

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеи В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. — М.: Наука, 2004. — 677 с.
2. Колубаева Ю.В., Шварцев С.Л., Копылова Ю.Г. Геохимия вод северной части Колывань-Томской складчатой зоны // Известия вузов. Геология и разведка. — 2010. — № 2. — С. 50–58.
3. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / под ред. С.Р. Крайнова. — М.: Недра, 1988. — 254 с.
4. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. — М.: Мир, 1968. — 368 с.
5. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — 272 с.
6. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Известия Томского политехнического университета. — 2002. — Т. 305. — № 6. — С. 348–356.
7. Алексеев В.А. и др. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Т. 1. Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. — 244 с.
8. Перельман А.И. Геохимия природных вод. — М.: Наука, 1982. — 154 с.
9. Leckie J.O., Davis J.A. Aqueous environmental chemistry of copper / In: Copper in the environment. P. 1. Ecological cycling / Ed. J.O. Nriagu. — N.Y.: Wiley-Interscience publ., 1979. — P. 89–121.
10. Wilson D.E. An equilibrium model describing the influence of humic materials on the speciation of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Mn^{2+} in freshwaters // Limnol. Oceanogr. — 1978. — V. 23. — № 3. — P. 164–170.

Поступила 09.08.2012 г.

УДК 556.314

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ХАКАСИИ

Н.В. Гусева, Ю.Г. Копылова, С.К. Леушина

Томский политехнический университет
E-mail: unpc_voda@mail.ru

Исследована распространенность редкоземельных элементов в природных водах Хакасии (Ширинский район). Выявлено влияние физико-химических показателей вод на особенности поведения редкоземельных элементов. Установлены уровни накопления элементов в озерных, речных и подземных водах. Предложен новый подход к нормированию содержаний редкоземельных элементов в водах по кларкам гидросферы.

Ключевые слова:

Редкоземельные элементы, Хакасия, озера, реки, подземные воды.

Key words:

Rare earth elements, Khakassia, lakes, rivers, groundwater.

Введение

Благодаря своим свойствам, а также согласованному химическому поведению, редкоземельные элементы (РЗЭ) считаются важными микрокомпонентами в изучении различных геологических процессов, а именно генезиса магматических горных пород, эволюции коры и мантии, основанном на предположении, что эти элементы «неподвижны» во время метаморфических процессов. Хотя ряд исследований показывает, что в некоторых условиях РЗЭ растворимы и подвижны, особенно в гидротермальной среде, а также и при процессах выветривания [1].

В настоящее время поведение редкоземельных элементов в природных водах является объектом детальных исследований. Интерес к распространности РЗЭ в природных водах связан с возможным использованием их в качестве индикаторов геохимических процессов, что требует понимания особенностей миграции и законов фракционирования отдельных редкоземельных элементов. Однозначная интерпретации поведения РЗЭ в при-

родных водах осложняется различными процессами, такими как формирование водных комплексов, коллоидный транспорт, ионный обмен и адсорбция, что приводит к фракционированию этих элементов в водных растворах по сравнению с материнской породой [2].

Исследованию химического состава природных вод Хакасии посвящено большое количество работ [3–6], но в них практически не затронуты вопросы особенностей поведения редкоземельных элементов, что во многом связано с отсутствием на тот момент необходимой аналитической базы. Благодаря использованию современного аналитического оборудования, обладающего достаточной чувствительностью для определения даже очень низких концентраций элементов непосредственно из раствора, у исследователей появилась возможность изучать распространенность широкого спектра микроэлементов, в том числе и редкоземельных.

Основной целью данной работы является исследование распространенности редкоземельных элементов в природных водах Хакасии.

Объекты и методы исследований

В основу работы положены результаты гидрогеохимического опробования 6 озер, рек Кольчул и Белый Июс, 28 родников и 35 скважин Ширинского района Хакасии, рис. 1, выполненного в 2009–2011 гг. Отбор проб производился в наиболее засушливый летний меженьный период, что позволило исключить влияние процессов разубоживания. В 2...3 м от берега с глубины 1...1,5 м производился отбор проб воды объемом 1 л в пластиковую посуду для выполнения общего химического анализа. На месте отбора проб производилось измерение быстро меняющихся показателей: кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных свойств, а также температуры и удельной электрической проводимости. Измерение указанных параметров выполнено посредством портативного мультипараметрового анализатора Water Test. На точке опробования производился анализ компонентов карбонатной системы CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Для изучения микрокомпонентного состава отбирались пробы объемом 50 мл в пластмассовые флаконы фирмы Perkin Elmer с малой сорбционной способностью поверхности. Предварительно пробы фильтровались через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм и подкислялись азотной кислотой марки ОСЧ.

Исследование макрокомпонентного состава вод выполнялось в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии НОЦ «Вода» ТПУ. Содержание редкоземельных элементов определялось с использованием масс-спектрального метода с индуктивно связанной плазмой в ХАЦ «Плазма».

Результаты исследования и их обсуждение

Озерные воды в данной работе рассматриваются на примере шести озер Ширинского района Хакасии: Березового, Челас-Коль, Матарак, Красненького, Власьево и Шунет. Все озера весьма разнообразны по химическому составу, табл. 1.

Таблица 1. Химический состав озер Ширинского района

Название озера	pH	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Минерализация г/дм ³
	ед. pH	мг/дм ³							
Березовое	8,4	172	50	16,5	30	21	18	1,1	0,32
Челас-Коль	8,8	716	188	39	53	67	208	13	1,32
Матарак	8	887	128	50	56	80,5	228	14,4	1,45
Красненькое	8,7	725	614	206	43	103	456	22	2,22
Власьево	9,3	1022	1270	327	24	327	573	31	3,81
Шунет	8,6	537	2800	4615	122	841	2903	25	11,93

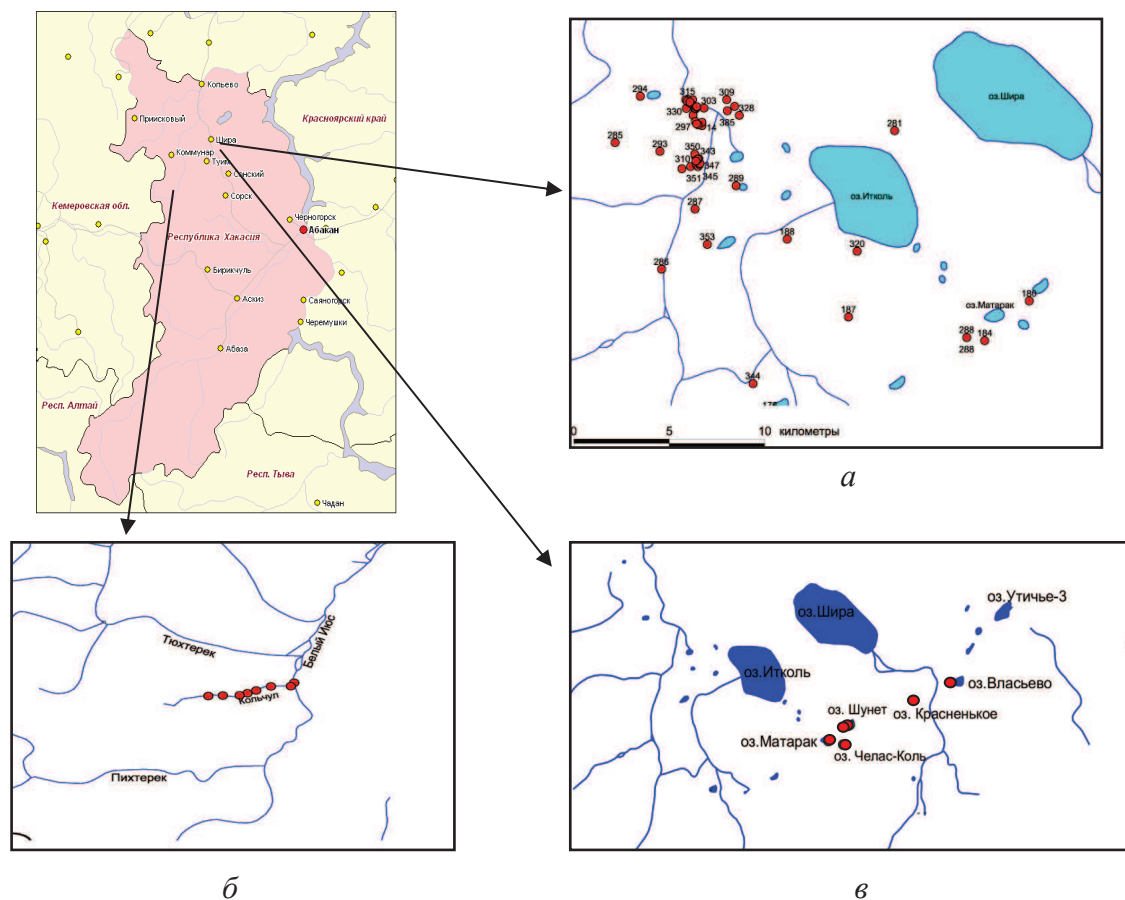
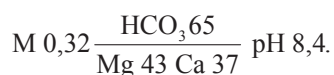


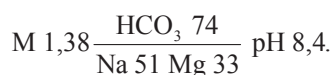
Рис. 1. Схема опробования подземных вод (а), рек Кольчул и Белый Июс (б), озер (в) Хакасии

По сумме солей озера можно разделить на 4 группы: умеренно пресные (оз. Березовое), слабосолоноватые (оз. Челас-Коль, Матарак, Красненькое), умеренно солоноватые (оз. Власьево) и слабосоленые (оз. Шунет). По кислотно-щелочным условиям воды озер Березовое и Матарак слабощелочные, pH составляет соответственно 8,4 и 8, остальные озера щелочные. Минимальное pH наблюдается в озере Матарак, а максимальное — в озере Власьево.

Ионный состав рассматриваемых озер весьма разнообразен. Пресное озеро Березовое, формула ионно-солевого состава которого приведена ниже, является гидрокарбонатным кальциево-магниевым:



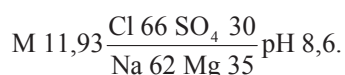
Также гидрокарбонатными являются озера Челас-Коль и Матарак, однако, как показано в формуле ионно-солевого состава, эти озера уже слабосолоноватые, а по катионному составу магниевонариевые:



Озера с более высокой минерализацией, Красненькое и Власьево, гидрокарбонатно-сульфатные магниевонариевые:



К хлоридному классу относится озеро Шунет. По минерализации оно резко отличается от других исследуемых озер, а следовательно, и по соотношению основных ионов:



Химический тип озера Шунет — сульфатно-хлоридный магниевонариевый.

С увеличением минерализации воды в исследуемых озерах соотношение основных ионов изменяется [7]. При малой минерализации среди анионов преобладает гидрокарбонат-ион, с ростом минерализации повышается доля сульфат-иона, а при минерализации более 10 г/дм³ преобладающим становится хлорид-ион с повышенной долей сульфат-ион. Стоит отметить, что во всех озерах, кроме Березового, преобладающими катионами являются Mg²⁺ и Na⁺.

Все исследуемые пробы речных вод были отобраны по руслу р. Кольчул, где расстояние между пробами в среднем составило 1 км, а также из реки Белый Июс в 0,1 км выше по течению от устья р. Кольчул. Реки Кольчул и Белый Июс на протяжении всего профиля по минерализации характеризуются как ультрапресные. Средний химический состав речных вод приведен в табл. 2. Наименьшей минерализацией обладает вода в реке Белый Июс (0,057 г/дм³), а наибольшей — река Кольчул в устье

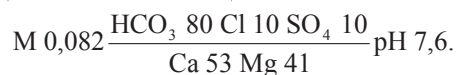
(0,1 г/дм³). Значительное изменение минерализации вод р. Белый Июс выше места впадения р. Кольчул может быть связано с процессами разбавления [4].

Таблица 2. Химический состав подземных и поверхностных вод Ширинского района Хакасии

Наименование объекта	Минерализация, г/дм ³	pH	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
мг/дм ³									
Реки	0,082	7,63	56,00	5,58	4,24	0,89	10,13	4,68	0,93
Подземные воды:									
Пресные	0,58	7,5	305,9	84,6	16,2	65,0	26,0	38,0	17,0
Солоноватые	2,2	7,5	386,2	258,2	164,7	120,3	90,8	135,8	17,5

Значение pH рассматриваемых речных вод во всех точках опробования изменяется в пределах 6,8...8,8, наиболее щелочные воды отмечаются в р. Кольчул в 2,7 км от устья выше по течению. Тем не менее, по среднему значению водородного показателя воды реки Кольчул характеризуются как слабощелочные, что не совсем характерно для речной пресной воды.

Ввиду малой минерализации речной воды преобладающим анионом является гидрокарбонат-ион, а среди катионов — кальций и магний:



Исследование химического состава подземных вод проведено по результатам опробования 63 скважин и 28 родников Ширинского района. Минерализация рассматриваемых подземных вод изменяется в пределах 0,3...8,4 г/дм³, при среднем значении 1,4 г/дм³. В этой связи было принято решение о селективном рассмотрении пресных и соленых вод.

Пресные подземные воды отмечаются в 26 родниках и 21 скважине. Минерализация этих вод изменяется в пределах 0,3...0,9 г/дм³ при среднем 0,58 г/дм³. По химическому типу эти воды гидрокарбонатные кальциевые. Значение pH изменяется в пределах 7,0...8,0 при среднем 7,6.

Соленые подземные воды встречаются в 2 родниках и 14 скважинах. Минерализация этих вод изменяется в пределах 1,2...8,4 г/дм³ при среднем значении 2,2 г/дм³. Кислотно-щелочные условия характеризуются значениями pH 7,0...7,8. Ионный состав вод весьма разнообразен. Преобладающими анионами являются гидрокарбонат-ион и хлорид-ион, катионами — кальций и натрий.

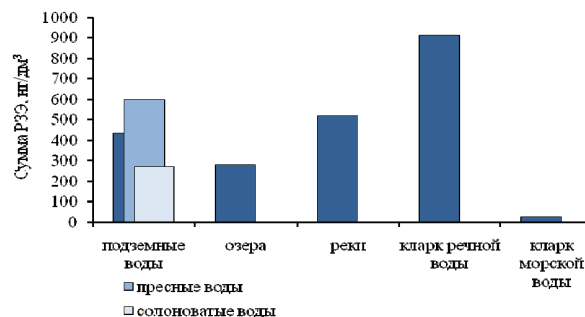
Сумма РЗЭ в озерных водах изменяется от 55 до 4967 нг/дм³ при среднем 1006 нг/дм³. Воды всех исследуемых озер являются щелочными и сильнощелочными, в этой связи содержание РЗЭ в них минимально (55...300 нг/дм³), лишь в озере Красненькое наблюдается аномально высокое содержание редкоземельных элементов (сумма РЗЭ — 4967 нг/дм³) по сравнению с остальными озерными

Таблица 3. Содержание редкоземельных элементов в озерных водах

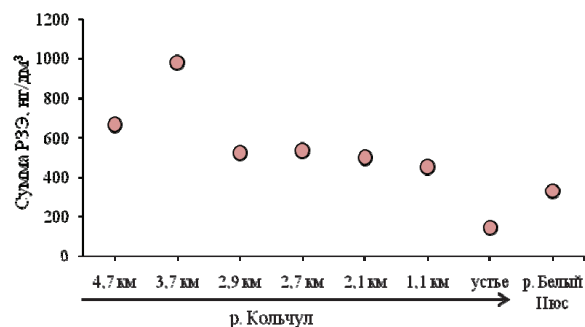
Наименование озера	Легкие РЗЭ (нг/дм³)					Тяжелые РЗЭ (нг/дм³)										ΣРЗЭ, нг/дм³
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Березовое	7	12	2	10	2,4	14	3	0,8	1,1	0,2	0,1	0,1	1,4	0,7	54,8	
Челас-Коль	55	120	19	68	12	0,7	11	1,7	1,0	1,3	0,8	0,3	1	1,2	293	
Матарак	32	41	9	22	3	2	3	1,1	3,2	2,0	0,9	0,4	1,0	0,7	121,3	
Красненькое	960	2200	220	830	210	54	190	31	120	28	59	8	48	9	4967	
Власьево	53	100	15	59	10	1,2	15	2,8	13	6,8	9,5	1,9	11	2,3	300,5	
Шунет	85	30	17	55	13	3	10	5	8	61	7	1,6	3,5	1,1	300,2	

ми водами, табл. 3. При этом концентрации легких РЗЭ во всех озерах в несколько раз превышают концентрации тяжелых РЗЭ, что согласуется с характером их распределения в целом в геосфере.

Сравнение содержаний РЗЭ в озерах с кларками гидросферы показало их превышение над кларком морских вод, хотя складывающиеся в озерных водах геохимические условия (щелочное значение рН и высокая минерализация) являются неблагоприятными для накопления и миграции РЗЭ в водах. Не смотря на это, в озере Красненькое отмечаются высокие концентрации РЗЭ, что, возможно, связано со значительными масштабами поступления их в воды за счет растворения пород, обогащенных этими элементами. Поэтому при анализе закономерностей поведения РЗЭ в озерных водах Ширинского района озеро Красненькое было исключено из расчетов, и как показано на рис. 2, среднее содержание РЗЭ в озерных водах значительно ниже кларка речных вод и сумма РЗЭ в среднем составляет лишь 213 нг/дм³.

**Рис. 2.** Распространность РЗЭ в природных водах Хакасии

Содержания РЗЭ в исследуемых речных водах варьируют в пределах 145...979 нг/дм³ при среднем значении 517 нг/дм³, что почти в два раза ниже кларка речных вод.

**Рис. 3.** Изменение суммы РЗЭ в водах рек Кольчул и Белый Июс

При этом наблюдается тенденция уменьшения концентрации редкоземельных элементов от истока к устью реки Кольчул, рис. 3. Это может быть связано с активно протекающими процессами сорбции РЗЭ речной взвесью, а также с разбавлением речных вод атмосферными осадками по мере удаления от истока реки.

При этом максимальное содержание РЗЭ в водах реки Кольчул отмечается в 3,7 км от устья. Концентрация РЗЭ в данной точке составляет 979,30 нг/дм³, что больше концентрации в вышележащей точке и несколько нарушает общий тренд уменьшения содержания РЗЭ в речной воде от истока к устью.

Сумма редкоземельных элементов в подземных водах Ширинского района изменяется от 25 до 3000 нг/дм³ при среднем 435 нг/дм³, что значительно выше кларка морских вод, но меньше кларка речных вод. При этом подземные воды характеризуются наибольшими содержаниями РЗЭ среди всех рассматриваемых вод исследуемого региона, рис. 2. Это объясняется благоприятными геохимическими условиями (более низкими значениями рН, минимальными сорбционными процессами) для накопления элементов-гидролизатов, складывающимися в подземных водах.

В целом весьма низкие содержания РЗЭ в природных водах свидетельствует о неблагоприятных геохимических условиях для их накопления в растворе. Согласно анализу профиля распределения редкоземельных элементов, представленному на рис. 4, во всех исследуемых водах, кроме речных, наблюдается положительная аномалия европия. Европий способен в щелочной среде образовывать трудно растворимые и малоподвижные соединения, которые при окислении выпадают в осадок, что закономерно отражается в снижении его концентрации в растворе. Однако в рассматриваемых водах наблюдается иной характер поведения этого элемента, поскольку наибольшая положительная аномалия Eu характерна для пресных слабощелочных подземных вод, а в речных водах она отсутствует. Причину подобного поведения европия объяснить весьма сложно.

Также отмечаются незначительные положительные аномалии гольмия (Ho) и лютеция (Lu). Отрицательная аномалия церия в речных водах связана со способностью церия в окислительных условиях менять форму с двухвалентной на четырехвалентную и затем осаждаться из водного раствора [8].

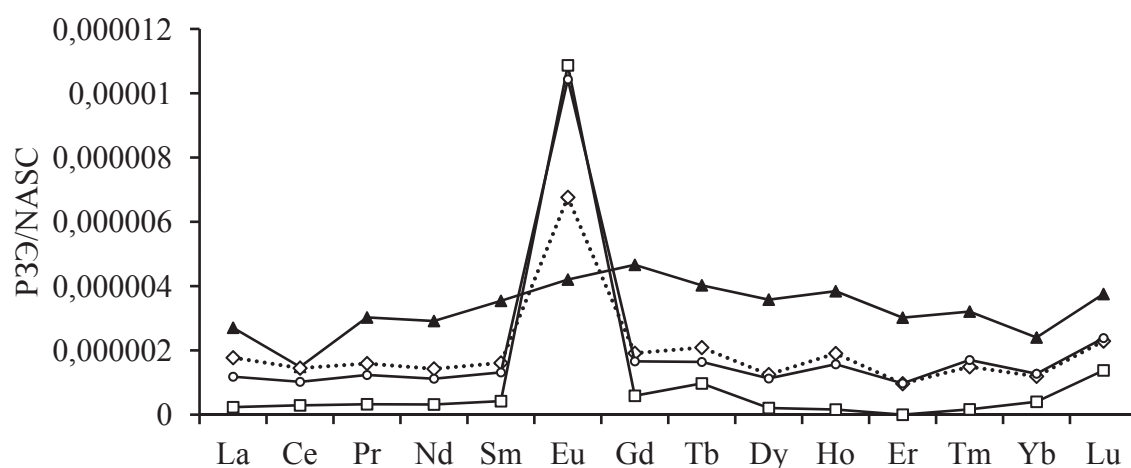
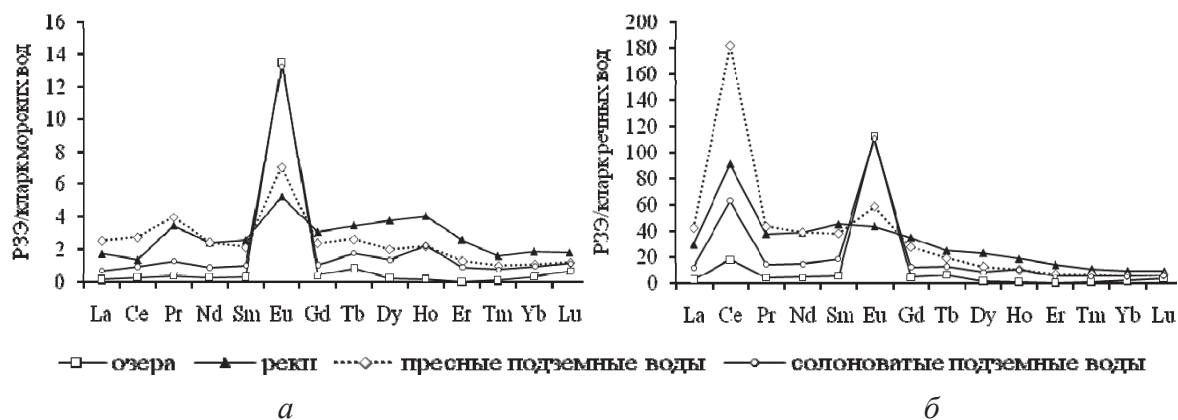
Таблица 4. Распространенность редкоземельных элементов в подземных водах Ширинского района Хакасии

Наименование	Легкие РЗЭ (нг/дм ³)						Тяжелые РЗЭ (нг/дм ³)								ΣРЗЭ, нг/дм ³
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Подземные воды:	52,9	100,5	12,1	45,8	8,9	9,6	9,9	1,7	6,5	1,9	3,4	0,8	3,7	1,1	316,56
пресные	74,9	133,9	15,9	57,8	10,1	5,3	11,5	1,6	6,1	1,5	2,9	0,8	3,6	1,1	371,8
соленоватые	35,3	73,7	9,1	36,3	8,1	12,9	8,5	1,8	6,8	2,3	3,7	0,8	3,9	1,2	272,36

В литературе изложено большое количество возможных причин появления аномалий разных редкоземельных элементов [9–14]. На наш взгляд, часто эти аномалии возникают вследствие применения нормировки редкоземельных элементов в исследуемых водах на их содержание в стандартах горных пород – Североамериканском сланце, хондрите и т. д. Подобная нормировка используется для того, чтобы сгладить пилообразный характер профиля распределения редкоземельных элементов. Вместе с тем для нормировки могут быть использованы кларки редкоземельных элементов морских и речных вод. Применение подобного подхода позволит при нормировании учесть особенности поведения этих элементов в растворе. На рис. 5 представлены примеры нормировки со-

держаний редкоземельных элементов в водах Хакасии на кларк морских вод (а) и речных вод (б). При нормировке РЗЭ на кларк морских вод на профиле проявились все аномалии, выявленные на рис. 4.

При нормировке содержаний РЗЭ на кларк речных вод профиль имеет немного иной характер, однако на профиле остается явная аномалия европия и небольшая аномалия гольмия, при этом аномалия церия положительная. Вероятно, применение данного подхода к нормировке возможно при дифференцированном подходе к разным типам вод. Для нормирования содержаний РЗЭ в поверхностных пресных водах лучше использовать кларк речной воды, а в соленых водах лучше использовать кларк морской воды.

**Рис. 4.** Профиль распределения редкоземельных элементов в природных водах Хакасии при нормировании на североамериканский сланец (NASC)**Рис. 5.** Профиль распределения редкоземельных элементов в водах Хакасии при нормировании на кларк морской воды (а) и кларк речной воды (б)

Закключение

Геохимические особенности озерных, речных и подземных вод Хакасии, а именно высокие значения рН и (или) минерализации, являются неблагоприятными для накопления в растворе редкоземельных элементов. Содержания РЗЭ в рассматриваемых водах весьма низкие, значительно ниже кларка речных вод. Среди всех рассматриваемых вод максимальные содержания отмечаются в подземных водах, сумма РЗЭ составляет в среднем 435 нг/дм^3 , в озерных водах содержания РЗЭ минимальные, сумма РЗЭ — 280 нг/дм^3 . Согласно анализу профиля распределения редкоземельных элементов в водах Хакасии, выделяется несколько их положительных

аномалий практически во всех водах. Отмечается наличие значительной положительной аномалии европия, особенно в пресных щелочных водах. Кроме этого, присутствуют небольшие положительные аномалии гольмия и празеодима и отрицательная аномалия церия. Предложенный способ нормировки на кларки гидросферы также позволяет выделить аномалии тех же элементов, но при этом учитываются особенности миграции РЗЭ в растворе.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.В.37.21.1152 от 14.09.2012 «Исследование влияния ландшафтно-геоморфологических условий на формирование химического состава озер Хакасии».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чудаев В.А. О соотношении химических элементов в различных фазах речного стока // Геохимия зоны гипергенеза и техническая деятельность человека. — Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1976. — С. 65–72.
2. Чудаев О.В., Чудаева В.А. Микроэлементы и элементы редкоземельной группы в минеральных водах Приморья // Геология и горное дело в Приморье прошлом, настоящем и будущем. — Владивосток: Дальнаука, 2000. — С. 93–96.
3. Banks D., Parnachev V.P., Frengstad B., Holden W., Karnachuk O.V., Vedernikov A.A. The evolution of alkaline, saline ground- and surface waters in the southern Siberian steppes // Applied Geochemistry. — 2004. — V. 19. — № 12. — P. 1905–1926.
4. Водные ресурсы Ширинского района Республики Хакасия / под ред. В.П. Парначева. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1999. — 171 с.
5. Парначев В.П., Вишневецкий И.И., Бэнкс Д., Макаренко Н.А., Копылова Ю.Г., Сметанина И.В., Архипова Н.В., Архипов А.Л. Минеральные озера Республики Хакасия (общая характеристика и состав вод) // Вопросы географии Сибири. — 2003. — Вып. 25. — С. 118–135.
6. Природные воды Ширинского района Республики Хакасия / под ред. В.П. Парначева. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. — 183 с.
7. Гусева Н.В., Копылова Ю.Г., Хвашевская А.А., Сметанина И.В. Химический состав соленых озер Северо-Минусинской котловины, Хакасия // Известия Томского политехнического университета. — 2012. — Т. 321. — № 1. — С. 163–168.
8. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. — М: Недра, 2004. — 430 с.
9. Ronnback R., Astrom M., Gustafsson Jon-P. Comparison of the behaviour of rare earth elements in surface waters, overburden groundwaters and bedrock groundwaters in two granitoidic settings, Eastern Sweden // Applied Geochemistry. — 2008. — № 23 — P. 1862–1880.
10. Lin Chunye, He Mengchang, Li Yanxia, Yang Linsheng, Liu Ruimin, Yang Zhifeng. Rare earth element content in the SPM of Daliao river system and its comparison with that in the sediments, loess and soils in China // Journal of rare earths. — 2008. — № 3. — P. 414–420.
11. Sultan K., Shazili N.A. Rare earth elements in tropical surface water, soil and sediments of the Terengganu River Basin, Malaysia // Journal of rare earths. — 2009. — № 6. — P. 1072–1085.
12. Kulaksiz S., Bau M. Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea // Earth and Planetary Science Letters. — 2007. — № 260. — P. 361–371.
13. Steinmann M., Stille P. Controls on transport and fractionation of the rare earth elements in stream water of a mixed basaltic-granitic catchment basin (Massif Central, France) // Chemical Geology. — 2008. — № 254. — P. 1–18.
14. Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A., Jin D., Gaertner D. Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: Impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption // Chemical Geology. — 2008. — № 247. — P. 154–170.

Поступила 20.12.2012 г.