месторождений Италии [13], в которых нормирование вод проводилось также по отношению к сланцу.

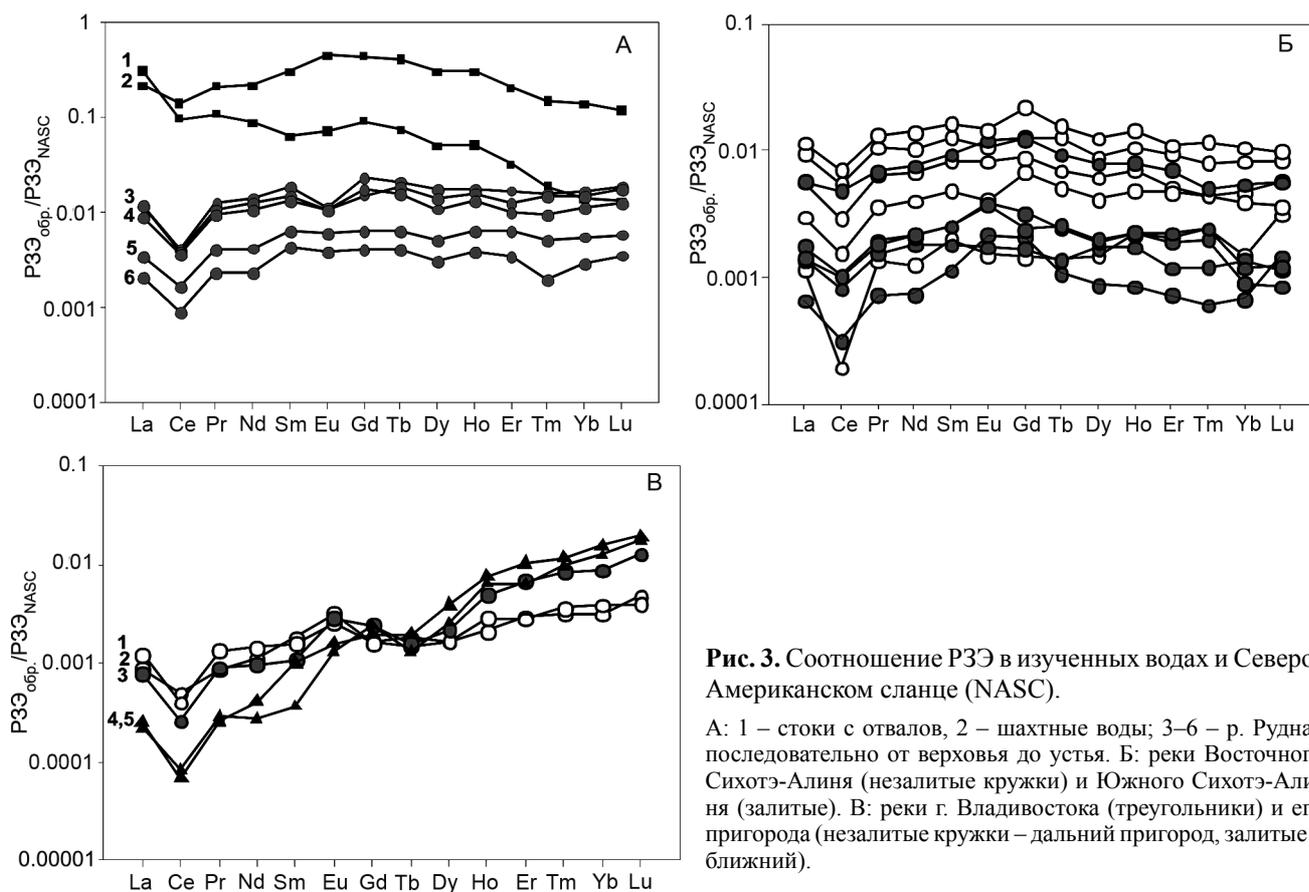
Для реки Рудной, подверженной в ее верховье техногенным стокам, за исключением церия, нет существенного фракционирования между легкими и тяжелыми РЗЭ. Если судить по уровням содержания РЗЭ в р. Рудной, то по мере удаления ее от источников загрязнения содержания этих элементов уменьшаются. В то же время пока трудно объяснима незначительная Eu аномалия, наблюдаемая в верховьях р. Рудной и Tm аномалия – в устье р. Рудной. На рис. 3 Б представлены чистые реки Восточного и Южного Сихотэ-Алиня. Здесь не наблюдается существенного фракционирования между легкими и тяжелыми РЗЭ. Отрицательная цериевая аномалия ярко выражена, природа которой хорошо известна. Цериевая аномалия отмечается для большинства рек и связана она, как было отмечено выше, с окислением церия в поверхностных условиях. Для некоторых рек отмечаются Gd, Eu и Tb аномалии, природа которых труднообъяснима.

Для малых рек Владивостока и его пригорода наблюдается резкое фракционирование между легкими и тяжелыми РЗЭ, причем для внутригородских водотоков оно выражено значительно резче, чем для пригорода (рис. 3 В). Подобное различие связывается, на наш взгляд, со значительно большим обогащением городских водотоков органическим веществом бытовых отходов. Как отмечалось выше, присутствие органического вещества способствует поглощению в большей степени легких РЗЭ, чем тяжелых. Для рек пригорода Владивостока сохраняется незначительная положительная европейская аномалия, природа которой пока не ясна.

Рассмотрим нормирование изученных вод по отношению к речной взвеси (рис. 4). По техногенным водам (диаграмма А) мы видим практическое отсутствие фракционирования между легкими и тяжелыми РЗЭ для шахтных вод и незначительное обогащение легкими в водотоке с горнорудных отвалов.

Для р. Рудной существует фракционирование между легкими и тяжелыми РЗЭ. Подобная картина сохраняется и для некоторых чистых рек (рис. 4 Б).

Степень фракционирования зависит от конкретных физико-географических условий водосбора, если нет антропогенного воздействия. Слабое фракционирование между легкими и тяжелыми РЗЭ для изученных чистых рек объясняется гидрологическими особенностями изученных рек: горный характер рек, относительно небольшой водосбор, низкая мутность и невысокая общая минерализация, а также низкое



**Рис. 3.** Соотношение РЗЭ в изученных водах и Северо-Американском сланце (NASC).

А: 1 – стоки с отвалов, 2 – шахтные воды; 3–6 – р. Рудная последовательно от верховья до устья. Б: реки Восточного Сихотэ-Алиня (незалитые кружки) и Южного Сихотэ-Алиня (залитые). В: реки г. Владивостока (треугольники) и его пригорода (незалитые кружки – дальний пригород, залитые – ближний).

содержание органического вещества и короткое время взаимодействия между водой и взвесью (рис. 4 В). В то же время, для большинства крупных рек, с длительным временем взаимодействия между водой и взвесью, происходит обогащение тяжелыми РЗЭ по отношению к легким [19].

Для водотоков г. Владивостока и его пригорода наблюдается резкое фракционирование между легкими и тяжелыми РЗЭ, причем по Lu разница достигает целого порядка. Обращает на себя незначительная Gd аномалия для вод р. Вторая речка г. Владивостока (рис. 4 Г). Присутствие Gd аномалии связывают с использованием реактивов с повышенной концентрацией Gd для магнитно-резонансной томографии [11]. Действительно, в среднем течении р. Вторая речка существует большой больничный комплекс, использующий среди методов обследования пациентов и томографию в том числе.

Таким образом, изучение РЗЭ в различных типах поверхностных вод и их взвеси показало существенное различие как в уровнях РЗЭ, так и в их поведении. Нормирование к сланцу и взвеси дает в отдельных случаях близкие результаты, но при нормировании к взвеси результаты в большей степени соответствуют действительности.

**Таблица 4.** Процентное соотношение форм миграции РЗЭ в изученных речных водах.

|                                  | 1     | 2     | 3     | 4     |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| La <sup>+3</sup>                 | 83.53 | 75.40 | 79.83 | 24.83 |
| LaCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 9.90  | 13.63 | 12.63 | 2.90  |
| LaSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>   | 5.32  | 9.16  | 6.39  | 71.96 |
| LaHCO <sub>3</sub> <sup>+2</sup> | 1.10  | 1.57  | 0.68  | 0.15  |
| Ce <sup>+3</sup>                 | 87.91 | 72.71 | 91.40 | 80.63 |
| CeCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 10.84 | 25.62 | 7.68  | 18.12 |
| CeHCO <sub>3</sub> <sup>+2</sup> | 0.98  | 1.30  | 0.48  | 0.41  |
| Nd <sup>+3</sup>                 | 72.13 | 53.78 | 3.92  | 22.87 |
| NdCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 18.09 | 38.27 | 93.42 | 10.32 |
| NdSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>   | 8.67  | 6.61  | 2.02  | 66.27 |
| EuCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 28.11 | 50.97 | 98.57 | 15.99 |
| Eu <sup>+3</sup>                 | 65.60 | 43.00 | 0.12  | 21.36 |
| EuSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>   | 5.34  | 5.41  | 0.78  | 61.90 |
| YbCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 48.13 | 72.87 | 98.00 | 33.11 |
| Yb <sup>+3</sup>                 | 50.29 | 24.58 | 1.02  | 19.02 |
| YbSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>   | 1.39  | 1.65  | 0.45  | 46.56 |

*Примечание.* 1 – Аввакумовка; 2 – Милоградовка; 3 – Рудная (п. Дальнегорск); 4 – сток с хвостохранилищ.

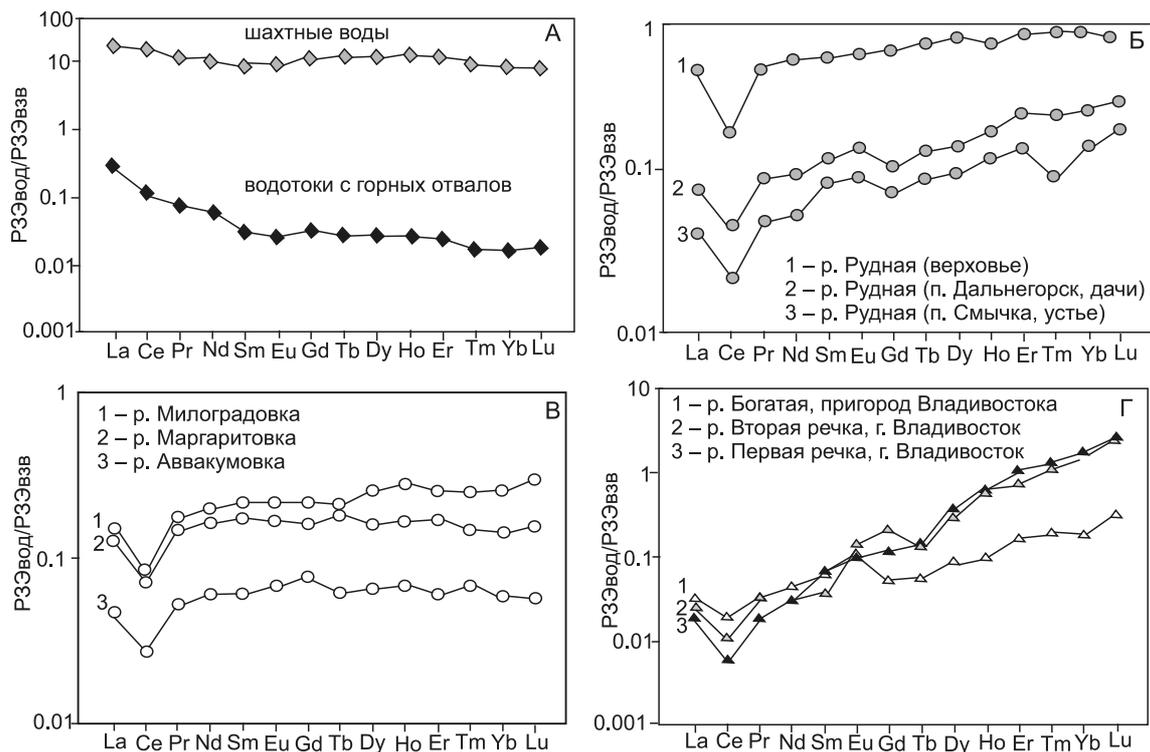


Рис. 4. Соотношение РЗЭ в изученных водах и взвеси.

*Формы миграции РЗЭ.* С использованием программного продукта Селектор нами были рассчитаны формы миграции некоторых РЗЭ в изученных речных водах (табл. 4). В целом можно отметить, что основными формами миграции РЗЭ являются ионная форма и карбонатная, а в стоках хвостохранилищ сульфатная форма резко преобладает. Так для рек Аввакумовка и Милоградовка лантан, церий и неодим преимущественно мигрируют в ионной форме, карбонатные формы имеют подчиненное значение. В р. Аввакумовке эта закономерность сохраняется и для европия, в то же время для р. Милоградовки карбонатная форма несколько превосходит ионную (50.97 % против 43 %). Для иттербия миграция в ионной форме и карбонатной сохраняется примерно в равных пропорциях в р. Аввакумовке, тогда как в р. Милоградовке доля миграции иттербия в карбонатной форме резко возрастает (табл. 4). Несколько отличается соотношение форм миграции неодима, европия и иттербия в р. Рудной. Для этих элементов карбонатная форма миграции является резко преобладающей. Совершенно другое соотношение в формах миграции наблюдается для стока с хвостохранилища. Сульфатные формы являются преобладающими для лантана, неодима, европия и иттербия. Для церия ионная форма миграции является основной (табл. 4).

Таким образом, полученные данные о формах миграции некоторых РЗЭ показывают, что различающиеся по содержаниям РЗЭ и их распределению три группы поверхностных вод (чистые речные воды – реки Аввакумовка и Милоградовка; речные воды, подверженные действию горнорудных предприятий – р. Рудная; сток с хвостохранилищ) различаются и формами миграции РЗЭ.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных данных позволил установить, что основные гидрохимические параметры изученных рек остаются стабильными на протяжении времени их изучения. Катионный состав речных вод в основном смешанный  $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg}$ , среди анионов преобладает гидрокарбонат-ион. Указанный состав основных ионов отражает слабовыветренный характер пород водосбора, представленных, главным образом, кислыми и средними эффузивами. В зависимости от типа и характера антропогенного воздействия на водотоки основные гидрохимические параметры смещаются от фоновых значений. В водотоках, испытывающих заметное загрязнение, нередко отмечается смещение в область натрия. Существенный сдвиг в область сульфат-иона наблюдается для шахтных вод и ручья с хвостохранилища. В малых реках г. Владивостока и его пригорода анионный со-

став нередко смещается в сторону заметного повышения роли  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Вариации состава чистых рек Восточного и Южного Сихотэ-Алиня по редкоземельным элементам укладываются в интервалы содержаний РЗЭ, характерных для рек Мира. В то же время концентрации РЗЭ в водотоках, испытавших антропогенное воздействие, отличаются от концентраций РЗЭ в «фоновых» реках. Наиболее высокие концентрации растворенных РЗЭ характерны для шахтных вод и стоков с хвостохранилища. Влияние этих вод сказывается на верховье и среднем течении р. Рудной. Ближе к ее устью за счет существенного разбавления концентрация РЗЭ становится близкой к таковой в чистых реках Приморья.

Нормирование содержаний РЗЭ в изученных водах к таковым в собственной взвеси показало, что полученная картина распределения РЗЭ ближе к действительности, чем при нормировании к сланцу. Для р. Рудной наблюдается фракционирование между легкими и тяжелыми РЗЭ. Подобная картина сохраняется и для некоторых чистых рек. Слабое фракционирование между легкими и тяжелыми РЗЭ для изученных чистых рек объясняется гидрологическими особенностями изученных рек: горный характер рек, относительно небольшой водосбор, низкая мутность и невысокая общая минерализация, а также низкое содержание органического вещества и короткое время взаимодействия между водой и взвесью.

При нормировании данных по содержанию РЗЭ в «фоновых» реках к сланцу характерно появление «нетипичных» аномалий (Cd, Eu, Tm, Yb), происхождение которых труднообъяснимо. Для водотоков г. Владивостока и его пригорода наблюдается резкое фракционирование между легкими и тяжелыми РЗЭ, причем для городских водотоков эта разница выглядит значительнее. Так, разница по Lu между городскими водотоками и пригородом Владивостока достигает целого порядка. Выявленная для р. Вторая речка г. Владивостока Gd аномалия связывается со сбросами медицинских учреждений.

Полученные данные о формах миграции некоторых РЗЭ (La, Ce, Nd, Eu, Yb) показывают, что выявленные аномалии заключаются не только в их содержаниях и распределении, но и в формах миграции. Для чистых рек преобладает ионная и карбонатная формы. В р. Рудной карбонатная форма является основной для Nd, Eu, Yb. В шахтных водах и стоках с хвостохранилища сульфатная форма является доминирующей. В городских водотоках, по нашему предположению, значительная роль в миграции РЗЭ принадлежит органическим комплексам. Однако для

доказательства этого предположения нужны дополнительные исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ проект № 14-17-00415

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
2. Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 216с.
3. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Некоторые черты твердого материала рек Юго-Восточного Приморья // Современное осадконакопление и четвертичный морфолитоогенез Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1982. С. 118–130.
4. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Челноков А.Н., Эдмундс У.М., Шанд П. Минеральные воды Приморья (химический аспект). Владивосток: Дальнаука, 1999. 166 с.
5. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Юрченко С.Г. Особенности химического состава атмосферных осадков на юге Дальнего Востока // Вод. ресурсы. 2008. Т. 35, № 1. С. 1–12.
6. Чудаева В.А., Чудаев О.В.. Особенности химического состава воды и взвесей рек Приморья // Тихоокеан. геология. 2011. Т. 30, № 2. С. 102–119.
7. 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. 1–27.
8. Chudaeva V.A., Chudaev O.V., Sugimori K., Kuno A., Matsuo M. Major, trace, and rare earth elements in the surface waters of two areas of the Kuril Islands // Water-rock interaction: Proc. 11<sup>th</sup> Intern. Symp. 2004. V. 1. P. 109–112.
9. Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Rare earth elements in river waters // Earth Planet. Sci. Lett. 1988. V. 89. P. 35–47.
10. Gromet P., Dymek R., Hoskin L., Krotev R. "The North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 2469–2482.
11. Kulaksız S., Bau M. Rare earth elements in the Rhine River, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere // Environ. Intern. 2011. V. 37. P. 973–979.
12. Lawrence M.G., Jupiter S.D., Kamber B.S. Aquatic geochemistry of the rare earth elements and yttrium in the Pioneer River catchment, Australia // Marine & Freshwater Res. 2006. V. 57. P. 725–736.
13. Protano G., Riccobono F. High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu–Pb–Zn mining area // Environ. Pollution. 2002. V. 117. P. 499–514.
14. Shand P., Johannesson K.H., Chudaev O.V., Chudaeva V.A., Edmunds W.M. Rare earth element contents of high pCO<sub>2</sub> groundwaters of Primorye, Russia // Mineral stability and complexation controls. Netherlands: Springer, 2005. Ch. 7. P. 161–186.
15. Shannon W.M., Wood S.A. The analysis of pictogram quantities of rare earth elements in natural waters // Rare earth elements in groundwater flow system / Ed. K. Johannesson. Springer, 2005. Ch. 1. P. 1–37.
16. Sholkovitz E.R. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered

- river water // Earth Planet. Sci. Lett. 1992. V. 114. P. 77–84.
17. Sholkovitz E.R. The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River Estuary // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. P. 2181–2190.
18. Sholkovitz E.R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // Aquat. Geochem. 1995. V. 1. P. 1–34.
19. Xu Zh., Han G. Rare earth elements (REE) of dissolved and suspended loads in the Xijiang River, South China // Applied Geochem. 2009. V. 24. P. 1803–1816.

*Рекомендована к печати А.И. Ханчуком*

***O.V. Chudaev, G.A. Chelnokov, I.V. Bragin, N.A. Kharitonova, M.G. Blokhin, I.A. Alexandrov***  
**Fractionation of rare earth elements in the rivers of Eastern and Southern Sikhote-Alin under conditions of natural and anthropogenic anomalies**

The paper discusses the behavior of rare earth elements in the river waters of Eastern and Southern Sikhote-Alin (Primorye). Using ICP-MS high resolution, rare earth elements were determined in the pristine rivers and in the streams under anthropogenic influence (urban territory and mining area). All studied surface waters have different degree of fractionation and forms of rare earth elements migration. These differences are related to the degree of chemical weathering of catchment's rocks and the level of anthropogenic impact on the surface waters.

**Key words:** hydrochemistry of river waters, rare-earth elements, fractionation, migration forms, Sikhote-Alin, Primorye.