

УДК 550.47:599.7

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИКИМИ КОПЫТНЫМИ РУДНИЧНОЙ ВОДЫ В ИСТОКАХ Р. УССУРИ, НА ТЕРРИТОРИИ НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА «ЗОВ ТИГРА»

Паничев Александр Михайлович¹,
sikhote@mail.ru

Барановская Наталья Владимировна²,
nata@tpu.ru

Арамилев Владимир Валерьевич³,
aramilev@yandex.ru

Чекрыжов Игорь Юрьевич⁴,
chekr2004@mail.ru

Вах Елена Александровна⁴,
adasea@mail.ru

Ветошкина Алена Владимировна⁴,
vetoshkina.alena@mail.ru

Луценко Татьяна Николаевна¹,
lutsenko53@bk.ru

Стрепетов Дмитрий Александрович²,
das57@tpu.ru

¹ Тихоокеанский институт географии ДВО РАН,
Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 7.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

³ Объединенная дирекция Лазовского заповедника и национального парка «Зов тигра»,
Россия, 692980, с. Лазо, ул. Центральная, 56.

⁴ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100 лет Владивостоку, 159.

Актуальность работы определяется необходимостью выяснения причины использования минерализованных вод дикими животными, что характерно для многих районов мира. Новое знание тесно связано с проблемой геофагии, решение которой открывает широкую перспективу фундаментальных исследований в области ландшафтной биогеохимии, экологии и медицины.

Цель: изучить химический состав минерализованной рудничной воды в озере на территории полигона отходов давно не действующей обогатительной фабрики оловополиметаллических руд в верховьях р. Уссури, которую активно потребляют дикими копытными; выявить посещаемость озера животными в течение годового цикла; попытаться определить причину потребления рудничной воды.

Объекты: копытные животные, посещающие озеро с рудничной водой; озерная вода и донные отложения.

Методы: оценка посещаемости рудничного озера животными с помощью фотоловушек; определение химического состава: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) (спектрометр Agilent 7700x, Agilent Techn., США); атомно-эмиссионная спектрометрия (спектрометр iCAP 7600 Duo); ионная хроматография (ионно-жидкостный хроматограф LC-20, Shimadzu, Япония).

Результаты. Выявлено, что копытные животные приходят пить воду из озера равномерно в течение года, за исключением зимнего периода, когда вода покрыта толстым слоем льда. Вода в озере пресная сульфатно-кальциевого состава. Среди микроэлементов в ней выявлены как обладающие высокой токсичностью (Cd и Pb), превышающие ПДК для питьевой воды от 20 до 80 раз, так и относящиеся к эссенциальным, в числе которых Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Cr, Ni, Se, Li. Их концентрация либо не превышает ПДК, либо превышает незначительно. Высока также концентрация редкоземельных элементов. Потребление рудничной воды животными, вероятнее всего, обусловлено высокой концентрацией в ней редкоземельных элементов легкой подгруппы.

Ключевые слова:

копытные, рудничные воды, донные отложения, редкоземельные элементы, Сихотэ-Алинь.

Введение

Дикие животные (включая птиц) во многих регионах мира активно посещают водные источники с минерализованной водой [1–4]. Причина такого поведения чаще всего усматривается в желании восполнить недостаток минеральных веществ, поступающих с основным кормом.

На территории национального парка «Зов тигра» в Приморском крае (Россия), а именно, по ручью Угольный в верховьях р. Милоградовки, имеется несколько минеральных источников, а также естественных солонцов-кудуrow, которые посещают дикие копытные. Эта группа источников и кудуров была детально изучена нами ранее [5]. В относительной бли-

зости от них, на расстоянии нескольких километров, в верховьях р. Уссури, имеется небольшое озеро с минерализованной водой рудничного происхождения, которое также посещается копытными.

С помощью фотоловушек мы установили, как часто копытные потребляют рудничную воду. Кроме того, мы провели отбор проб воды и донных осадков из «рудничного озера», а также воды из протекающего рядом ручья (истоки р. Уссури). В собранных пробах определены концентрации 65 химических элементов. В данной статье излагаются полученные результаты, дается авторская оценка возможной причины потребления рудничных вод копытными на основе «редкоземельной гипотезы», которая обсуждалась нами в работе [5].

Краткие сведения об объекте и районе исследования

Источник рудничной воды в виде небольшого озера, постоянно подпитываемого из родника, находится в пределах территории национального парка «Зов тигра» на заброшенном полигоне отходов обогатительной фабрики олово-полиметаллических руд в истоках р. Уссури (рис. 1), приблизительно в 5 км южнее горы Снежная (1682 м), в юго-восточной части Чугуевского административного района Приморского края (Россия).

В металлогеническом отношении район исследований находится на площади Фурмановского цинк-свинец-вольфрамово-оловорудного района, в северо-западной части которого выделен Облачный свинцо-

во-оловорудный узел, который объединяет оловополиметаллическое месторождение «Нижнее», перспективное рудопоявление «Победа», а также серию шлиховых и литохимических ореолов олова и полиметаллов [6]. Руды на обогатительную фабрику доставлялись с месторождения «Нижнее».

Площадь «рудничного озера» постоянно меняется в зависимости от притока в него воды, составляя в среднем 30 кв. м при глубине около 0,5 м (рис. 2). Грунтовая вода характерного желто-бурого цвета, питающая «рудничное озеро», дренирует отложения полигона отходов обогатительной фабрики. Фабрика функционировала в начале-середине 1970-х гг., и уже почти 50 лет не действует.



Рис. 1. Место нахождения «рудничного озера» в истоках р. Уссури в Приморском крае (А), и полигон отходов с озером рудничной воды недалеко от развалин обогатительной фабрики на космоснимке (В)

Fig. 1. Location of the «mine lake» at the head of the river Ussuri in Primorsky Krai (A), and a waste landfill with a mine water lake close to the ruins of an enrichment plant in a satellite image (B)



Рис. 2. Озеро с рудничной водой на полигоне отходов обогатительной фабрики в начале октября 2019 г. Фото А.М. Паничева, октябрь 2019 г. (А) и изюбри, пьющие рудничную воду. Фотоловушка, 26 апреля 2021 г. (В)

Fig. 2. Mine water lake on the waste landfill of the processing plant in early October 2019. Photo by A.M. Panichev, October 2019 (A) and red deer drinking mine water. Trail camera, April 26, 2021 (B)

По данным государственной геологической съемки М 1:200000, в районе заброшенной обогатительной фабрики в тектоническом блоке выходят осадочные, преимущественно песчано-алевролитовые, породы мезозойского возраста в окружении кислых вулканитов позднемезозойского возраста. В истоках Уссури, в районе г. Снежная, выходят близкие по возрасту вулканитам гранитные интрузии.

Окружающий район представляет собой сильно расчлененное среднегорье в районе основного хребта Сихотэ-Алинь, покрытое преимущественно елово-пихтовыми лесами пройденными рубками. Абсолютная отметка полигона около 900 м. В составе лесных насаждений на прилегающих к полигону территориях преобладают хвойные из лиственницы ольгинской (*Larix olgensis*), а также вторичные лиственные леса из осинников (*Populus tremula*) и березняков с преобладанием березы маньчжурской (*Betula mandshurica*). В пойменной части р. Уссури преобладают ильм японский (*Ulmus japonica*) и ясень маньчжурский (*Fraxinus mandshurica*), по склонам гор – насаждения ели аянской (*Picea ajanensis*) и пихты почкочешуйной (*Abies nephrolepis*), встречается кедр корейский (*Pinus koraiensis*).

Судя по следам и данным фотофиксации, озеро с рудничной водой посещают благородные олени (*Cervus elaphus*), пятнистые олени (*Cervus nippon*) и сибирские косули (*Capreolus pygargus*). Из других видов животных «рудничное озеро» посещали утки мандаринки (*Aix galericulata*) и медведица (*Ursus arctos*) с тремя медвежатами.

Плотность населения изюбря на данной территории, по данным учетов сотрудников национального парка, составляет около 4–8 ос/1000 га, что является средним показателем для территорий Южного Сихотэ-Алиня. Косуля на исследуемой территории обитает только в летний период с плотностью населения 1–2 ос/1000 га, приблизительно такая же плотность и пятнистого оленя.

На расстоянии 3 и 5 км от «рудничного озера» находятся два хорошо посещаемых копытными искусственных солонца, на которые ежегодно завозится соль (хлористый натрий). Тем не менее, как показывают данные наблюдений, копытные не менее активно посещают полигон отходов с целью потребления воды из озера.

Материалы и методы

В начале октября 2019 г. из озера с рудничной водой была отобрана гидрохимическая проба (U-1) и проба донных отложений (U-silt), которые на следующий же день были доставлены в химическую лабораторию Тихоокеанского института географии ДВО РАН и переданы для аналитического исследования [7–9].

В сентябре 2021 г. были отобраны еще две водных пробы, одна из озера (U-1.2), вторая из ручья Уссури (U-2). Место отбора пробы из ручья показано на рис. 1, В. Вода отбиралась в полиэтиленовые емкости 250 мл, проба донных осадков – в полиэтиленовый мешок.

В лаборатории геохимии Тихоокеанского института географии ДВО РАН (ТИГ ДВО РАН) из нефилтрованных водных проб выполнялись определения электропроводности, pH и щелочности. Для дальнейших анализов каждая проба фильтровалась (диаметр пор фильтра 0,45 микрон) с помощью вакуумного безмасляного насоса (ROCKER 300, Тайвань) и разливалась в две полипропиленовые пробирки емкостью 50 мл. Далее пробирки с водой направлялись в Аналитический центр коллективного пользования при Дальневосточном геологическом институте Дальневосточного отделения Российской академии наук (АЦ ДВГИ ДВО РАН). Одна из пробирок после подкисления воды азотной кислотой (Merck Suprapur Nitric Acid) шла на определение концентраций 55 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) (спектрометр Agilent 7700x, Agilent Techn., США; аналитик Е.В. Еловский). Вторая пробирка шла на определение пяти макрокатионов методом атомно-эмиссионной спектрометрии (спектрометр iCAP 7600 Duo; аналитик Г.А. Горбач), а также шести анионов методом ионной хроматографии (ионный жидкостный хроматограф LC-20, Shimadzu, Япония; аналитик О.В. Суханова).

Построение градуировочной шкалы для определения редкоземельных элементов (РЗЭ) производилось с использованием мультиэлементного стандартного образца Multi-Element Calibration Standard-1 (Agilent Technologies, Inc., USA), из которого весовым методом готовились градуировочные точки: 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 50, 100, 200 ppb. Ошибка измерения для всех REE составила не более 5 % RSD.

Общая минерализация воды (Σn) определялась как сумма вкладов макрокомпонентов:

$$\Sigma n = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Si}^{4+}] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{HCO}_3^-].$$

Подготовка и аналитическое исследование пробы донных осадков проводились также в АЦ ДВГИ ДВО РАН. Высушенная проба дробилась, истиралась до однородной консистенции в виброистирателе. Определение суммы ППП (потери при прокаливании) и SiO_2 выполняли методом гравиметрии; определение остальных главных элементов – методом ИСП-МС. Определение содержания микроэлементов выполнено тем же методом на том же спектрометре. Подготовка проб к анализу – открытое кислотное разложение ($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$).

Применение фотоловушек является широко распространённым методом изучения живых организмов в их естественной среде обитания. Наиболее эффективно этот метод применяется при фиксации отдельных особей крупных травоядных [10].

С 07.06.2020 на «рудничном озере» была установлена фотоловушка (Sprromise S308), которая работала в режиме фотосъемки до 15.05.2021 г. (съемка 3 кадра подряд, интервал между кадрами – 15 с).

С 16.05.2021 и до 17.06.2021 г. фотоловушка работала в режиме видеосъемки (по 15 с с интервалом между роликами – 1 с).

Результаты

Фотоловушка

Данные фотоловушки, работавшей в режиме фотосъемки в период 07.06.2020–15.05.2021 г. представлены в табл. 1. Общее количество животных, посетивших «рудничное озеро» в течение почти годового периода, получилось 53. Среди них отмечены только изюбри, причем резко преобладают самки.

Таблица 1. Посещение копытными «рудничного озера» на полигоне отходов горно-обогатительной фабрики в верховьях р. Уссури с 07.06.2020 по 15.05.2021 г. по данным фотофиксации

Table 1. Ungulates visiting the «mine lake» at the waste disposal site of the mining and processing plant in the upper reaches of the river Ussuri from 07.06.2020 to 15.05.2021 according to trail trap photographic data

Дата Date	Вид животных Animal species	Количество Number	Пол, возраст Gender, age
07.06.2020	Из (Rd)	2	См (Af)
09.06.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
10.06.2020	Из (Rd)	2	См+сг (Af+u)
11.06.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
13.06.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
13.06.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
14.06.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
14.06.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
14.06.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
23.06.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
23.06.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
25.06.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
26.06–07.07.2020 – «рудничное озеро» и часть поймы затоплены после тайфуна («mine lake» and part of the floodplain flooded after the typhoon)			
08.07.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
15.07.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
30.07.2020	Из (Rd)	2	См+сг (Af+u)
31.07.2020	Из (Rd)	2	См (Af)
09.08.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
13.08.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
14.08.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
15.08.2020	Из (Rd)	2	См (Af)
22.08.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
22.08.2020	Из (Rd)	2	См (Af)
22.08.2020	Из (Rd)	2	См (Af)
24.08.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
26.08.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
31.08.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
31.08.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
02.09.2020	Из (Rd)	4	См (Af)
03.09.2020	Из (Rd)	2	См (Af)
03.09.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
04.09.2020	Из (Rd)	1	См (Af)
17.11.2020–26.04.2021 – никто из копытных не приходил, озеро покрыто толстым льдом (no ungulates came, the lake is covered with thick ice)			
26.04.2021	Из (Rd)	3	См (Af)
26.04.2021	Из (Rd)	3	См (Af)
27.04.2021	Из (Rd)	1	См (Af)
09.05.2021	Из (Rd)	1	См (Af)
12.05.2021	Из (Rd)	1	См (Af)
13.05.2021	Из (Rd)	2	См (Af)
15.05.2021	Из (Rd)	1	См (Af)

Примечание. Из – изюбрь; См – взрослая самка; Сц – взрослый самец; сг – сеголетки.

Note. Rd – red deer; Af – adult female; Am – adult male; u – underyearlings.

В период с 17.11.2020 по 26.04.2021 г., то есть фактически 4 месяца, пока на озере был лед, животные не приходили. Почти месяц животные не приходили и в летнее время, когда «рудничное озеро» и часть поймы были затоплены дождевой водой после тайфуна.

Фотоловушка, работавшая в режиме видеосъемки, за период с 16.05 по 17.06.2021 г. (фактически за месяц) зафиксировала 229 выходов к озеру с рудничной водой копытных трех видов: изюбрь, пятнистый олень и косуля. Косули выходили 2 раза, олени – 6 раз, остальные – изюбри. Одновременная численность изюбрей около озера колебалась от 1 до 7 особей. 11 раз копытные проходили мимо, похоже это были те животные, которые уже пили воду из озера ранее. Во всех остальных случаях копытные пили воду. Если это был второй или третий подход за сутки – пили явно меньше. Судя по длительности питья воды (по данным видеосъемки до 1 минуты и более) количество выпитого можно достоверно оценивать в объеме от одного до трех литров. Фактов потребления животными глинисто-илистых отложений по берегам озера не выявлено.

Гидрохимия

Аналитические данные по основным ионам в пробах воды (табл. 2) свидетельствуют о том, что вода из «рудничного озера» относится к пресной сульфатно-кальциевого состава с минерализацией от 0,2 до 0,3 г/л. Вода из ручья Уссури относится к ультрапресной, по составу она гидрокарбонатно-сульфатно-кальциево-натриевая, минерализация ее на порядок меньше (около 0,04 г/л).

Показатель pH рудничной воды колеблется от 3,25 до 3,45, в то время как воды в ручье – 6,24. Содержание SO_4^{2-} иона в рудничной воде резко преобладает над гидрокарбонат-ионом колеблясь от 137 до 242 мг/л. Концентрация Cl-иона колеблется от 0,89 до 1,11 мг/л. Содержание NH_4^+ – около 0,4 мг/л; NO_3^- – от менее 0,1 до 0,18, а ионов NO_2^- – до 0,5 мг/л. Концентрации ионов F^- около 0,3 мг/л; Br^- – около 0,05 мг/л. В составе главных катионов чаще преобладает Ca с колебанием показателя от 10,14 до 21,4 мг/л. Концентрация Na колеблется от 2,88 до 4,09 мг/л; калия – (1,48–1,55) мг/л; магния – (2,06–3,51) мг/л.

В воде из ручья значительно меньше сульфат-иона, а также калия и магния. Концентрация натрия сопоставима с таковой в рудничной воде.

По содержанию большинства микроэлементов (табл. 3) воды «рудничного озера» отличаются необычайно высокими (на уровне десятых и целых мг/л) концентрациями Al (7–17 мг/л), Zn (6,5–12,1 мг/л), Fe (1,5–2,4 мг/л), Mn (0,5–1,0 мг/л), Cu (0,6–0,7 мг/л), Pb (0,2–0,4 мг/л) и Sr (0,09–0,2 мг/л).

Весьма высоки также концентрации Li (17,5–36,4 мкг/л), B (30,2–36,3 мкг/л), Co (10,5–20,6), Ni (19,3–36,2), As (0,19–7,40), Cd (45,9–84,7), Ba (17,9–28,7), а также всей группы редкоземельных элементов (РЗЭ). Суммарная концентрация растворенных форм РЗЭ изменяется (с учетом Sc и Y) от 38,24 до 74,08 мкг/л. Если рассматривать кислые воды техногенных объектов

мира, то там средние суммарные концентрации РЗЭ варьируются около 150 мкг/л [11] и для техногенных речных вод – от 25 до 3231 мкг/л [12]. Если сравнивать полученные концентрации с некоторыми техногенными объектами Дальнего Востока, то они являются повышенными [13, 14], но относительно шламо-

вых вод хвостохранилищ предприятий по переработке сульфидных руд Кавалеровского и Дальнегорского районов (770 и 1139 мкг/л соответственно) концентрация РЗЭ является умеренной [15]. При этом во всех пробах отмечается преобладание легких лантаноидов над тяжелыми (суммы LREE 88 и 89 %).

Таблица 2. Содержание макроэлементов в пробах воды из «рудничного озера» и воды р. Уссури (мг/л)

Table 2. Content of macroelements in water samples from the «mine lake» and the water of the Ussuri (mg/l)

Проба Sample	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Br ⁻	Si
U-1	3,45	2,88	1,48	10,14	2,06	0,40	3,5	137	1,11	0,50	0,18	0,30	0,05	14,62
U-1.2	3,25	4,09	1,55	21,4	3,51	0,44	3,0	242	0,89	<0,5	<0,1	<0,3	<0,05	13,12
U-2	6,24	2,06	0,59	4,23	0,93	<0,1	13,9	5,16	0,88	<0,5	2,05	<0,3	<0,05	5,52

Примечание. U-1 – из «рудничного озера» в октябре 2019 г.; U-1.2 – из «рудничного озера» в сентябре 2021 г.; U-2 – из р. Уссури в истоках (сентябрь, 2021).

Note. U-1 – from the «mine lake» in October 2019; U-1.2 – from the «mine lake» in September 2021; U-2 – from the Ussuri river in its origins (September, 2021).

Если учесть, что ПДК в поверхностных водных объектах составляет суммарно по Al – 0,2; по Fe – 0,3 по Cu – 1,0 по Cd – 0,001 и по Pb – 0,01, Be 0,0002 мг/л, получается, что в пробах воды из «рудничного озера» повышены содержания относительно ПДК для Al в 35–88 раз; по Mn и Fe до 10 раз; по Cd от 40 до 80 раз и по Pb в 24–37 раза, Be в 4–7 раз [16]. Таким образом, рудничная вода является токсичной для животных и человека по ряду элементов, относящихся к I классу опасности.

Полученные в процессе исследований данные по содержанию РЗЭ в рудничных водах (38,24–74,08 мкг/л (с учетом Sc и Y)) в десятки раз превышают концентрации в воде из р. Уссури в её истоках (1,20 мкг/л). В настоящее время в Российской Федерации для природных (питьевых) вод установлены только предельно допустимые концентрации для Sm в виде SmCl₃ – 24 мкг/л по санитарно-токсикологическим показателям, и для оксида европия Eu₂O₃ – 300 мкг/л по органолептическим показателям, по другим РЗЭ ПДК не установлены.

Таблица 3. Содержание микроэлементов в пробах воды «рудничного озера» и воды р. Уссури (мкг/л)

Table 3. Content of microelements in the water samples of the «mine lake» and the water of the Ussuri (μg/l)

Элемент/Element	U-1	U-1.2	U-2	Элемент/Element	U-1	U-1.2	U-2
Li	17,50	36,39	0,4483	Cs	0,1151	0,1244	0,0088
Be	0,7921	1,433	0,0131	Ba	17,91	28,67	4,670
B	36,34	30,22	≤ 30	Hf	0,0050	0,0119	0,0141
Al	7 548	17 642	82,74	Ta	0,0006	0,0014	0,0015
P	1,200	11,28	9,464	W	0,0022	0,0047	0,0097
S*	24 630	35 962	857,0	Tl	0,1367	0,1462	0,0023
Sc	0,1461	0,4232	0,1097	Pb	239,2	372,0	4,106
V	0,0068	0,0130	0,1671	Bi	0,0022	0,0046	0,0027
Cr	0,4518	3,313	1,163	Th	0,0266	0,0910	0,0627
Mn	538,2	996,5	1,996	U	0,1508	0,2533	0,0169
Fe	2 372	1 576	55,34	La	5,916	11,87	0,1658
Co	10,33	20,60	0,0404	Ce	14,61	27,27	0,1196
Ni	19,30	36,21	0,4150	Pr	1,406	2,770	0,0524
Cu	595,7	698,0	1,555	Nd	5,399	10,60	0,2367
Zn	6 523	12 123	11,29	Sm	1,052	2,070	0,0584
Ga	0,0701	0,1614	0,0346	Eu	0,2539	0,4915	0,0128
Ge	0,0551	0,4908	0,0135	Gd	1,359	2,610	0,0578
As	1,336	6,433	0,934	Tb	0,2065	0,3891	0,0084
Se	0,4298	1,179	0,0585	Dy	1,099	2,069	0,0464
Rb	5,008	6,435	0,5225	Ho	0,2014	0,3706	0,0094
Sr	88,26	184,5	44,34	Er	0,5026	0,9434	0,0271
Y	5,672	11,43	0,2592	Tm	0,0591	0,1093	0,0034
Zr	0,0489	0,1713	0,3770	Yb	0,3216	0,5908	0,0237
Nb	0,0025	0,0011	0,0103	Lu	0,0401	0,0746	0,0036
Mo	0,0077	0,5960	0,2747	Σ REE	32,42	62,23	0,8260
Ag	0,0893	0,2798	0,0132	LREE	28,63	55,08	0,6458
Cd	45,93	84,68	0,0667	HREE	3,79	7,16	0,1797
Sn	0,0324	0,0237	0,0215	LREE, %	88	89	78
Sb	0,0170	0,0339	0,2220	HREE, %	12	11	22
Te	0,0048	0,0017	0,0033	Ce/Ce*	1,03	1,10	0,27

Примечание. Σ REE – сумма РЗЭ (без Sc и Y); LREE – группа легких РЗЭ; HREE – группа тяжелых РЗЭ; Ce/Ce* = 2Ce*/(La* + Pr*).

Note. Σ REE – REE sum (excluding Sc and Y); LREE, group of light REEs; HREE – heavy REE group; Ce/Ce* = 2Ce*/(La* + Pr*).

Из табл. 3 мы видим, что концентрации отдельных РЗЭ значительно увеличены относительно фоновых концентраций в р. Уссури. Причем в результатах анализов воды «рудничного озера» концентрации многих элементов в пробе U-1.2, отобранной осенью 2021 г., увеличились в два раза по сравнению с 2019 г. По всей видимости, затопление и размыв старого хвостохранилища, случившиеся в результате тайфуна 2020 г., сильно повлияли на увеличение концентраций загрязняющих веществ.

На диаграмме (рис. 3, А) показаны профили распределения концентраций NASC-нормированных РЗЭ в водных пробах из рудничного озера и р. Уссури.

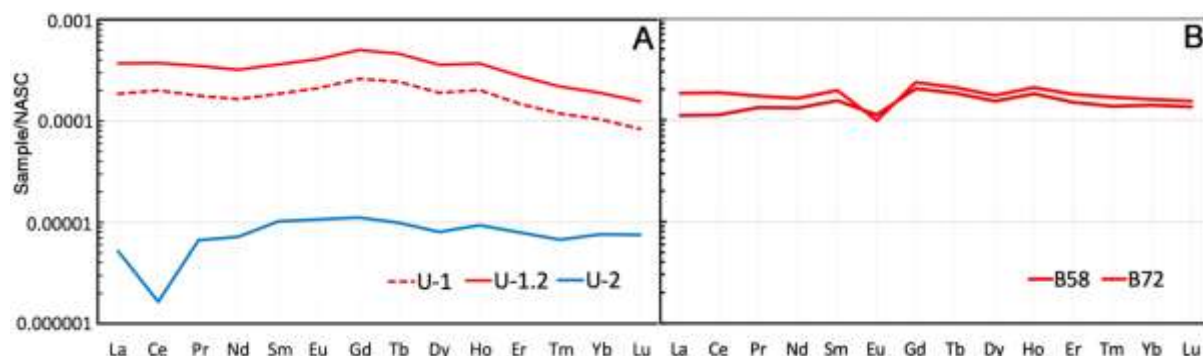


Рис. 3. Профили концентраций NASC-нормированных РЗЭ по [17]: А) в пробах воды «рудничного озера» (U-1; U-1.2) и р. Уссури (U-2); В) в пробах воды (B58 и B72 по [5]) из посещаемых копытными безнатриевых минеральных источников в бассейне руч. Угольный (приток р. Милоградовка)

Fig. 3. Concentration profiles of NASC-normalized REE [17]: А) in water samples of the «mine lake» (U-1; U-1.2) and the river Ussuri (U-2); В) in water samples (B58 and B72 according to [5]) from sodium-free mineral springs visited by ungulates in the basin of the brook Ugolniy (tributary of the Milogradovka river)

Геохимия

В табл. 4 приведен состав главных элементов в пробе донных отложений. Как видно, он характеризуется низкими концентрациями Mg, Ca и Na. Особое

внимание стоит обратить на содержание Fe и Mn, оксиды и гидроксиды которых могут являться концентраторами РЗЭ как в воде, так и в донных отложениях [18, 19].

Таблица 4. Состав главных элементов в пробе донных отложений «рудничного озера» (вес. %)

Table 4. Composition of the main elements in the bottom sediments sample of the «mine lake» (wt. %)

Проба/Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общ.	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	ППП	Σ
U1- silt	67,70	0,29	10,01	12,06	0,02	0,74	0,31	0,38	1,65	0,19	0,88	5,33	99,55

В составе микроэлементов в пробе донных осадков (табл. 5) выявлена высокая концентрация Cu, Zn, As, Ag, Sn и Pb, что вполне закономерно для отходов обогатительной фабрики полиметаллических руд.

Сумма РЗЭ в донных отложениях составляет 78,17 г/т, что для горных пород является невысоким показателем. Так, к примеру, в песчаных отложениях мезозойского возраста на побережье Суэцкого залива (Египет) суммарные концентрации РЗЭ доходят до 158 г/т [20], а в песчанике мезопротерозойского возраста каймурской группы в центральной Индии сумма РЗЭ колеблется от 20 до 1200 г/т [21].

Сопоставление диаграмм концентраций РЗЭ в донных отложениях (рис. 4) и в воде «рудничного озера» (рис. 3, А) указывает на резкое отличие сравниваемых профилей. Этот факт свидетельствует о том, что показатели РЗЭ в «рудничной воде» не связаны напрямую с концентрациями этих элементов в донных отложениях, а связаны с физико-химическими

процессами формирования сульфатных вод в зоне гипергенеза сульфидных руд [22].



Рис. 4. Профиль концентраций NASC-нормированных РЗЭ по [17] в пробе донных отложений «рудничного озера»

Fig. 4. Profile of NASC-normalized REE concentration [17] in the bottom sediments samples of the «mine lake»

Таблица 5. Состав микроэлементов в пробе донных отложений «рудничного озера» (г/т)

Table 5. Composition of microelements in the bottom sediments sample of the «mine lake» (g/t)

Элемент Element	U1- silt	Элемент Element	U1- silt
Li	34,64	Ge	1,73
Be	0,93	As	791,9
Sc	8,94	Se	6,07
V	83,73	Rb	101,0
Cr	46,29	Sr	64,18
Co	1,32	Y	6,65
Ni	5,94	Zr	32,10
Cu	353,1	Nb	2,77
Zn	557,0	Mo	2,23
Ga	16,87	Ag	12,87
Cd	4,13	Eu	0,55
Sn	151,5	Gd	2,23
Sb	23,05	Tb	0,35
Cs	6,38	Dy	1,46
Ba	220,6	Ho	0,31
La	15,44	Er	0,75
Ce	34,52	Tm	0,08
Pr	4,45	Yb	0,70
Nd	14,31	Lu	0,10
Sm	2,92	Hf	0,84
Ta	0,21	Pb	1634
W	2,26	Th	5,73
Tl	1,88	U	0,89

Стоит отметить, что в схожих по геологическому строению районах отмечаются концентрации РЗЭ в воде кратно ниже полученных в случае, когда профили РЗЭ в воде и донных отложениях сопоставимы [23], но выше в случаях, когда эти профили различаются, как в данном исследовании [18].

Обсуждение

В результате проделанной работы удалось выявить, что в верховьях р. Уссури на территории полигона отходов давно не действующей обогатительной фабрики олово-полиметаллических руд имеется озеро с рудничной водой, которое активно посещают дикие копытные с целью потребления минерализованной воды. Животные приходят к озеру относительно равномерно в течение года, за исключением периода с середины ноября до середины апреля, когда озерная вода покрыта толстым льдом.

В химическом составе рудничной воды определен набор элементов, среди которых в высоких концентрациях выявлены микроэлементы как обладающие высокой токсичностью (кадмий и свинец), превышающие ПДК для питьевой воды от 20 до 80 раз, так и относящиеся к эссенциальным. В их числе: Fe, Cu, Zn, Co, Cr, Mo, Ni, Se, Mn и Li. Весьма высока также концентрация РЗЭ, особенно легкой подгруппы.

Исследования последних лет показали, что в техногенных водах областей развития сульфидных руд, характеризующихся сернокислой средой, выявлены высокие концентрации редких, рассеянных и редкоземельных элементов, существование которых невозможно вне сферы долговременного активного техногенеза [24]. Одно из первых исследований РЗЭ в техногенных водах в зарубежной литературе было посвящено аномальному содержанию РЗЭ, обнаружен-

ному в поверхностных водах района добычи Cu-Pb-Zn-Fe-содержащих руд в Южной Тоскане (область в Центральной Италии). По данным G. Protano [11], рудничные воды, дренирующие рудные отвалы, характеризуются весьма высоким содержанием редкоземельных элементов (до 928 мкг/л). Выявлено, что источник РЗЭ совпадает с местом скопления отходов обогащения, самые старые из которых состоят главным образом из веществ богатых железом. При этом содержание и распределение РЗЭ в водах реки Нони напрямую зависит от pH-баланса, который контролирует миграцию РЗЭ и процессы взаимодействия в системе «вода-порода». Зависимость концентрации РЗЭ от pH-баланса прослеживается и для реки с одной из самых высоких антропогенных нагрузок в мире – Чжуцзян (Китай) [25]. Проведенные исследования на золото-полиметаллическом месторождении Березитовое (Амурская область) показали, что в сульфатных водных средах РЗЭ в растворенных формах имеют высокую миграционную способность [22]. Аналогичные закономерности выявлены в техногенных водах вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья [13].

Что касается макроэлементов, то таковые в составе рудничной воды в значимых количествах не выявлены. Факт близости к «рудничному озеру» (на расстоянии 2 и 5 км) двух искусственных солонцов с натриевыми солями, как и факт низкой концентрации натрия и других макроэлементов в рудничной воде, указывает на то, что животные потребляют такую воду ради каких-то микроэлементов, причем делают это несмотря на присутствие токсичных элементов в высоких концентрациях.

В ранее обследованном нами соседнем речном бассейне руч. Угольный (приток р. Милоградовки), находящемся на расстоянии около 10 км, где в массовом виде проявляется геофагия среди растительноядных животных, была выявлена аномально высокая концентрация РЗЭ практически во всех ландшафтных компонентах, в том числе в горных породах (туфогенно-осадочные отложения раннепалеогенового возраста), в поверхностных и грунтовых водах, в растительности, а также в тканях животных (вплоть до головного и спинного мозга). Эта аномалия РЗЭ связана с развитием на данной территории специфического вулканизма [26], с которым ассоциируются месторождения и рудопроявления с повышенными содержаниями РЗЭ. Среди них месторождение Союзное с Au-Ag-кварц-адуляровыми жилами, обнаруженное в начале 1970-х гг., стратиформное Au-Ag проявление в туфогенно-осадочных породах; Sn-порфировое проявление в экструзии турмалинизированных риолитов, а также металлоносные угольные пласты, обогащенные Au, Ge и редкоземельными элементами [27].

Нами установлено также, что потребляемые копытными глинистые породы на многочисленных в этом районе солонцах-кудурах действуют на организм животных как сорбенты, выводящие из организма избыток РЗЭ, особенно тяжелой подгруппы [5]. Встречаются там солонцы-кудуры и на основе минерализованных источников с низким содержанием

натрия и аномально высокой концентрацией РЗЭ с преобладанием элементов легкой подгруппы, воду из которых также активно потребляют животные. При этом концентрация РЗЭ в воде таких источников и соотношение в ней элементов легкой и тяжелой подгрупп сопоставима с показателями в рудничной воде в верховьях р. Уссури. Из этого факта мы делаем вывод, что вполне вероятными микроэлементами, которые ищут животные в воде «рудничного озера», могут быть РЗЭ легкой подгруппы. После анализа обширного материала по геохимии поедаемых животными горных пород в различных регионах мира (данные собственные и других исследователей), а также уже появившихся данных о влиянии РЗЭ в организме на иммунную и гормональную сферы, что наиболее полно отражено в обзоре более 800 публикаций по данной теме К. Redling [28], мы пришли к выводу о том, что главная причина стремления животных к геофагии и потреблению минерализованных вод связана с нарушениями в диете соотношения и концентрации РЗЭ. Суть нашей РЗЭ-гипотезы [5, 29] заключается в том, что некоторые элементы из группы легких лантаноидов, входящие в состав нервных тканей, всех желез и гормонов в организме могут замещаться тяжелыми аналогами, которые, в отличие от легких, не способны выполнять необходимые организму функции. В результате работа важнейшей системы жизнеобеспечения в организме (нейроиммунноэндокринная система) может нарушаться. В таких случаях, находясь в состоянии гормонального стресса, животные начинают искать вещества, способные быть либо источником недостающих РЗЭ легкой подгруппы (такowymi могут быть минерализованные воды), либо – эффективными сорбентами РЗЭ тяжелой

подгруппы (различные глины, цеолиты и другие минеральные и органо-минеральные вещества).

Выводы

В результате проделанной работы удалось выяснить, что озеро с рудничной водой в верховьях р. Уссури на территории полигона отходов давно не действующей обогатительной фабрики олово-полиметаллических руд активно посещают дикие копытные с целью потребления минерализованной воды, причем животные приходят к озеру относительно равномерно в течение года, за исключением периода с середины ноября до середины апреля, когда озерная вода покрыта толстым льдом.

В химическом составе рудничной воды определен широкий набор химических элементов, среди которых в высоких концентрациях выявлены микроэлементы как обладающие высокой токсичностью (кадмий и свинец), превышающие ПДК для питьевой воды от 20 до 80 раз, так и относящиеся к эссенциальным, в числе которых железо, марганец, медь, цинк, кобальт, хром, никель, селен, литий, концентрация которых либо не превышает ПДК, либо превышает незначительно. Весьма высока также в рудничной воде концентрация РЗЭ, особенно легкой подгруппы.

В результате анализа химического состава источников минерализованной воды, которые активно посещают дикие копытные на сопредельной территории, предложена версия о том, что причиной потребления рудничной воды животными является высокая концентрация в ней РЗЭ легкой подгруппы.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РНФ № 20-67-47005 и 20-64-47021.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sampling problems and interpretation of chemical analysis of mineral springs used by wildlife / D. Fraser, E. Reardon, F. Dieken, B. Loescher // The Journal of Wildlife Management. – 1980. – № 7. – P. 623–631.
2. Time-study of moose (Alces alces L., 1758) geophagia activity in the Central Yakutia / V.V. Stepanova, A.V. Argunov, R.A. Kirillin, I.M. Okhlopov // Russian Journal of Theriology. – 2017. – V. 16 (2). – P. 185–190. URL: http://kmljournals.com/upload/PDF/RJT/16/ther16_2_185_190_Stepanova_et_al_for_inet.pdf (дата обращения 15.01.2023).
3. Frequency and timing of use of mineral licks by forest ungulates in Southwest Alberta / M.J. Mike, V. Anderson, R. Anderson, D. Manzer // Alberta Conservation Association (ACA). 2016. URL: <https://www.researchgate.net/publication/330970181> (дата обращения 15.01.2023).
4. The use of salt licks by birds in Peninsular Malaysia / N.B. Razali, M.S. Mansor, N.A. Ismail et al. // Global Ecology and Conservation. – 2022. – V. 38. – e02210. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2022.e02210> (дата обращения 15.01.2023).
5. Landscape REE anomalies and the cause of geophagy in wild animals at kudurs (mineral salt licks) in the Sikhote-Alin (Primorsky Krai, Russia) / A.M. Panichev, N.V. Baranovskaya, I.V. Seryodkin et al. // Environmental Geochemistry and Health. – 2021. – V. 44. – № 3. – P. 1137–1160.
6. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:1000000 (третье поколение). Серия Дальневосточная. Лист L-(52)-53; K-52,53 / Авт. В.И. Рыбалко и др.; ред. С.В. Коваленко. – СПб: Изд-во Картфабрики ВСЕГЕИ, 2011.
7. ГОСТ 17.1.5.01-80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 7 с.
8. ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб. – М.: Стандартинформ, 2019. – 32 с.
9. Национальный стандарт РФ ГОСТ Р 59024-2020 «Вода. Общие требования к отбору проб» (утв. и введен в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10 сентября 2020 г. N 640-ст) (с изменениями и дополнениями). – М.: Российский институт стандартизации, 2022. – 32 с.
10. Zett T., Stratford K.J., Weise F.J. Inter-observer variance and agreement of wildlife information extracted from camera trap images // Biodiversity and Conservation. – 2022. – V. 31. – № 12. – P. 3019–3037.
11. Protano G., Riccobono F. High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu-Pb-Zn mining area // Environmental Pollution. – 2002. – V. 117. – P. 499–514.
12. Bau M., Kulaksiz S. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities // Applied Geochemistry. – 2011. – V. 26. – Iss. 11. – P. 1877–1885.
13. Чель Л.П. Особенности распределения и фракционирования РЗЭ в техногенных водах Вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 12. – С. 983–988.
14. Распределение 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. Харитонов, М.Г. Блохин, И.А. Александров // Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Евразии: Материалы Всероссийской конференции с международным участием с элементами научной

- школы. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2015. – С. 231–235.
15. Зверева В.П., Фролов К.Р., Лысенко А.И. Редкоземельные элементы в техногенных и речных водах Кавалеровского и Дальнегорского района Дальнего Востока // Экологическая химия. – 2021. – Т. 30. – № 1. – С. 39–50.
16. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» от 28.01.2021 № 2. URL: <https://fsyps.gov.ru/sites/default/files/npa-files/2021/01/28/sanpin1.2.3685-21.pdf> (дата обращения 15.01.2023).
17. The «North American shale composite»; its compilation, major and trace element characteristics / L.P. Gromet, R.F. Dymek, L.A. Haskin, R.L. Korotev // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1984. – V. 48. – № 12. – P. 2469–2482.
18. Geochemical behavior of REE in stream water and sediments in the gold-bearing Lom Basin, Cameroon: implications for provenance and depositional environment / M.E. Mimba, W.M. Jude, S.C.N. Fils, N. Numanami, M.T. Nforba, T. Ohba, F.T. Aka, C.E. Suh // *Aquatic Geochemistry*. – 2020. – V. 26. – № 1. – P. 53–70.
19. Variations in rare earth elements with environmental factors in lake surface sediments from 17 lakes in western China / D. Du, L. Chen, Y. Bai, H. Hu // *Journal of Mountain Science*. – 2021. – V. 18. – № 7. – P. 1811–1822.
20. Provenance of Mesozoic sandstones from the northwestern Gulf of Suez, Egypt: new evidence from petrography and whole-rock geochemistry / E.S. Sallam, E. Garzanti, X. Li, D.A. Ruban // *Arabian Journal of Geosciences*. – 2022. – V. 15. – № 10. – P. 1–29.
21. Sen S., Mishra M. Implications of heavy mineral assemblage to sediment recycling, rare earth element budget and provenance of Kaimur sandstones, Vindhyan Supergroup, Son Valley // *Journal of Earth System Science*. – 2023. – V. 132. – № 1. – P. 1–20.
22. Вах Е.А., Вах А.С., Харитонова Н.А. Содержание редкоземельных элементов в водах зоны гипергенеза сульфидных руд Березитового месторождения (Верхнее Приамурье) // *Тихоокеанская геология*. – 2013. – Т. 32. – № 1. – С. 105–115.
23. Rare earth elements in surface waters and sediments of the M'goua watershed, south western Cameroon / J. Ndjama, G. Mafany, R.G.N. Ndong, B.E. Belmond, A.Z.E. Bessa // *Arabian Journal of Geosciences*. – 2022. – V. 15. – № 10. – P. 1–13.
24. Табаксблат Л.С. Состав техногенных дренажных вод рудных месторождений // *Изв. ВУЗов. Геология и разведка*. – 2004. – № 4. – С. 43–48.
25. Han G., Yang K., Zeng J. Spatio-temporal distribution and environmental behavior of dissolved Rare Earth Elements (REE) in the Zhujiang River, Southwest China // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2022. – V. 108. – № 3. – P. 555–562.
26. Середин В.В., Чекрызов И.Ю., Попов В.К. Редкометалльные туфы кайнозойских угленосных впадин Приморья, сформированных в обстановке скольжения литосферных плит // Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит: Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием. – Владивосток, 20–22 сентября 2011. – Владивосток: ДВГИ, 2011. – С. 375–377.
27. Середин В.В., Чекрызов И.Ю. Рудоносность Ванчинского грабена (Приморье) // *Геология рудных месторождений*. – 2011. – Т. 53. – № 3. – С. 230–249.
28. Redling K. Rare Earth Elements in agriculture with emphasis on animal husbandry. Dr. Diss. – München, 2006. – 360 p. URL: <https://edoc.ub.uni-muenchen.de/5936> (дата обращения 15.01.2023).
29. Паничев А.М., Барановская Н.В. Причины геофагии и редкоземельные элементы // *Природа*. – 2021. – № 11 (1275). – С. 23–34.

Поступила: 02.02.2023 г.

Прошла рецензирование: 02.03.2023 г.

Информация об авторах

Паничев А.М., доктор биологических наук, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории экологии и охраны животных, Тихоокеанский институт географии ДВО РАН.

Барановская Н.В., доктор биологических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

Арамиилев В.В., кандидат географических наук, директор, Объединенная дирекция Лазовского заповедника и национального парка «Зов тигра».

Чекрызов И.Ю., научный сотрудник лаборатории геохимии, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН.

Вах Е.А., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории геохимии, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН.

Ветошкина А.В., младший научный сотрудник лаборатории геохимии, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН.

Луценко Т.Н., кандидат географических наук, научный сотрудник лаборатории геохимии, Тихоокеанский институт географии ДВО РАН.

Стрепетов Д.А., аспирант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

UDC 550.47:599.7

CONSUMPTION OF MINE WATER BY WILD UNGULATES IN THE SOURCES OF THE USSURI RIVER, ON THE TERRITORY OF THE NATIONAL PARK «CALL OF THE TIGER»

Alexander M. Panichev¹,
sikhote@mail.ru

Natalia V. Baranovskaya²,
nata@tpu.ru

Vladimir V. Aramilev³,
aramilev@yandex.ru

Igor Yu. Chekryzhov⁴,
chekr2004@mail.ru

Elena A. Vakh⁴,
adasea@mail.ru

Alena V. Vetoshkina⁴,
vetoshkina.alena@mail.ru

Tatyana N. Lutsenko¹,
lutsenko53@bk.ru

Dmitry A. Strepetov²,
das57@tpu.ru

¹ Pacific Institute of Geography FEB RAS,
7, Radio street, Vladivostok, 690041, Russia.

² National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

³ Joint Directorate of the Lazovsky Reserve and National Park «Call of the Tiger»,
56, Tsentralnaya street, Lazo, 692980, Russia.

⁴ Far East Geological Institute FEB RAS,
159, 100 let Vladivostoku avenue, Vladivostok, 690022, Russia.

The relevance of the study is determined by the need to clarify the reason for the use of mineralized water by wild animals, which is typical for many areas of the world. The new knowledge is closely related to the geophagy problem, the solution of which opens a wide prospect of fundamental research in the fields of landscape biogeochemistry, ecology and medicine.

Purpose: to study chemical composition of the mineralized mine water in the lake located on the territory of the out-of-operation tin-polymetallic ores concentrator dump in the upper Ussuri river which is being consumed actively by wild ungulates; to reveal number of animal visitors to the lake during an annual cycle; to reveal the reason of mine water consumption.

Objects: ungulates visiting the lake with mine water; lake water and bottom sediments.

Methods: estimation of visitation of the mine lake by animals by means of photographic traps; chemical composition determination: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (Agilent 7700x spectrometer, Agilent Techn., USA); atomic emission spectrometry (spectrometer iCAP 7600 Duo); ion chromatography (LC-20 ion-liquid chromatograph, Shimadzu, Japan).

Results. It was revealed that animals come to the lake uniformly throughout the year, except for the winter period, when the water is covered by a thick layer of ice. In high concentrations trace elements were found, including both elements with high toxicity (Cd and Pb) exceeding MAC for drinking water from 20 to 80 times and essential elements such as Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Cr, Ni, Se, Li, which concentration either does not exceed MPC or exceeds it insignificantly. The concentration of REE, especially of the light subgroup, is also very high. The reason for mine water consumption by animals, most likely, is the high concentration of rare-earth elements of the light subgroup in it.

Key words:

ungulates, mine waters, bottom sediments, rare earth elements, Sikhote-Alin.

This research was supported by the Russian Science Foundation grants no. 20-67-47005 and 20-64-47021.

REFERENCES

- Fraser D., Reardon E., Dieken F., Loescher B. Sampling Problems and Interpretation of Chemical Analysis of Mineral Springs Used by Wildlife. *The Journal of Wildlife Management*, 1980, no. 7, pp. 623–631.
- Stepanova V.V., Argunov A.V., Kirillin R.A., Okhlopov I.M. Time-study of moose (*Alces alces* L., 1758) geophagia activity in the Central Yakutia. *Russian Journal of Theriology*, 2017, vol. 16 (2), pp. 185–190. Available at: http://kmkjournals.com/upload/PDF/RJT/16/ther16_2_185_190_Stepanova_et_al_for_Inet.pdf (accessed 15 January 2023).
- Mike M.J., Anderson V., Anderson R., Manzer D. Frequency and timing of use of mineral licks by forest ungulates in Southwest Alberta. *Alberta Conservation Association (ACA)*, 2016. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/330970181> (accessed 15 January 2023).
- Razali N.B., Mansor M.S., Ismail N.A. The use of salt licks by birds in Peninsular Malaysia. *Global Ecology and Conservation*, 2022, vol. 38, e02210 Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2022.e02210> (accessed 15 January 2023).
- Panichev A.M., Baranovskaya N.V., Seryodkin I.V., Chekryzhov I.Yu., Vakh E.A., Soktoev B.R., Belyanovskaya A.I., Makarevich R.A., Lutsenko T.N., Popov N.Yu., Ruslan A.V., Ostapenko D.S., Vetoshkina A.V., Aramilev V.V., Kholodov A.S., Golokhvast K.S. Landscape REE anomalies and the cause of geophagy in wild animals at kudurs (mineral salt licks) in the Sikhote-Alin (Primorsky Krai, Russia). *Environmental Geochemistry and Health*, 2021, vol. 44, no. 3, pp. 1137–1160.
- Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiyskoy Federatsii masshtaba 1:1000000 (tret'ye pokolenie). *Seriya Dalnevostochnaya. List L-(52)-53; K-52,53* [State geological map of the Russian Federation, scale 1:1,000,000 (third generation). Far Eastern series. Sheet L-(52)-53; K-52.53.] Eds. V.I. Rybalko, S.V. Kovalenko. St. Petersburg, VSEGEI Mapping Factory Publ. House, 2011.
- GOST 17.1.5.01-80 *Okhrana prirody. Gidrosfera. Obshchie trebovaniya k otboru prob donnykh otlozheniy vodnykh ob'ektov dlya*

- analiza na zagryaznennost [SS 17.1.5.01-80 Nature protection. Hydrosphere. General requirements for sampling of bottom sediments of water bodies for pollution analysis]. Moscow, IPK Standards Publ. House, 2002. 7 p.
8. GOST 31861-2012 *Voda. Obshchie trebovaniya k otboru prob* [SS 31861-2012 Water. General requirements for sampling.] Moscow, Standartinform Publ., 2019. 32 p.
 9. *Natsionalny standart RF GOST R 59024-2020 «Voda. Obshchie trebovaniya k otboru prob»* (utv. i vveden v deystviye prikazom Federalnogo agentstva po tekhnicheskomu regulirovaniyu i metrologii ot 10 sentyabrya 2020 g. N 640-st) (s izmeneniyami i dopolneniyami) [National standard of the Russian Federation SS R 59024-2020 «Water. General requirements for sampling» (approved and put into effect by order of the Federal Agency for Technical Regulation and Metrology dated September 10, 2020 N 640-st) (with amendments and additions)]. Moscow, Russian Institute of Standardization Publ., 2022. 32 p.
 10. Zett T., Stratford K. J., Weise F. J. Inter-observer variance and agreement of wildlife information extracted from camera trap images. *Biodiversity and Conservation*, 2022, vol. 31, no. 12, pp. 3019–3037.
 11. Protano G., Riccobono F. High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu-Pb-Zn mining area. *Environmental Pollution*, 2002, vol. 117, pp. 499–514.
 12. Bau M., Kulaksiz S. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. *Applied Geochemistry*, 2011. vol. 26, Iss. 11, pp. 1877–1885.
 13. Chechel L.P. Peculiarities of REE distribution and fractionation in technogenic waters of Tungsten deposits in Eastern Transbaikalia. *International Journal of Applied and Fundamental Research*, 2016, no. 12, pp. 983–988. In Rus.
 14. Chudaev O.V., Chelnokov G.A., Bragin I.V., Kharitonova N.A., Blokhin M.G., Aleksandrov I.A. Raspredelenie redkozemelnykh elementov v rekakh Vostochnogo i Yuzhnogo Sikhote-Alinya v usloviyakh prirodnikh i antropogennykh anomalii [Distribution of rare earth elements in the rivers of the Eastern and Southern Sikhote-Alin under conditions of natural and anthropogenic anomalies.] *Sovremennye problemy gidrogeologii, inzhenernoy geologii i gidrogeokologii Evrazii. Materialy Vserossiyskoy konferentsii s uchastiem nauchnykh shkol* [Modern problems of hydrogeology, engineering geology and hydrogeoecology of Eurasia. Proc. All-Russian conference with participation of a scientific schools]. Tomsk, 2015. pp. 231–235.
 15. Zvereva V. P., Frolov K. R., Lysenko A. I. Rare earth elements in technogenic and river waters of Kavalersky and Dalnegorsky districts of the Far East. *Ecological Chemistry*, 2021, vol. 30, no. 1, pp. 39–50. In Rus.
 16. SanPiN 1.2.3685-21 «Gigienicheskie normativy i trebovaniya k trebovaniyam bezopasnosti i (ili) bezvrednosti dlya cheloveka sredy obitaniya» ot 28.01.2021 № 2 [SanPiN 1.2.3685-21 «Hygienic standards and requirements to ensure safety and (or) harmlessness for humans of environmental factors» of January 28, 2021 № 2]. Available at: <https://fsvps.gov.ru/sites/default/files/npa-files/2021/01/28/sanpin1.2.3685-21.pdf> (accessed 15 January 2023).
 17. Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. The «North American shale composite»; its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, vol. 48, no. 12, pp. 2469–2482.
 18. Mimba M.E., Jude W.M., Fils S.C.N., Numanami N., Nforba M.T., Ohba T., Aka F.T., Suh C.E. Geochemical behavior of REE in stream water and sediments in the gold-bearing Lom Basin, Cameroon: implications for provenance and depositional environment. *Aquatic Geochemistry*, 2020, vol. 26, no. 1, pp. 53–70.
 19. Du D., Chen L., Bai Y., Hu H. Variations in rare earth elements with environmental factors in lake surface sediments from 17 lakes in western China. *Journal of Mountain Science*, 2021, vol. 18, no. 7, pp. 1811–1822.
 20. Sallam E.S., Garzanti E., Li X., Ruban D.A. Provenance of Mesozoic sandstones from the northwestern Gulf of Suez, Egypt: new evidence from petrography and whole-rock geochemistry. *Arabian Journal of Geosciences*, 2022, vol. 15, no. 10, pp. 1–29.
 21. Sen S., Mishra M. Implications of heavy mineral assemblage to sediment recycling, rare earth element budget and provenance of Kaimur sandstones, Vindhyan Supergroup, Son Valley. *Journal of Earth System Science*, 2023, vol. 132, no. 1, pp. 1–20.
 22. Vakh E.A., Vakh A.S., Kharitonova N.A. The content of rare earth elements in the waters of the hypergenesis zone of sulfide ores of the Berezitovoe deposit (Upper Amur region). *Pacific Geology*, 2013, vol. 32, no. 1, pp. 105–115. In Rus.
 23. Ndjama J., Mafany G., Ndong R.G.N., Belmond B.E., Bessa A.Z.E. Rare earth elements in surface waters and sediments of the Mgoua watershed, south western Cameroon. *Arabian Journal of Geosciences*, 2022, vol. 15, no. 10, pp. 1–13.
 24. Tabaksblat L.S. Composition of technogenic drainage waters of ore deposits. *Bulletin of higher education institutions. Geology and exploration*, 2004, no. 4, pp. 43–48. In Rus.
 25. Han G., Yang K., Zeng J. Spatio-temporal distribution and environmental behavior of dissolved Rare Earth Elements (REE) in the Zhujiang River, Southwest China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2022, vol. 108, no. 3, pp. 555–562.
 26. Seredin V.V., Chekryzhov I.Yu., Popov V.K. Redkometalnye tuffy kaynozoysskikh uglenosnykh vpadin Primorya, sformirovannykh v obstanovke skolzheniya litosfernykh plit [Rare-metal tuffs of the Cenozoic coal-bearing basins of Primorye, formed in the setting of sliding lithospheric plates.] *Geologicheskie protsessy v obstanovkakh subduksii, kollizii i skolzheniya litosfernykh plit. Materialy Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Proc. Far East Geological Institute of all-Russian scientific conference with international participation. Geological processes in the setting of subduction, collision and sliding of lithospheric plates]. Vladivostok, 2011. pp. 375–377.
 27. Seredin V.V., Chekryzhov I.Yu. Ore potential of the Vanchinsky graben (Primorye). *Geology of ore deposits*, 2011, vol. 53, no. 3, pp. 230–249. In Rus.
 28. Redling K. *Rare Earth Elements in agriculture with emphasis on animal husbandry*. Dr. Thesis. München, 2006. 360 p.
 29. Panichev A.M., Baranovskaya N.V. Causes of geophagy and rare earth elements. *Priroda*, 2021, no. 11 (1275), pp. 23–34. In Rus.

Received: 2 February 2023.

Reviewed: 2 March 2023.

Information about the authors

Alexander M. Panichev, Dr. Sc., Cand. Sc., leading researcher, Pacific Institute of Geography FEB RAS.

Natalia V. Baranovskaya, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Vladimir V. Aramilev, Cand. Sc., director, Joint Directorate of the Lazovsky Reserve and National Park «Call of the Tiger».

Igor Yu. Chekryzhov, researcher, Far East Geological Institute FEB RAS.

Elena A. Vakh, senior researcher, Far East Geological Institute FEB RAS.

Alena V. Vetoshkina, junior researcher, Far East Geological Institute FEB RAS.

Tatyana N. Lutsenko, Cand. Sc., researcher, Pacific Institute of Geography FEB RAS.

Dmitry A. Strepetov, post-graduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.