

УДК 556.31
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4546
Шифр специальности ВАК: 1.6.4; 1.6.6

Распространенность редкоземельных элементов в природных водах г. Ханты-Мансийска

Т.И. Романова✉, М.Г. Коротков, Ю.В. Коржов

Югорский государственный университет, Россия, г. Ханты-Мансийск

✉tirom@inbox.ru

Аннотация. Актуальность. Новые данные по содержанию лантаноидов в системе «вода–порода» имеют значение для понимания поведения редкоземельных элементов в окружающей среде, открывают возможность использования их в качестве индикаторов геохимических процессов и антропогенного воздействия с учетом особенностей их миграции и фракционирования. **Цель.** Оценка количественного содержания и распределения редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) в поверхностных и подземных водах г. Ханты-Мансийска для выявления основных закономерностей их поведения. **Объекты.** Поверхностные и подземные воды природного парка Самаровский Чугас, а также донные отложения и продукты вторичного минералообразования. **Методы.** Общий анализ воды выполнен стандартным набором спектральных и электрохимических методов. Содержание редкоземельных элементов определялось масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой. Химический состав донных отложений и продуктов вторичного минералообразования – нейтронно-активационным анализом. **Результаты.** Показано поведение редкоземельных элементов в водной среде, донных отложениях и продуктах вторичного минералообразования. Разные подходы к нормированию редкоземельных элементов в водах и твердых осадках показали сопоставимость спектров распределения лантаноидов между собой и позволили выявить некоторые особенности характера распределения редкоземельных элементов в разных средах. В водах установлены положительные аномалии европия и гадолиния и отрицательная аномалия цезия. В донных осадках выявлены аномалии гадолиния, а в продуктах вторичного минералообразования – европия. Установлена высокая миграционная активность всего рассматриваемого ряда редкоземельных элементов в растворе, поступающих из вмещающих отложений. В ходе последующих геохимических процессов из раствора выпадают преимущественно средние лантаноиды (Sm, Eu, Gd, и Tb) в виде продуктов вторичного минералообразования.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, подземные воды, донные отложения, вторичные продукты минералообразования, корреляционная связь

Для цитирования: Романова Т.И., Коротков М.Г., Коржов Ю.В. Распространенность редкоземельных элементов в природных водах г. Ханты-Мансийска // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 20–32. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4546

UDC 556.31
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4546

Prevalence of rare earth elements in natural waters of Khanty-Mansiysk

T.I. Romanova✉, M.G. Korotkov, Y.V. Korzhov

Ugra State University, Khanty-Mansiysk, Russian Federation

✉tirom@inbox.ru

Abstract. Relevance. New data on the content of lanthanides in the water–rock system are important for understanding the behavior of rare-earth elements in the environment, open up the possibility of using them as indicators of geochemical processes and anthropogenic factor, taking into account the specialities of their migration and fractionation. **Aim.** Assessment of the quantitative content and distribution of rare-earth elements (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) in the surface and underground waters of Khanty-Mansiysk to identify the main patterns of their behavior. **Objects.** Surface and

underground waters of the natural reserve Samarovsky Chugas, as well as ground deposits and products of secondary mineral formation. **Methods.** The bulk analysis of water is performed by a standard set of spectral and electrochemical methods. The rare-earth content was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. Chemical composition of ground deposits and secondary mineral formation products – by neutron activation analysis. **Results.** The paper demonstrates rare-earth elements behavior in aqueous medium, ground deposits and products of secondary mineral formation. Different approaches to rare-earth elements rationing in waters and solid sediments showed comparability of lanthanide distribution spectra to each other and made it possible to identify some features of the rare-earth elements distribution pattern in different environments. In the waters, there are positive anomalies of europium and gadolinium and negative anomaly of cesium. Gadolinium anomalies were detected in ground deposits, and europium in secondary mineral formation products. The high migration activity of the entire considered series of rare-earth elements in the solution coming from the holding deposits was established. During following geochemical processes, mainly middle lanthanides (Sm, Eu, Gd, and Tb) fall out of the solution in the form of secondary mineral formation products.

Keywords: rare-earth elements, groundwater, ground deposits, secondary products of mineral formation, correlation relationship

For citation: Romanova T.I., Korotkov M.G., Korzhov Y.V. Prevalence of rare earth elements in natural waters of Khanty-Mansiysk. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 20–32. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4546

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) относятся к микроэлементам, которые имеют большое значение в геохимических процессах, протекающих при формировании магматических горных пород, в различных геологических процессах, сопровождающих этапы эволюции коры и мантии. В гидротермальной среде, а также при процессах выветривания РЗЭ проявляют высокую растворимость и подвижность [1, 2]. Интерпретация поведения элементов редкоземельной группы в природных водах осложняется процессами фракционирования этих элементов в водных растворах разной минерализации и состава [2, 3] за счет формирования водных комплексов, ионного обмена, адсорбции и других геохимических процессов.

В последние десятилетия изучением РЗЭ в природных водах занимаются многие ученые [3–6], используя их в качестве индикатора геохимических процессов, рассматривая особенности миграции и законы фракционирования. Имеется обширный материал по распространенности РЗЭ в разных объектах природно-техногенных гидрогеохимических систем, например, в горных породах, подземных водах [6], почвах [1], продуктах техногенного воздействия [7, 8]. Иногда лантаноиды рассматриваются в качестве аналогов актиноидов по окислительно-восстановительным свойствам, в этом случае их распределение в определенной степени может отражать поведение радиоактивных трансурановых соединений [9].

На территории г. Ханты-Мансийска исследования химического состава природных вод, в том числе вод родников природного парка Самаровский Чугас, проводились неоднократно [10–13], в водах были установлены высокие концентрации железа и марганца, характерные для вод всей Западной Сибири. Но в них не были затронуты вопросы распро-

странения РЗЭ. Благодаря совершенствованию аналитической базы, использованию современных методов анализа появилась возможность изучения особенностей распространения широкого спектра микроэлементов, присутствующих в водах в очень низких концентрациях. Основной целью работы является исследование распространенности элементов редкоземельной группы лантаноидов в источниках подземных вод г. Ханты-Мансийска.

Объекты и методы исследования

Исследования проводились на территории природного парка Самаровский Чугас в пределах г. Ханты-Мансийска в меженный период (август 2023 г.). Опробованию подвергались воды источников и поверхностные водотоки (рис. 1). Помимо воды производился отбор проб донных отложений в местах выхода родников, а также в руслах ручьев (места отбора совмещены с местом отбора поверхностных вод). В точках наблюдения отмечались продукты вторичного минералообразования в виде окислов охристого цвета или твердого налета темного (до черного) цвета на валунах и гальке в руслах водотоков. Этот твердый осадок также отбирался для последующего анализа.

Исследование химического состава природных вод, донных отложений и продуктов вторичного минералообразования выполнялось в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии НОЦ «Вода» ТПУ (г. Томск) стандартным набором методов – титриметрия, потенциометрия, турбидиметрия, фотоколориметрия, пламенная фотометрия, а также использовались инструментальный нейтронно-активационный анализ, спектральный анализ, инверсионная вольтамперометрия. Для определения химического состава донных отложений и продуктов вторичного минералообразования применялся инструментальный

нейтронно-активационный анализ. Содержание редкоземельных элементов определялось с использованием масс-спектрального метода с индуктивно связанной плазмой в ХАЦ «Плазма».

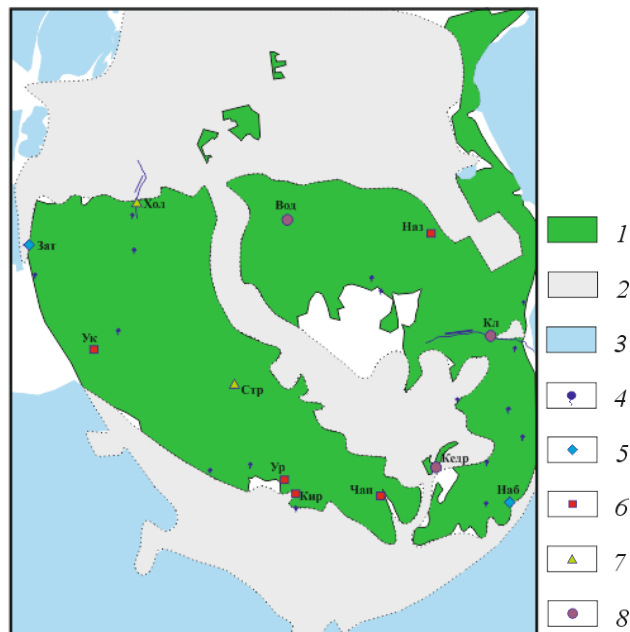


Рис. 1. Обзорная схема расположения родников и точек отбора проб воды, донных отложений и продуктов вторичного минералообразования (г. Ханты-Мансийск): 1 – лесной массив (парк Самаровский Чукас), 2 – селитебная часть города, 3 – поверхностные воды (р. Иртыш, пр. Горная, озера), 4 – неопробованные родники, 5–8 – точки отбора проб, буквами указаны названия источников или ручьев, из них: 5 – воды источников, которые по ионному составу относятся к 1 типу, 6 – воды источников по ионному составу относятся ко 2 типу, 7 – воды, относящиеся по макросоставу к 3 типу, 8 – воды пестрого ионного состава (4 типа)

Fig. 1. Overview of springs and sampling water places location, ground deposits and secondary mineral formation products (Khanty-Mansiysk): 1 – forest (Samarovsky Chugas Park), 2 – residential part of the city, 3 – surface waters (Irtysh River, branch Mountain, lakes), 4 – untested springs, 5–8 – sampling water places, letters indicate the names of sources or streams from them: 5 – source waters that are the 1 type of ion composition, 6 – source waters that are the 2 type of ion composition, 7 – waters belonging by macro composition to the 3 type, 8 – waters of variegated ion composition (4 types)

Результаты исследования и их обсуждение

В г. Ханты-Мансийске располагается природный парк Самаровский Чукас [14]. Лесной массив охватывает большую часть города и покрывает водоразделы и склоны самаровских холмов, спускаясь к их подножию со всех сторон. Во всех крупных логах

формируется поверхностный сток, образуются ручьи с быстрым течением. На различных высотных уровнях фиксируются источники подземных вод, как правило, приуроченных к логам, лощинам и другим отрицательным формам рельефа.

По химическому составу воды опробованных источников (рис. 1) характеризуются преимущественно гидрокарбонатным кальциевым составом с нейтральной, слабощелочной средой. Поверхностные воды ручьев по химическому составу особо не отличаются от подземных вод. По ионному составу исследуемые воды условно можно разделить на 4 типа (табл. 1). Первый тип – гидрокарбонатно-сульфатных кальциево-магниевых вод, характеризуется низкими значениями pH и гидрокарбонат-иона. Во второй тип гидрокарбонатных кальциево-магниевых вод объединяются подземные воды источников Уковский, Назымский, Чапаевский, Кировский и Урманский, минерализация вод в пределах 287–381 мг/дм³. Третий тип выделенных вод (источник Стрельбищенский, руч. Холодок) близок по ионному составу с предыдущим и отличается от него более низкими концентрациями ионов магния. К четвертому типу отнесены воды различного анионно-катионного состава с общей минерализацией от 440 мг/дм³ и выше. Скорее всего, на формирование химического состава вод данного типа оказывают влияние загрязняющие факторы, так как область питания источников Водораздельный, Кедровый, а также ручья Ключевской приходится на частный сектор города.

С увеличением общей минерализации природных вод кислотно-щелочной баланс меняется со слабощелочного, нейтрального на слабокислый (рис. 2), что также может быть связано с влиянием растворенного органического вещества, поступающего с частных хозяйств, расположенных в области питания источников.

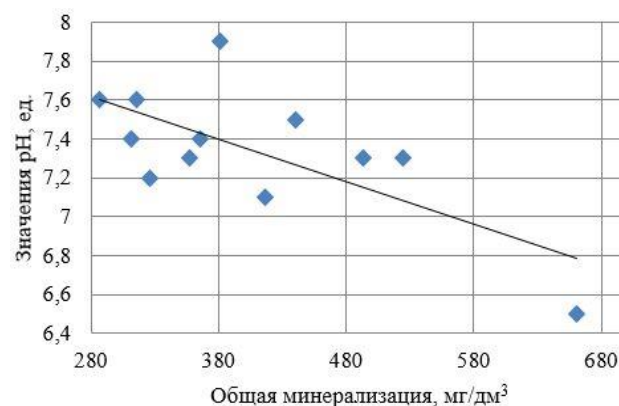


Рис. 2. Зависимость кислотно-щелочного баланса (pH) от общей минерализации в природных водах г. Ханты-Мансийска

Fig. 2. Dependence of acid-base balance (pH) on total mineralization in the natural waters of Khanty-Mansiysk

Таблица 1. Химический состав подземных и поверхностных вод г. Ханты-Мансийска (мг/дм³)

Table 1. Chemical composition of underground and surface waters in Khanty-Mansiysk (mg/dm³)

Компоненты Components	Название объекта/Object name											
	ист. Набережный Naberezhny source	ист. Затонский Zatonskiy source	ист. Уковский Ukovskiy source	ист. Назымский Nazymkiy source	ист. Чапаевский Chapaevskiy source	ист. Кировский Kirovskiy source	ист. Урманский Urmanskiy source	ист. Стрельбищенский Strelbishchenskiy source	руч. Холодок Kholodok stream	руч. Ключевской Klyuchvskoy stream	ист. Водораздельный Vodorazdelny source	ист. Кедровый Kedrovyy source
рН, ед./pH units	7,1	7,2	7,6	7,6	7,3	7,4	7,9	7,3	7,4	7,5	7,3	6,5
Минерализация/Mineralization	417	326	287	316	357	366	381	493	312	440	525	661
HCO ₃ ⁻	170	154	205	220	239	232	242	330	198	213	243	137
SO ₄ ²⁻	125,0	89,0	9,7	15,5	8,4	24,3	37,2	15,1	19,8	70,0	29,2	75,0
Cl ⁻	18,7	6,9	8,3	8,3	18,0	21,4	8,3	32,5	16,6	49,5	98,0	131,0
PO ₄ ³⁻	0,1	0,2	4,0	4,1	4,3	0,3	0,4	3,4	0,2	0,1	0,1	0,1
NO ₃ ⁻	1,8	0,3	0,2	0,5	1,1	1,7	2,8	1,0	1,4	2,1	4,8	141,0
NO ₂ ⁻	0,33	0,02	0,02	0,02	0,62	0,02	0,02	0,09	0,02	0,02	0,17	0,12
NH ₄ ⁺	0,29	0,11	0,12	0,09	0,50	0,10	0,17	0,11	0,20	0,09	0,07	0,02
Ca ²⁺	65	41	42	39	52	65	62	88	55	61	83	112
Mg ²⁺	27,5	24,4	13,4	18,9	14,6	14,6	18,9	17,7	9,2	20,1	12,2	47,0
Na ⁺	8,2	7,6	6,6	10,6	13,4	5,3	5,9	6,9	10,0	20,0	49,0	15,0
K ⁺	0,1	3,1	2,0	3,1	4,6	1,6	3,2	2,2	1,5	3,9	5,7	3,2
Li	0,043	0,035	0,010	0,014	0,013	0,010	0,014	0,036	0,012	0,014	0,005	0,012
Fe	0,53	0,19	0,18	0,44	6,71	0,32	0,46	10,36	0,39	0,31	0,16	<0,05
Mn	0,450	0,001	0,755	0,070	1,132	0,197	0,425	0,024	0,005	0,129	0,002	0,015
Si	11,1	10,8	12,2	12,6	14,3	12,9	15,8	13,1	11,1	12	7,7	13,2
Al	0,000	0,001	0,028	0,042	0,013	0,007	0,001	0,041	0,003	0,002	0,011	0,034
Перманганатная окисляемость, мгО ₂ /дм³ Oxidability of permanganate, mgO ₂ /dm³	1,3	5,2	4,7	3,2	3,04	2,8	2,2	6,2	4,6	3,5	4,6	1,6
Состав вод* Waters composition*	HCO ₃ -SO ₄ -Ca-Mg	HCO ₃ -SO ₄ -Ca-Mg	HCO ₃ -Ca-Mg	HCO ₃ -Ca-Mg	HCO ₃ -Ca-Mg	HCO ₃ -Ca-Mg	HCO ₃ -Ca-Mg	HCO ₃ -Ca-(Mg)	HCO ₃ -Ca-(Mg)	HCO ₃ -(SO ₄)-(Cl)-Ca-Mg	HCO ₃ -Cl-Ca-Na	Cl-NO ₃ -HCO ₃ -Ca-Mg

*Примечание: состав вод приведен согласно классификации С.А. Щукарева, т. е. на первом месте указан преобладающий ион; в скобках приведены катионы, процентное содержание которых менее 25 %, но более 20 %.

*Note: water composition is given according to the classification of S.A. Shchukarev, i. e. the predominant ion is indicated in the first place; in parentheses are cations, the percentage of which is less than 25%, but more than 20%.

Среди анионов в пресных водах преобладающим является гидрокарбонат-ион, из катионов – кальций. Соотношение основных ионов с ростом общей минерализации изменяется (рис. 3). Например, четкую тенденцию к увеличению хлорид-ионов и ионов кальция можно проследить на графиках (рис. 3, а, б). По другим ионам явной зависимости от общей минерализации не установлено.

При решении вопросов реконструкции характера геологических процессов, источников вещества, геодинамических условий формирования горных пород [15] широко используются РЗЭ: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tb, Er, Tm, Yb, Lu. В свою очередь эти 15 элементов можно разделить на две группы: легкие (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu) и тяжелые (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Общее содержание РЗЭ в подземных и поверхностных водах Самаровского Чугаса изменяется от 4,1 до 602,2 нг/дм³ при среднем 114,3 нг/дм³. Максимальное содержание РЗЭ отмечено в слабкокислых водах источника Кедровый (табл. 2), который характеризуется повышенной минерализацией и хлоридно-нитратно-гидрокарбонатным кальциево-магниевым составом. В других пробах воды, относящихся к 4 типу (воды разного анионно-катионного состава), также отмечены высокие концентрации РЗЭ. Например, воды источника Водораздельный имеют повышенные показатели легких РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Eu), а воды ручья Ключевской – тяжелых лантаноидов (Ho, Er, Tm, Yb, Lu). При этом концентрации легких РЗЭ преимущественно в несколько раз превышают концентрации тяжелых РЗЭ, что вполне согласуется с характером распределения РЗЭ в гидросфере.

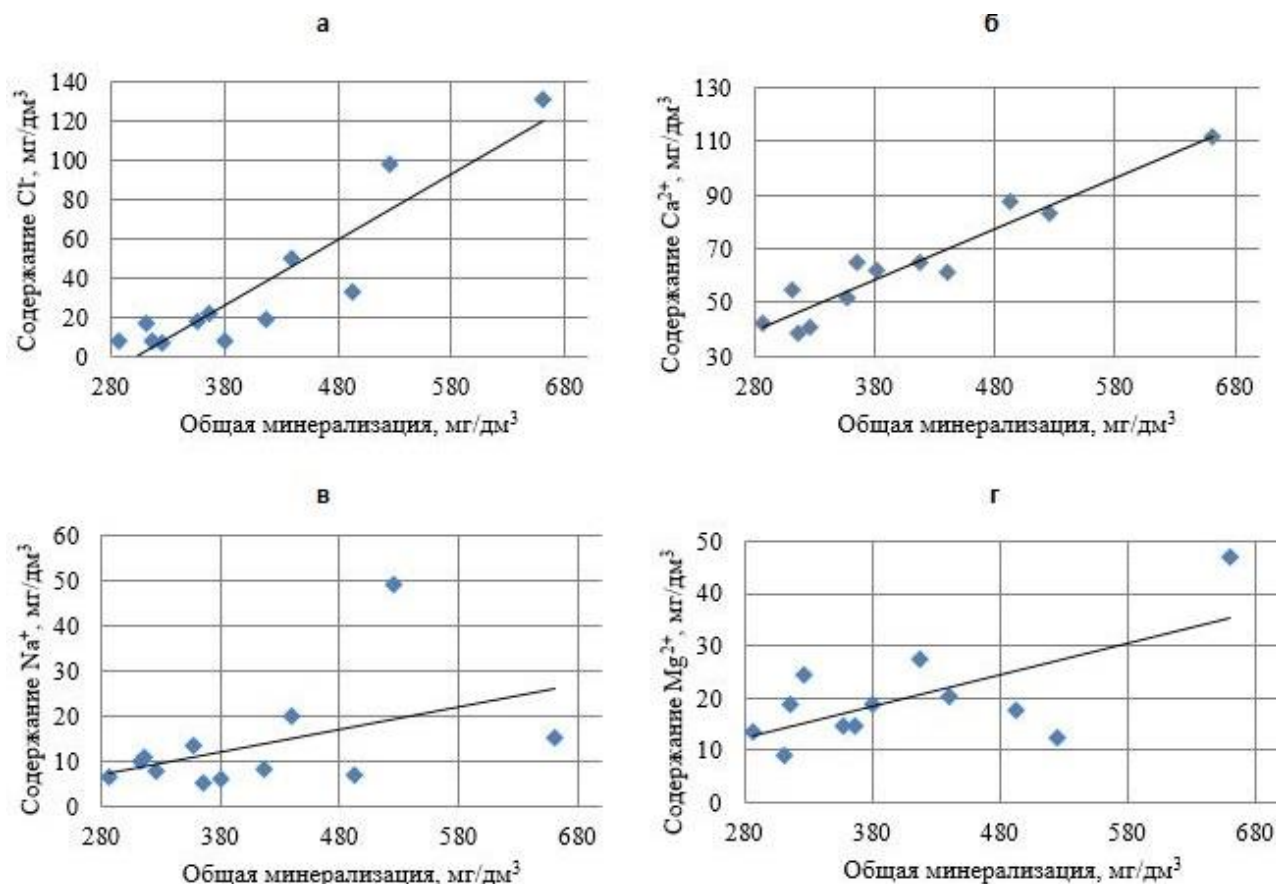


Рис. 3. Зависимость анионов (а) и катионов (б–г) от общей минерализации в природных водах г. Ханты-Мансийска
Fig. 3. Dependence of anions (а) and cations (б–г) on total mineralization in the natural waters of Khanty-Mansiysk

Таблица 2. Распространенность РЗЭ в подземных и поверхностных водах г. Ханты-Мансийска

Table 2. Prevalence of rare-earth elements (REE) in underground and surface waters of Khanty-Mansiysk

Наименование объекта Object name	Легкие РЗЭ/Light REE					Тяжелые РЗЭ/Hard REE										ΣРЗЭ (нг/дм³) ΣREE (ng/dm³)
	нг/дм³/ng/dm³															
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
ист. Набережный Naberezhny source	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	4,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,99	
ист. Кедровый/Kedrovyy source	186,5	75,4	36,0	168,3	35,9	11,9	25,0	4,2	23,7	7,0	8,3	1,3	16,9	1,8	602,23	
ист. Чапаевский Chapaevskiy source	6,5	16,5	1,9	16,2	9,9	0,9	107,2	0,0	3,3	2,2	3,3	0,0	0,0	0,0	168,05	
ист. Затонский/Zatonskiy source	21,5	0,0	4,7	15,9	6,7	8,5	1,7	0,3	3,4	0,9	0,0	0,0	5,3	0,0	68,90	
ист. Уковский/Ukovskiy source	9,0	7,0	2,3	13,3	1,5	2,0	1,7	0,0	1,7	0,5	2,7	0,0	0,0	0,0	41,80	
ист. Стрельбищенский Strelbishchenskiy source	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,11	
ист. Назымский/Nazymskiy source	8,3	6,8	1,4	5,4	0,0	0,9	0,0	0,0	1,8	0,5	0,0	0,0	2,0	0,0	27,16	
ист. Кировский/Kirovskiy source	16,2	30,6	4,4	5,4	0,0	5,7	0,0	0,0	1,6	0,1	0,0	0,8	0,0	0,5	65,29	
ист. Водораздельный Vodorazdelny source	24,7	33,3	5,8	24,2	5,7	12,0	2,3	0,4	8,4	0,0	7,2	3,5	11,6	2,5	141,62	
ист. Урманский/Urmanny source	8,3	15,7	3,4	2,7	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	31,03	
руч. Холодок/Kholodok stream	12,5	31,2	4,9	0,0	0,0	3,0	6,2	0,0	5,6	0,9	2,0	1,3	0,0	0,5	68,06	
руч. Ключевской Klyuchvskoy stream	7,8	15,7	4,4	11,9	0,0	6,0	0,0	0,0	6,1	8,3	19,1	6,5	49,4	13,3	148,47	
кларки элементов морской воды clarkes of sea water elements	3	1,2	0,6	2,5	0,5	0,1	0,7	0,1	0,8	0,2	0,7	0,2	0,8	0,2	11,65	
кларки элементов речной воды clarkes of river water elements	50	80	7	40	8	1	8	1	5	1	4	1	4	1	211	

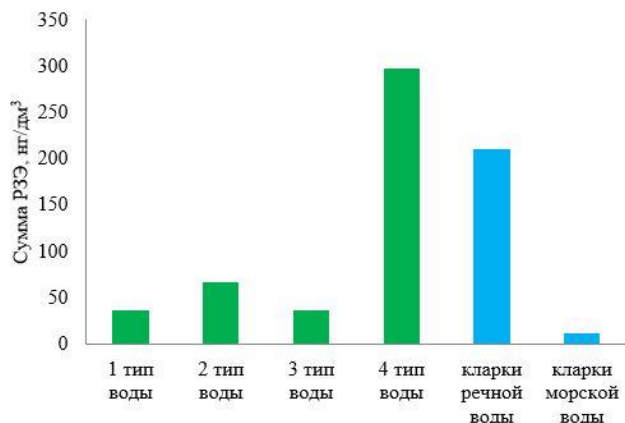


Рис. 4. Распространенность РЗЭ в природных водах г. Ханты-Мансийска: 1 тип вод характеризуется $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ анионно-катионным составом, 2 тип вод – это воды $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ состава, 3 тип вод – $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ состав вод, к 4 типу вод относятся воды разнообразного анионно-катионного состава

Fig. 4. Prevalence of REE in the natural waters of Khanty-Mansiysk: 1 type of water is characterized by $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ anion-cationic composition, 2 type of water is $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ composition, 3 type of $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ water composition, 4 type of water is various anion-cationic composition water

Сравнение концентраций РЗЭ в подземных и поверхностных водах природного парка Самаровский Чугас с кларками гидросферы показало (рис. 4) их превышение над кларками морских вод, с одной стороны. С другой, сумма РЗЭ в водах источников и ручьев значительно меньше, чем кларки речных вод, исключение составляют воды повышенной минерализации с различным анионно-

катионным составом (табл. 1). Высокие показатели суммарного содержания РЗЭ в водах 4 типа (разного анионно-катионного состава) обусловлены, вероятно, наиболее благоприятными геохимическими условиями для накопления этих элементов, которые складываются в зоне распространения данного типа вод на исследуемой территории.

Химические свойства РЗЭ определяют их миграционную активность в процессах взаимодействия вод с вмещающими породами [16]. Для изучения распространенности РЗЭ в разных типах вод, отобранных на площади исследования, было выполнено нормирование относительно североамериканского сланца (North American Shale Composite – NASC). Содержание РЗЭ в водах существенно различается по типам вод (рис. 5). Минимальными соотношениями РЗЭ к NASC характеризуются гидрокарбонатные кальциевые воды, максимальными – воды разного анионно-катионного состава. При этом в водах 1 и 4 типов выявлена отрицательная цериевая аномалия.

Данное нормирование не является единственным способом для отражения изменений изучаемого состава РЗЭ [4]. Использование кларков РЗЭ морских и речных вод позволит учесть особенности поведения РЗЭ в водах (рис. 6). Профиль распределения РЗЭ при нормировании на кларк морской воды (рис. 6, а) имеет несколько другой вид, по сравнению с рис. 5 – более сглаженный, с отсутствием «всплесков» тяжелых лантаноидов. При нормировке содержаний РЗЭ на кларк речных вод (рис. 6, б) профиль почти повторяет все аномалии, выявленные на рис. 5.

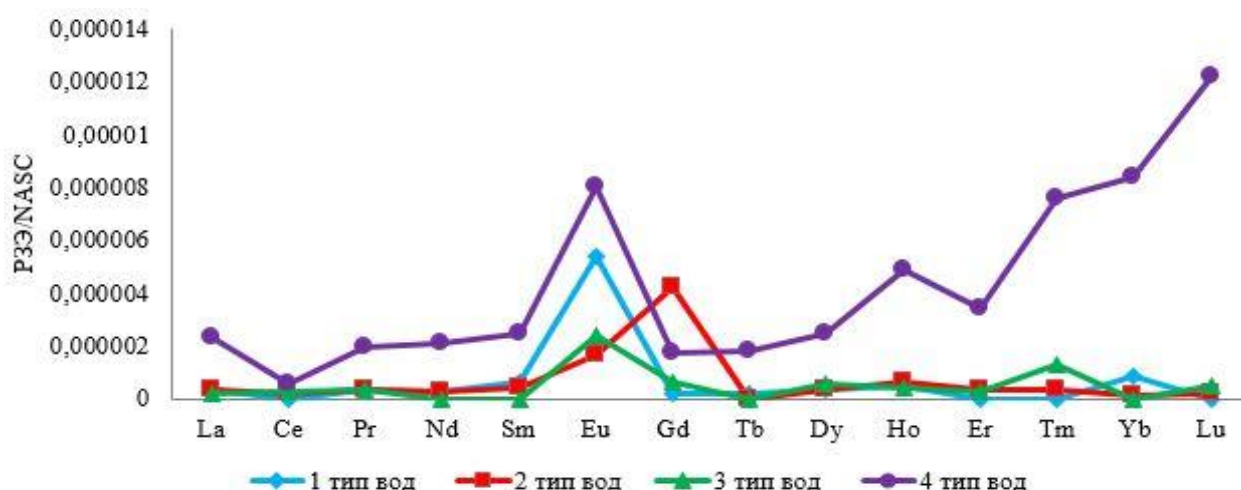


Рис. 5. Профиль распределения РЗЭ в водах г. Ханты-Мансийска при нормировании на NASC: 1 тип вод характеризуется $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ анионно-катионным составом, 2 тип вод – это воды $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ состава, 3 тип вод – $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ состав вод, к 4 типу вод относятся воды разнообразного анионно-катионного состава

Fig. 5. Distribution profile of REE in the waters of Khanty-Mansiysk under the NASC rating: 1 type of water is characterized by a $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ anion-cation composition, 2 type of water is $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ water composition, 3 type of water is $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ water composition, 4 types of water are various anion-cation composition waters

Согласно анализу профилей распределения РЗЭ (рис. 5, 6) установлена положительная аномалия Eu в водах 1, 3 и 4 типов. Воды гидрокарбонатного кальциево-магниевого состава (2 тип) имеют положительную аномалию Gd, Eu и Ce (по убывающей). В гидрокарбонатных кальциевых водах (3 тип) помимо европия присутствует небольшая аномалия цезия при нормировании на кларк морской воды. Воды разного анионно-катионного состава при нормировании на сланец и кларк речной воды характеризуются, помимо европия, аномалиями гольмия, тулия, иттербия и лютеция.

Сравнение профилей распределения РЗЭ и выявленный характер их распределения в водах разного состава показали, что использование нормирования по кларку морской воды не является показательным. Уровень содержания РЗЭ в подземных и поверхностных водах г. Ханты-Мансийска, вероятней всего, определяется концентрациями анализируемых элементов в породах, с которыми вода контактирует, и временем этого взаимодействия [17, 18].

На распространенность РЗЭ и уровень их концентрирования в природных водах оказывают влияние разные факторы [16], в первую очередь внутренние (окисление, восстановление, летучесть, растворимость и др.) свойства самих элементов и только потом – внешние факторы (климатические условия, геологическая среда, геохимические процессы и др.). Все РЗЭ имеют высокую корреляционную зависимость друг от друга (табл. 3). При оценке корреляционной связи между элементами применялась шкала Чеддока [19], которая отображает коэффициент корреляции как качественную характеристику силы связи между рассматриваемыми переменными (табл. 3). Коэффициенты корреляции Пирсона показывают высокий уровень связи, изменяясь в пределах от 0,82–0,90 – лютеций со всеми другими РЗЭ, до 0,92–1,00 между всеми остальными лантаноидами. Высокая корреляционная связь, проявляемая во всех исследуемых водах на уровне 0,97–1,0, указывает на вероятность единого происхождения природных вод Самаровского Чугаса.

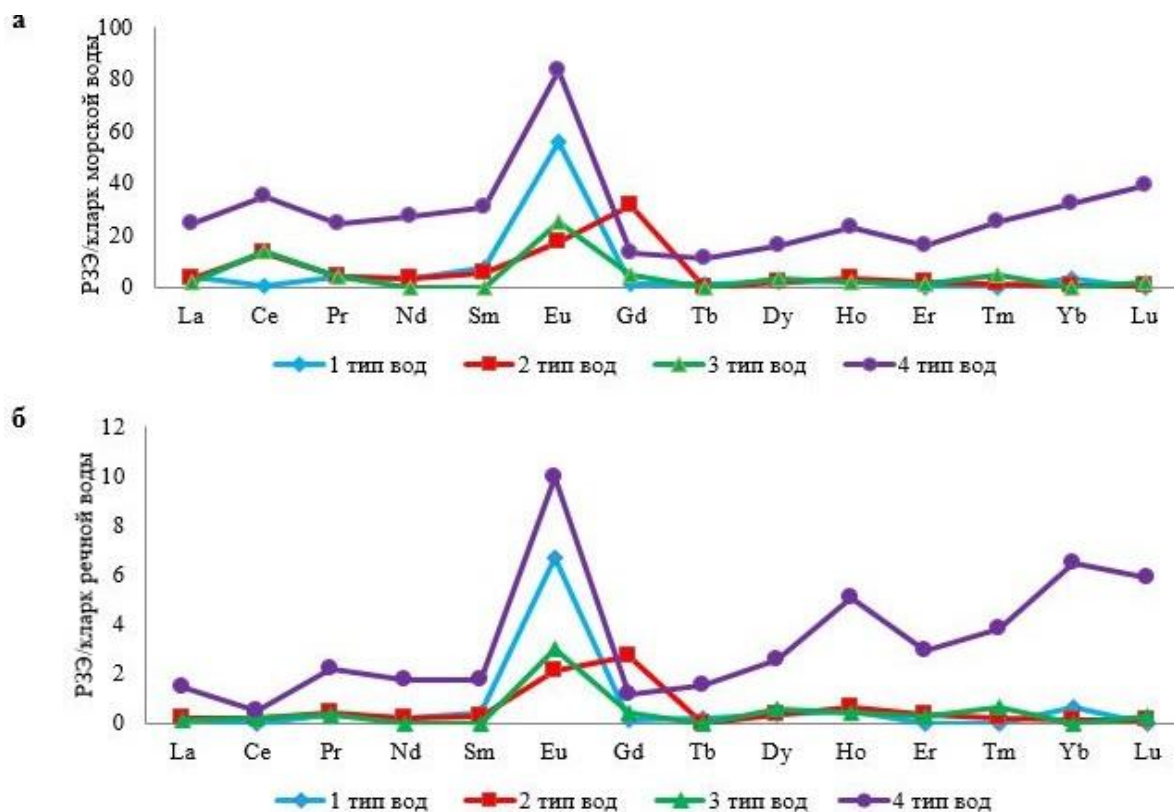


Рис. 6. Профиль распределения РЗЭ в водах г. Ханты-Мансийска при нормировании на кларк морской воды (а) и кларк речной воды (б): 1 тип вод характеризуется $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ анионно-катионным составом, 2 тип вод – это воды $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ состава, 3 тип вод – $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ состав вод, к 4 типу вод относятся воды разнообразного анионно-катионного состава

Fig. 6. Distribution profile of REE in waters of Khanty-Mansiysk under sea water (a) and river water (b) clark rating: 1 type of water is characterized by $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ anion-cation composition, 2 type of water is $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ composition, 3 type of water is $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ water composition, 4 type of water is various anion-cation composition water

Таблица 3. Результаты корреляционного анализа по химическому составу природных вод г. Ханты-Мансийска

Table 3. Results of correlation analysis by chemical composition of natural waters in Khanty-Mansiysk

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1,00													
Ce	0,99	1,00												
Pr	1,00	0,99	1,00											
Nd	1,00	0,99	1,00	1,00										
Sm	0,98	0,98	0,98	0,99	1,00									
Eu	0,99	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00								
Gd	1,00	0,98	1,00	0,99	0,98	0,99	1,00							
Tb	0,98	0,97	0,98	0,99	0,98	0,99	0,98	1,00						
Dy	1,00	0,99	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00					
Ho	0,98	0,95	0,98	0,98	0,96	0,97	0,99	0,98	0,97	1,00				
Er	0,99	0,95	0,98	0,98	0,98	0,98	0,99	0,99	0,98	0,99	1,00			
Tm	0,97	0,93	0,97	0,97	0,97	0,98	0,98	0,98	0,97	0,99	1,00	1,00		
Yb	0,98	0,96	0,98	0,98	0,98	0,99	0,99	1,00	0,98	0,99	1,00	1,00	1,00	
Lu	0,89	0,82	0,88	0,88	0,89	0,90	0,92	0,92	0,88	0,95	0,95	0,97	0,95	1,00

Уровень концентрации РЗЭ в донных отложениях и продуктах вторичного минералообразования на несколько порядков выше, чем в подземных и поверхностных водах (табл. 4, 5). Сумма РЗЭ в донных отложениях меняется от 7,81 мг/кг в источнике Набережный до 45,41 мг/кг в источнике Назымский, при среднем значении 23,36 мг/кг. Продукты вторичного минералообразования характеризуются более высокими показателями РЗЭ, чем донные отложения – среднее содержание РЗЭ составляет 42,30 мг/кг при диапазоне 3,16–131,58 мг/кг. Минимальные концентрации РЗЭ отмечены в окислах ржавого цвета источника Набережный, что, вероятно, свидетельствует о медленно протекающих процессах высаживания этих элементов из раство-

ра. Максимальные значения РЗЭ установлены в твердом осадке, собранном на валунах в источнике Урманский, что обусловлено активными миграционными процессами перехода РЗЭ из воды в продукты вторичного минералообразования. К сожалению, не во всех источниках по разным причинам были отобраны донные отложения или продукты вторичного минералообразования. К таким источникам относится Кедровый, который характеризуется аномально высоким содержанием лантаноидов в водах, но каптированный бетонным кольцами в виде колодца полностью исключает возможность отбора твердого осадка для исследований, что не позволяет детально изучить процессы миграции РЗЭ во всех точках наблюдения.

Таблица 4. Распространенность РЗЭ в донных отложениях г. Ханты-Мансийска

Table 4. Prevalence of REE in ground deposits in Khanty-Mansiysk

Наименование объекта Object name	Легкие РЗЭ/Light REE						Тяжелые РЗЭ/Hard REE								ΣРЗЭ (мг/кг) ΣREE (mg/kg)
	мг/кг/mg/kg														
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
ист. Набережный Naberezhny source	1,2	3,7	0,34	1,3	0,27	0,11	0,28	0,04	0,21	0,04	0,11	0,016	0,11	0,016	7,8
ист. Чапаевский Chapaevskiy source	4,9	13,8	1,34	4,9	1,01	0,25	1,07	0,14	0,76	0,15	0,40	0,058	0,31	0,045	29,2
ист. Затонский Zatonskiy source	3,7	10,9	0,99	3,5	0,75	0,17	0,78	0,10	0,53	0,10	0,27	0,038	0,20	0,028	22,1
ист. Уковский Ukovskiy source	2,5	7,0	0,65	2,3	0,49	0,10	0,46	0,06	0,28	0,05	0,13	0,020	0,11	0,013	14,1
ист. Стрельбищенский Strelbishchenskiy source	4,9	13,2	1,27	4,9	1,09	0,23	1,02	0,14	0,69	0,14	0,37	0,054	0,31	0,041	28,4
ист. Назымский Nazymskiy source	8,4	19,3	2,11	8,3	1,71	0,41	1,96	0,25	1,33	0,23	0,66	0,088	0,60	0,082	45,4
ист. Кировский Kirovskiy source	3,1	6,7	0,74	2,9	0,60	0,12	0,61	0,08	0,38	0,07	0,18	0,025	0,16	0,023	15,6
ист. Водораздельный Vodorazdelny source	2,2	5,6	0,54	2,1	0,38	0,08	0,40	0,05	0,25	0,04	0,12	0,016	0,09	0,013	11,9
ист. Урманский Urmanny source	6,6	14,2	1,53	6,2	1,23	0,28	1,36	0,17	0,90	0,17	0,46	0,063	0,39	0,056	33,6
руч. Холодок Kholodok stream	5,1	11,9	1,23	4,8	0,96	0,22	1,11	0,14	0,72	0,13	0,33	0,045	0,27	0,040	27,1
руч. Ключевской Klyuchvskov stream	4,0	9,8	0,97	4,0	0,81	0,17	0,77	0,09	0,50	0,09	0,22	0,032	0,20	0,028	21,7

Таблица 5. Распространенность РЗЭ в продуктах вторичного минералообразования г. Ханты-Мансийска

Table 5. Prevalence of REE in secondary mineral formation products in Khanty-Mansiysk

Наименование объекта Object name	Легкие P33/Light REE						Тяжелые P33/Hard REE								ΣP33 (мг/кг) ΣREE (mg/kg)
	мг/кг/mg/kg														
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
ист. Набережный Naberezhny source	0,5	1,2	0,15	0,6	0,12	0,11	0,13	0,02	0,10	0,02	0,06	0,009	0,05	0,010	3,2
ист. Чапаевский Chapaevskiy source	3,5	7,7	0,86	3,6	0,94	0,28	0,96	0,12	0,65	0,14	0,35	0,052	0,32	0,052	19,5
ист. Затонский Zatonskiy source	15,7	36,3	3,82	14,4	3,03	0,84	3,52	0,44	2,20	0,41	1,12	0,154	0,93	0,128	82,9
ист. Уковский Ukovskiy source	6,2	13,3	1,50	5,6	1,23	0,28	1,31	0,17	0,90	0,15	0,44	0,058	0,38	0,059	31,6
ист. Стрельбищенский Strelbishchenskiy source	3,2	6,6	0,68	2,7	0,70	0,33	0,63	0,09	0,57	0,11	0,30	0,044	0,29	0,043	16,2
ист. Кировский Kirovskiy source	9,1	19,5	2,11	8,6	2,03	0,49	1,82	0,25	1,44	0,27	0,82	0,101	0,58	0,097	47,2
ист. Водораздельный Vodorazdelniy source	4,2	8,7	1,01	3,7	0,76	0,22	0,82	0,11	0,61	0,11	0,31	0,041	0,26	0,041	20,9
ист. Урманский Urmanskiy source	26,7	51,6	6,20	25,3	5,28	1,30	5,64	0,72	3,88	0,77	2,09	0,255	1,57	0,230	131,6
руч. Ключевской Klyuchvskoy stream	5,1	12,5	1,31	4,9	0,99	0,24	1,01	0,13	0,72	0,14	0,35	0,046	0,27	0,038	27,7

Профили распределения РЗЭ в твердой фазе при нормировании на NASC имеют более сглаженный пологий вид с подъемом кривой в области европия и гадолиния для продуктов вторичного минералообразования. По донным отложениям вид профиля еще более ровный, с преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми (рис. 7).

Корреляционная зависимость между РЗЭ твердой фазы (донные отложения и продукты вторичного минералообразования) (табл. 6, 7) несколько ниже, чем в водах (табл. 3). Самая низкая связь между РЗЭ установлена в донных отложениях (табл. 6) между легкими РЗЭ и тяжелыми лантаноидами (Lu, Yb, Tm). Коэффициенты корреляции Пирсона меняются от слабой (0,43) до очень высокой (1,0). Это свидетельствует о разнообразном

составе донных отложений: от растительного опада, подвергшегося процессам разложения, до песчано-гравийного материала с примесью глинистых фракций. В окислах и твердом осадке взаимосвязь между химическими элементами выше (табл. 7): коэффициенты корреляции указывают на среднюю – очень высокую зависимость ($0,5 < r_{xy} < 1,0$).

Европий и лютеций проявляют средний уровень корреляции с легкими лантаноидами ($0,5 < r_{xy} < 0,7$ по шкале Чеддока [19]). При взаимодействии с тяжелыми РЗЭ коэффициент корреляции повышается, указывая на высокую и очень высокую взаимосвязь. Это, вероятно, обусловлено сходством внутренних свойств и миграционной подвижности данных элементов в твердой фазе.

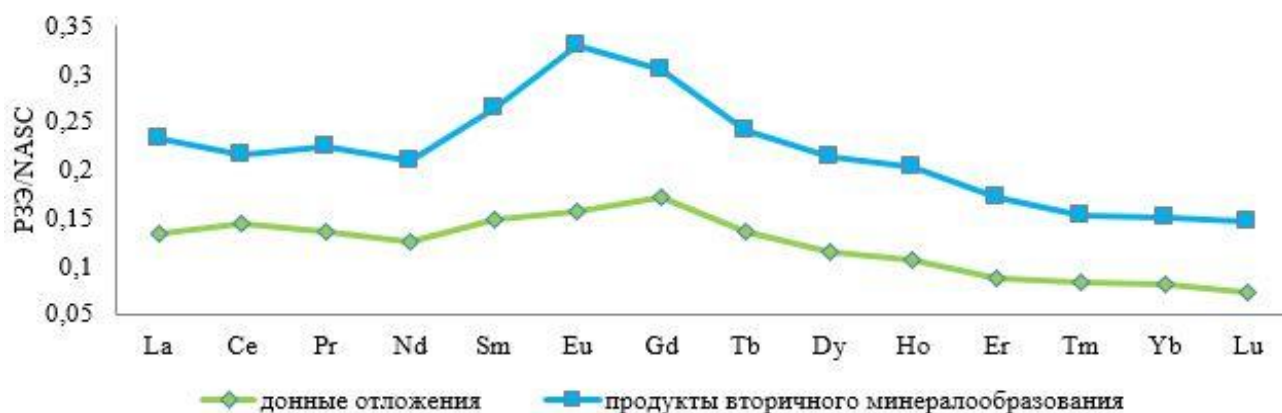


Рис. 7. Профиль распределения РЗЭ в донных отложениях и продуктах вторичного минералообразования при нормировании на NASC

Fig. 7. Profile of REE distribution in ground deposits and secondary mineral formation products in NASC rationing

Таблица 6. Результаты корреляционного анализа по химическому составу донных отложений г. Ханты-Мансийска

Table 6. Results of correlation analysis for chemical composition of ground deposits in Khanty-Mansiysk

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1,00													
Ce	1,00	1,00												
Pr	1,00	1,00	1,00											
Nd	0,99	1,00	1,00	1,00										
Sm	0,97	0,98	0,98	0,71	1,00									
Eu	0,62	0,66	0,66	0,71	0,77	1,00								
Gd	0,94	0,95	0,95	0,97	0,98	0,85	1,00							
Tb	0,94	0,95	0,95	0,97	0,99	0,86	1,00	1,00						
Dy	0,88	0,90	0,90	0,93	0,95	0,92	0,99	0,99	1,00					
Ho	0,79	0,82	0,82	0,86	0,89	0,97	0,95	0,95	0,99	1,00				
Er	0,72	0,75	0,75	0,79	0,83	0,99	0,91	0,91	0,96	0,99	1,00			
Tm	0,63	0,67	0,67	0,72	0,76	1,00	0,86	0,86	0,92	0,97	0,99	1,00		
Yb	0,61	0,65	0,64	0,70	0,75	1,00	0,84	0,84	0,91	0,96	0,99	1,00	1,00	
Lu	0,43	0,48	0,47	0,53	0,59	0,97	0,71	0,71	0,80	0,89	0,94	0,97	0,98	1,00

Таблица 7. Результаты корреляционного анализа по химическому составу продуктов вторичного минералообразования г. Ханты-Мансийска

Table 7. Results of correlation analysis for chemical composition of secondary mineral formation products in Khanty-Mansiysk

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1,00													
Ce	0,99	1,00												
Pr	1,00	1,00	1,00											
Nd	1,00	0,99	1,00	1,00										
Sm	0,99	0,98	0,99	1,00	1,00									
Eu	0,58	0,53	0,57	0,64	0,66	1,00								
Gd	0,97	0,95	0,97	0,99	0,99	0,75	1,00							
Tb	0,95	0,92	0,95	0,97	0,98	0,79	1,00	1,00						
Dy	0,91	0,87	0,91	0,94	0,94	0,85	0,98	0,99	1,00					
Ho	0,86	0,82	0,86	0,89	0,91	0,90	0,95	0,98	0,99	1,00				
Er	0,84	0,79	0,83	0,87	0,89	0,92	0,94	0,96	0,99	1,00	1,00			
Tm	0,74	0,68	0,73	0,78	0,80	0,97	0,87	0,91	0,95	0,98	0,99	1,00		
Yb	0,77	0,72	0,77	0,82	0,83	0,95	0,90	0,93	0,97	0,99	0,99	1,00	1,00	
Lu	0,69	0,63	0,68	0,74	0,76	0,97	0,83	0,88	0,93	0,96	0,97	1,00	0,99	1,00

Заключение

Исходя из вышесказанного видно, что подземные и поверхностные воды природного парка Самаровский Чугас почти не различаются по химическому составу. С повышением минерализации природных вод наблюдается рост концентрации хлорид-ионов, а также ионов кальция, магния и натрия. Также увеличение общей минерализации вод приводит к смене кислотно-щелочного показателя водной среды – pH становится слабокислой. По ионному составу природные воды условно подразделяются на четыре типа, которые различаются между собой не только содержанием макрокомпонентов, но и характером распределения РЗЭ. Минимальным содержанием суммы РЗЭ характеризуются гидрокарбонатные кальциевые воды. Максимальные концентрации отмечены в хлоридно-нитратно-гидрокарбонатных кальциево-магниевых водах источника Кедровый, сумма РЗЭ составляет 602,3 нг/дм³. Таким образом, исследования распределения РЗЭ в природных водах показали, что ми-

грационная подвижность РЗЭ зависит от кислотно-щелочного показателя среды [17], увеличиваясь с понижением pH.

Концентрация РЗЭ в гидрокарбонатных водах разного катионного состава (воды 1, 2 и 3 типов) с одной стороны сопоставимы с кларками морской воды, а с другой, содержания РЗЭ в подземных и поверхностных водах значительно меньше кларка речных вод. При этом в гидрокарбонатных водах присутствуют преимущественно легкие РЗЭ, на их долю приходится 79–92 %, в хлоридно-нитратно-гидрокарбонатных водах (4 типа) содержание тяжелых лантаноидов увеличивается до 36 %, что может быть обусловлено влиянием антропогенного загрязнения, на вероятность которого указывают и другие исследователи [20].

Разные подходы к нормированию РЗЭ в водах показали положительные аномалии европия преимущественно для всех типов вод, за исключением гидрокарбонатных кальциево-магниевых вод, для которых установлена аномалия гадолиния. В водах

разного анионно-катионного состава ($\text{Cl-NO}_3\text{-HCO}_3\text{-Ca-Mg}$, $\text{HCO}_3\text{-(SO}_4\text{)-(Cl)-Ca-Mg}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca-Na}$) выявлены аномалии гольмия, тулия, иттербия и лютеция при нормировании на кларк речной воды и NASC, что говорит о высокой миграционной способности этих элементов в водной среде. Донные отложения характеризуются аномалией гадолиния, а продукты вторичного минералообразования – европия при нормировании к североамериканскому сланцу.

Высокий коэффициент корреляции РЗЭ в водах свидетельствует об их высокой миграционной активности преимущественно в жидком виде. Помимо этого, происходят процессы перераспределения РЗЭ в воде и донных отложениях с последующим высаживанием средних лантаноидов в составе продуктов вторичного минералообразования, что несколько расходится с данными [21, 22] о слабой миграционной способности легких элементов. При этом анализ профиля распределения РЗЭ показал

наличие положительных аномалий ряда элементов практически во всех водах, независимо от макроионного состава, за исключением вод 4 типа. Данный тип вод характеризуется пестрым ионным составом, повышенной минерализацией и нейтральной, слабокислой средой.

Таким образом, распределение РЗЭ в водах, донных отложениях и продуктах вторичного минералообразования (окислах и твердом осадке на валунах и гальке) обусловлено особенностями подвижности лантаноидов и их способностью сорбироваться на твердых частицах. РЗЭ наиболее активно мигрируют в растворе, поступая из вмещающих отложений, донных осадков, и в последующем, в ходе геохимических процессов, за счет сорбционных процессов, в виде продуктов вторичного минералообразования из раствора выпадают преимущественно средние лантаноиды (Sm, Eu, Gd, и Tb), которые наиболее растворимы в кислых средах [23], не характерных для исследуемых объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельникова А.Д., Рогова О.Б., Столбова В.В. Лантаноиды в почве: поступление, содержание, влияние на растения, генотоксичность (обзор) // Почвоведение. – 2021. – № 1. – С. 100–119.
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. Геохимические особенности поведения редкоземельных элементов в водах Дальнего Востока России в условиях природных и антропогенных аномалий / О.В. Чудаев, Н.А. Харитонов, Г.А. Челноков, И.В. Брагин, Е.Г. Калитина. – Владивосток: Дальнаука, 2017. – 152 с.
4. Гусева Н.В., Копылова Ю.Г., Леушина С.К. Распространенность редкоземельных элементов в природных водах Хакасии // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 1. – С. 141–146.
5. Дребот В.В., Лепкурова О.Е. Распределение редкоземельных элементов в природных водах района Торейских озер как результат взаимодействия в системе вода-порода // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Труды V Всероссийской научной конференции с международным участием имени профессора С.Л. Шварцева. – Томск, 16–21 октября 2023. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – С. 8–12.
6. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-алинской складчатой области (Дальний восток России) / Н.А. Харитонов, Е.А. Вах, Г.А. Челноков, О.В. Чудаев, И.А. Александров, И.В. Брагин // Тихоокеанская геология. – 2016. – Т. 35. – № 2. – С. 68–83.
7. Rare earth elements and yttrium as tracers of waste/rock-groundwater interactions / D.I. Cendon, B. Rowling, C.E. Hughes, T.E. Payne, S.I. Hankin, J.J. Harrison, M.A. Peterson, A. Stopic, H. Wong, P. Gadd // Science of The Total Environment. – 2022. – Vol. 830. – P. 1–15.
8. Anthropogenic rare earth elements in urban lakes: their spatial distributions and tracing application / Y. Liu, Q. Wu, H. Jia, Z. Wang, S. Gao, J. Zeng // Chemosphere. – 2022. – Vol. 300. – P. 1–10.
9. Lanthanide concentrations in freshwater plants and molluscs, related to those in surface water, pore water and sediment. A case study in The Netherlands / L. Weltje, H. Heidenreich, W. Zhu, H.T. Wolterbeek, S. Korhammer, J.J.M. Goeij, B. Markert // Sci Total Environ. – 2002. – Mar 8. – Vol. 286 (1-3). – P. 191–214. DOI: 10.1016/S0048-9697(01)00978-0.
10. Кусковский В.С., Платонов Е.П. Необходимость организации мониторинга подземных вод на территории парка «Самаровский Чугас» (г. Ханты-Мансийск) // Пути реализации нефтегазового потенциала Ханты-Мансийского автономного округа. Т. 3: Седьмая научно-практическая конференция. – Ханты-Мансийск, 2004. – С. 262–268.
11. Лукьяненко А.А., Иванова Л.И., Коржов Ю.В. Гидрохимическая типизация и особенности формирования ионного состава поверхностных вод Самаровского останца // Проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии: Материалы Всероссийской научной конференции, посвященная 80-летию кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Томского политехнического университета. – Томск: Изд-во НТЛ, 2011. – С. 364–367.
12. Романова Т.И., Хващевская А.А., Копылова Ю.Г. Распространенность химических элементов в подземных водах природного парка Самаровский Чугас (г. Ханты-Мансийск) // Вопросы устойчивого развития общества. – 2020. – № 9. – С. 534–546.
13. Романова Т.И., Копылова Ю.Г. Разновидности геохимических типов вод родников г. Ханты-Мансийска // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Труды V Всероссийской научной конференции с международным участием имени профессора С.Л. Шварцева – Томск, 16–21 октября 2023 – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – С. 292–296.

14. География и экология города Ханты-Мансийска и его природного окружения / под ред. проф. В.И. Булатова. – Ханты-Мансийск: Изд-во ОАО «Информационно-издательский центр», 2007. – 187 с.
15. Радиоактивные (Th, U) и редкоземельные элементы в природных водах центрального Сихотэ-Алиня (Приморский край) / А.В. Ветошкина, И.Ю. Чекрызов, А.М. Паничев, Е.А. Вах, Н.В. Барановская, Т.Н. Луценко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 1. – С. 45–56.
16. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане // Литология и полезные ископаемые. – 2004. – № 4. – С. 339–358.
17. Вах Е.А. Геохимия редкоземельных элементов в природных и техногенных водах юга Дальнего Востока России. – Владивосток: Дальневосточный федеральный университет, 2014. – 168 с.
18. Sholkovitz E.R. The aquatic geochemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // Aquatic Geochemistry. – 1995. – Vol. 1. – P. 1–34.
19. Chaddock R.E. Principles and methods of statistics. – Boston, New York: Houghton Mifflin Company, 1925. – 471 p.
20. Kulaksiz 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. – Vol. 37. – P. 973–979.
21. Gimeno M.J., Auque L.F., Nordstrom D.K. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effect of aluminum // Chem. Geol. – 2000. – Vol. 165. – P. 167–180.
22. Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Vakh E.A. Rare earth elements in high pressure CO₂ groundwater from volcanic-sedimentary bedrocks of Sikhote-Alin ridge, Russia // Global Groundwater Resources and Management / Ed. by B.S. Paliwal. – Jodhpur: Scientific Publishers, 2009. – P. 311–329.
23. Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Rare earth elements in river waters // Earth Planet. Sci. Lett. – 1988. – Vol. 89. – P. 35–47.

Информация об авторах

Татьяна Ивановна Романова, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, доцент Высшей нефтяной школы Югорского государственного университета, Россия, 628011, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16. tirom@inbox.ru

Коротков Михаил Геннадьевич, кандидат физико-математических наук, доцент Инженерной школы цифровых технологий Югорского государственного университета, Россия, 628011, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16. m_korotkov@ugrasu.ru

Коржов Юрий Владимирович, кандидат химических наук, доцент Высшей нефтяной школы Югорского государственного университета, Россия, 628011, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16. ukor1962@mail.ru

Поступила в редакцию: 24.01.2024

Поступила после рецензирования: 15.03.2024

Принята к публикации: 16.05.2024

REFERENCES

1. Kotelnikova A.D., Rogova O.B., Stolbova V.V. Lantanoids in soil: intake, content, effect on plants, genotoxicity (review). *Soil science*, 2021, no 1, pp. 100–119. (In Russ.)
2. Chudaev O.V., Chudaeva V.A. Microelements and elements of a rare-earth group in the mineral waters of Primorye. *Geology and mining in Primorye past, present and future*. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2000. pp. 93–96. (In Russ.)
3. Chudaev O.V., Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Bragin I.V., Kalitina E.G. *Geochemical features of the behavior of rare earths in the waters of the Russian Far East under natural and anthropogenic anomalies*. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2017. 152 p. (In Russ.)
4. Guseva N.V., Kopylova Yu.G., Leushishina S.K. Prevalence of rare earths in the natural waters of Khakassia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 322, no. 1, pp. 141–146. (In Russ.)
5. Drebot V.V., Lepokurova O.E. Distribution of rare earths in the natural waters of the Torey Lakes region as a result of interaction in the water-rock system. *Geological evolution of water interaction with rocks. Works of the V All-Russian Scientific Conference with international participation named after Professor S.L. Shvartsev*. Tomsk, October 16–21, 2023. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. House, 2023. pp. 8–12. (In Russ.)
6. Kharitonova N.A., Vakh E.A., Chelnokov G.A., Chudaev O.V., Aleksandrov I.A., Bragin I.O. Geochemistry of rare-earths in the groundwater of the Sikhote-Alin folded region (Far East of Russia). *Pacific geology*, 2016, vol. 35, no. 2, pp. 68–83. (In Russ.)
7. Cendon D.I., Rowling B., Hughes C.E., Payne T.E., Hankin S.I., Harrison J.J., Peterson M.A., Stopic A., Wong H., Gadd P. Rare earth elements and yttrium as tracers of waste/rock-groundwater interactions. *Science of The Total Environment*, 2022, vol. 830, pp. 1–15.
8. Liu Y., Wu Q., Jia H., Wang Z., Gao S., Zeng J. Anthropogenic rare earth elements in urban lakes: Their spatial distributions and tracing application. *Chemosphere*, 2022, vol. 300, pp. 1–10.
9. Weltje L., Heidenreich H., Zhu W., Wolterbeek H.T., Korhammer S., Goeij J.J.M., Markert B. Lanthanide concentrations in freshwater plants and molluscs, related to those in surface water, pore water and sediment. A case study in The Netherlands. *Sci Total Environ*, 2002, Mar 8, vol. 286 (1–3), pp. 191–214. DOI: 10.1016/S0048-9697(01)00978-0.
10. Kuskovskiy V.S., Platonov E.P. The need to organize monitoring of groundwater on the territory of the Samarovsky Chugas park (Khanty-Mansiysk). *Ways to realize the oil and gas potential of the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug*. Vol. 3. *Seventh Scientific and Practical Conference*. Khanty-Mansiysk, 2004. pp. 262–268. (In Russ.)
11. Lukyanenko A.A., Ivanova L.I., Korzhov Yu.V. Hydrochemical typification and features of the formation of the ion composition of the surface waters of the Samarov remnant. *Problems of hydrogeology, engineering geology and hydrogeoecology. Materials*

- of the All-Russian scientific conference dedicated to the 80th anniversary of the Department of Hydrogeology, Engineering Geology and Hydrogeoecology of Tomsk Polytechnic University. Ed. by S.L. Shvartsev. Tomsk, NTL Publ. House, 2011. pp. 364–367. (In Russ.)
12. Romanova T.I., Khvashchevskaya A.A., Kopylova Yu.G. The prevalence of chemical elements in the groundwater of the Samarovsky Chugas Natural Park (Khanty-Mansiysk). *Issues of sustainable development of society*, 2020, no. 9, pp. 534–546. (In Russ.)
 13. Romanova T.I., Kopylova Yu.G. Varieties of geochemical water types of springs in Khanty-Mansiysk. *Geological evolution of the interaction of water with rocks. Proc. of the V All-Russian Scientific Conference with international participation named after Professor S.L. Shvartsev*. Tomsk, October 16–21, 2023. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. House, 2023. pp. 292–296. (In Russ.)
 14. *Geography and ecology of the city of Khanty-Mansiysk and its natural environment*. Ed. by Prof. V.I. Bulatov. Khanty-Mansiysk, JSC «Information and Publishing Center» Publ. House, 2007. 187 p. (In Russ.)
 15. Vetoshkina A.V., Chekryzhov I.Yu., Panichev A.M., Vakh E.A., Baranovskaya N.V., Lutsenko T.N. Radioactive (Th, U) and rare-earths elements in the natural waters of the central Sikhote-Alin (Primorsky Territory). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 1, pp. 45–56. (In Russ.)
 16. Dubinin A.V. Geochemistry of rare earths in the ocean. *Lithology and Minerals*, 2004, no. 4, pp. 339–358. (In Russ.)
 17. Vakh E.A. *Geochemistry of rare-earth elements in the natural and man-caused waters of the south of the Russian Far East*. Vladivostok, Far Eastern Federal University Publ., 2014. 168 p. (In Russ.)
 18. Sholkovitz E.R. The aquatic geochemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry*, 1995, vol. 1, pp. 1–34.
 19. Chaddock R.E. *Principles and methods of statistics*. Boston, New York, Houghton Mifflin Company, 1925. 471 p.
 20. Kulaksiz 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, vol. 37, pp. 973–979.
 21. Gimeno M.J., Auque L.F., Nordstrom D.K. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effect of aluminum. *Chem. Geol.*, 2000, vol. 165, pp. 167–180.
 22. Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Vakh E.A. Rare earth elements in high pressure CO₂ groundwater from volcanic-sedimentary bedrocks of Sikhote-Alin ridge, Russia. *Global Groundwater Resources and Management*. Ed. by B.S. Paliwal. Jodhpur, Scientific Publ., 2009. pp. 311–329.
 23. Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Rare earth elements in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1988, vol. 89, pp. 35–47.

Information about the authors

Tatiana I. Romanova, Cand. Sc., Associate Professor, Ugra State University, 16, Chekhov street, Khanty-Mansiysk, 628012, Russian Federation. tirom@inbox.ru

Mihail G. Korotkov, Cand. Sc., Associate Professor, Ugra State University, 16, Chekhov street, Khanty-Mansiysk, 628012, Russian Federation. m_korotkov@ugrasu.ru

Yuri V. Korzhov, Cand. Sc., Associate Professor, Ugra State University, 16, Chekhov street, Khanty-Mansiysk, 628012, Russian Federation. ykor1962@mail.ru

Received: 24.01.2024

Revised: 15.03.2024

Accepted: 16.05.2024