

А. П. Реутова^{1}, А. А. Максимова^{1,2}, А. А. Хващевская³*

Редкоземельные элементы в природных водах Новосибирской городской агломерации

¹ Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Российская Федерация

² Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН,
г. Новосибирск, Российская Федерация

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск,
Российская Федерация

* e-mail: a.reutova@g.nsu.ru

Аннотация. В настоящей работе приведены первые данные по распределению редкоземельных элементов в природных водах Новосибирской городской агломерации. Воды преимущественно HCO_3 Mg-Ca состава с величиной общей минерализации 136 – 1087 мг/дм³ и содержанием кремния 0,14 – 12,67 мг/дм³. Геохимические параметры среды изменяются от восстановительных (Eh -74,4 мВ) до окислительных (Eh +344,0 мВ), значения водородного показателя составляют 7,3 – 9,5, содержание $\text{O}_{2\text{раств.}}$ находится в диапазоне от 1,26 до 20,28 мг/дм³. По распределению редкоземельных элементов в водах обнаружено, что в Заельцовском, Кировском и Ленинском районах г. Новосибирска питание поверхностных вод осуществляется из двух источников: атмосферного, а также за счет подземного стока. Такая же картина установлена при изучении водных объектов Колыванского, Маслянинского и Мошковского районов Новосибирской области.

Ключевые слова: гидрогеохимия, редкоземельные элементы, Новосибирская городская агломерация

A. P. Reutova^{1}, A. A. Maksimova^{1,2}, A. A. Khvachshevskaya³*

Rare earth elements in surface waters of Novosibirsk urban agglomeration

¹Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation

²Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS,
Novosibirsk, Russian Federation

³ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

* e-mail: a.reutova@g.nsu.ru

Abstract. This work presents results of study of rare earth elements distribution in surface waters in the Novosibirsk agglomeration. Water composition is mainly HCO_3 Mg-Ca, mineralization value 136 – 1087 mg/dm³ and content of silicon 0,14 – 12,67 mg/dm³. Geochemical parameters of the environment change from reducing (Eh -74,4 mV) to oxidizing (Eh +344,0 mV), value of hydrogen index is 7,3 – 9,5, $\text{O}_{2\text{dis.}}$ concentration range from 1,26 to 20,28 mg/dm³. According to REE distribution it was discovered that in Zaeltsovsky, Kirovsky and Leninsky districts of the Novosibirsk city surface water's supply is not only atmospheric, but also ground waters have a great impact on it. Same situation is established in Kolivansky, Maslyaninsky and Moshkovsky districts of Novosibirsk region.

Keywords: hydro geochemistry, Rare earth elements, Novosibirsk urban agglomeration

Введение

Качество природных вод и вод, используемых для питьевого водоснабжения, непосредственно зависит от природных и антропогенных факторов. Интерес к изучению редкоземельных элементов возрастает из года в год. Это связано с их использованием в качестве трассеров геохимических процессов. Для этого необходимо понимать особенности поведения и законы фракционирования отдельных РЗЭ в поверхностных условиях. Также наряду с их поступлением в окружающую среду, связанным с естественными источниками, увеличивается поступление РЗЭ от промышленных предприятий, сельскохозяйственной деятельности и многого другого. Данная проблема актуальна на сегодняшний день и результаты исследований представлены в работах [1-6].

Новосибирск и Новосибирская область (НСО) не является исключением, так как это один из важнейших производственных промышленных узлов в России. Поэтому важно проводить оценку концентрации редкоземельных элементов в природных водах. Последние исследования по этой теме освещены в следующих работах [7-10].

Материалы и методы

В ходе экспедиционных работ в весенне-осенний период 2019 – 2022 годов было отобрано 104 пробы поверхностных вод (реки, озера) в пределах Обь-Зайсанской складчатой области (рис. 1). На месте отбора проб проводилось определение быстроизменяющихся параметров таких, как pH, Eh, температура, содержание растворенного O₂ и HCO₃⁻ с помощью мультипараметрового измерителя pH/ОВП/проводимости Hanna HI98195 и оксиметра Hanna HI98198. Активность радона измерялась на приборном комплексе «Альфарад плюс» в лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири ИНГГ СО РАН. Химический состав природных вод изучался в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Инженерной школы природных ресурсов Томского политехнического университета методами титриметрии, ионной хроматографии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

При построении спектров распределения редкоземельных элементов, их содержания были нормированы на хондрит ввиду того, что изученные воды находятся в пределах распространения гранитных массивов.

Европиевая аномалия рассчитана по формуле:

$$\frac{Eu}{Eu} = \frac{Eu_n}{(Sm_n + Gd_n)/2},$$

где Eu_n, Sm_n, Gd_n – концентрации, нормированные к хондриту.

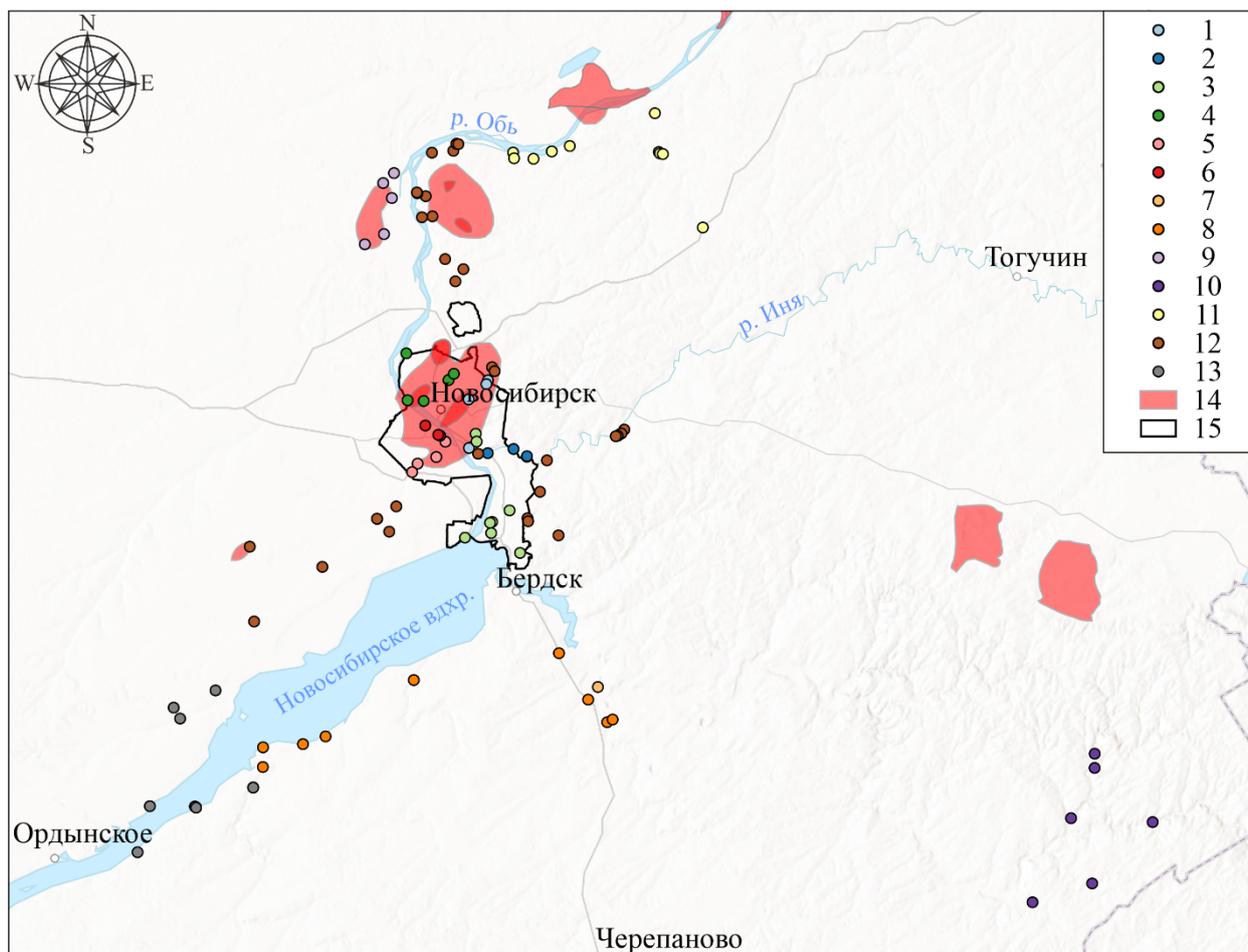


Рис. 1. Местоположение объектов исследования.

Условные обозначения: районы г. Новосибирска: 1 – Дзержинский; 2 – Первомайский; 3 – Советский; 4 – Заельцовский; 5 – Кировский; 6 – Ленинский. 7 – г. Искитим. районы НСО: 8 – Искитимский; 9 – Колыванский; 10 – Маслянинский; 11 – Мошковский; 12 – Новосибирский; 13 – Ордынский. 14 – гранитоиды; 15 – граница г. Новосибирска

Результаты и обсуждение

Геологическое строение

Территория исследования расположена в пределах Обь-Зайсанской складчатой области герценид и Алтае-Саянской складчатой области каледонид (Салаирская складчатая зона), где распространены юрско-кембрийские отложения. К Салаирской складчатой зоне относится Маслянинский район, где было отобрано 6 проб. На данной территории распространены преимущественно девонские и кембрийские отложения, представленные известняками, аргиллитами, алевролитами, песчаниками, туфопесчаниками. На территории Обь-Зайсанской складчатой области распространены юрско-девонские отложения. Породы юрского возраста представлены преимущественно песчаниками, алевролитами, аргиллитами и бурыми или каменными углями. Отложения каменноугольной системы слагают аргиллиты, алевролиты, тонкослоистые песчаники и известняки.

Девонские отложения представлены алевролитами, аргиллитами, полимиктовыми песчаниками, глинистыми сланцами, андезитами их туфами, базальтами, туфопесчаниками, известняками. На северо-западе области распространены гранитоиды второй фазы приобского комплекса ($P_3 - T_1$) и первой фазы барлакского комплекса (T_{1-2}) [11].

Приобский комплекс включает в себя несколько фаз внедрения со сравнительно простым породным составом. Первую фазу слагают диориты, кварцевые диориты, их умеренно-щелочные аналоги и развиты ограничено. Главная фаза включает в себя умеренно-щелочные биотит-роговообманковые граниты с директивными текстурами и граносиениты. Вторая фаза Приобского комплекса слагает крупный Новосибирский массив, представленный второй фазой, сложенной биотитовыми и биотит-амфиболовыми гранитами, субщелочными двуполевошпатовыми гранитами, реже лейкогранитами. Барлакский комплекс имеет монотонный состав, который представлен серыми двуполевошпатовыми среднезернистыми биотитовыми лейкогранитами и гранит-порфирами.

Особенности геохимии природных вод

Изученные воды по составу преимущественно гидрокарбонатные магниевокальциевые (рис. 2) с величиной общей минерализации, варьирующей от 136 до 1087 мг/дм³, и содержанием кремния 0,14 – 12,67 мг/дм³. Геохимические параметры среды изменяются от восстановительных ($Eh -74,4$ мВ) до окислительных ($Eh +344,0$ мВ), значения водородного показателя составляют 7,3 – 9,5, содержание $O_{2\text{раств}}$ находится в диапазоне от 1,26 до 20,28 мг/дм³.

Поверхностные воды Новосибирской городской агломерации были разделены на две группы. К первой относятся воды г. Новосибирска, ко второй – Новосибирской области. Рассмотрим подробнее химический и редкоземельный состав каждой из групп.

Так, воды, расположенные в городской черте, преимущественно SO_4-HCO_3 Na-Mg-Ca и $Cl-HCO_3$ Na-Mg-Ca состава с величиной минерализации 165 – 712 мг/дм³. Геохимические параметры среды по окислительно-восстановительному потенциалу разделяются на переходный и окислительный тип с $Eh +92,6 - +344$ мВ (по Щербакову А.В. [12]) с рН от 7,4 до 9,3, что соответствует нейтральным, слабощелочным и щелочным водам, содержание растворенного кислорода изменяется от 1,26 до 20,28 мг/дм³. Сумма легких редкоземельных элементов (ЛРЗЭ) изменяется в пределах городской черты от $9,74 \cdot 10^{-6}$ до $0,0072$ мг/дм³, а тяжелых РЗЭ (ТРЗЭ) от $1,95 \cdot 10^{-7}$ до $7,10 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³. Спектры распределения редкоземельных элементов пологие, с преобладанием ЛРЗЭ (рис. 3а, табл. 1).

Можно заметить, что в разных районах города спектры РЗЭ отличаются друг от друга (рис. 3а). Так, для вод Дзержинского, Первомайского и Советского районов характерны пологие спектры с легким спадом в сторону легких РЗЭ. У вод Заельцовского, Кировского и Ленинского районов совершенно другая картина: установлена европейская аномалия, которая варьирует от 15,48 до 41,43, концентрации ЛРЗЭ в данных водах меньше в 36 раз, а ТРЗЭ в 46 (табл. 1).

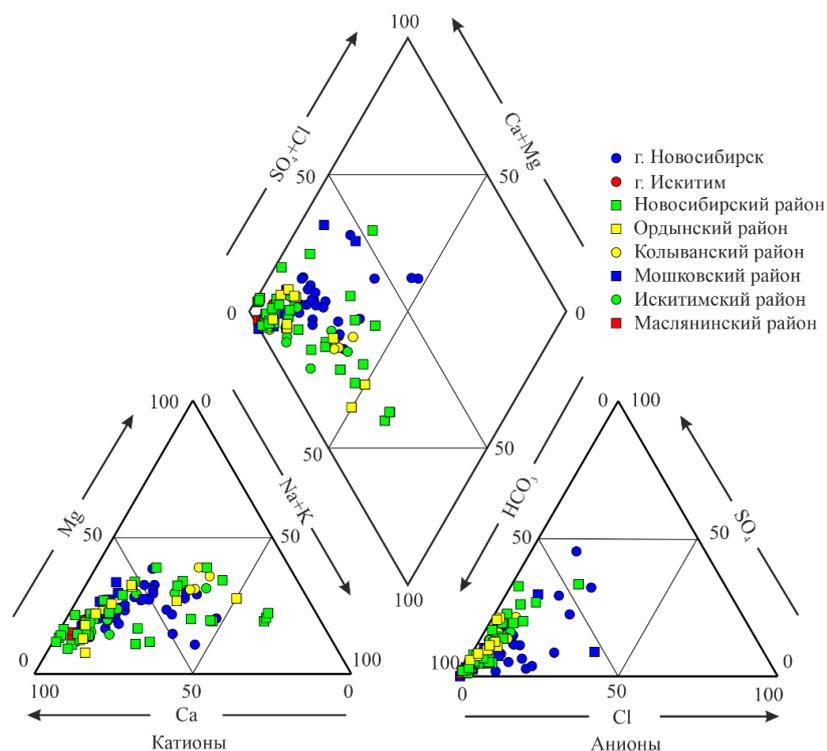


Рис. 2. Диаграмма Пайпера химического состава природных вод НГА

Таблица 1

Редкоземельный состав изученных природных вод

		ЛРЗЭ	ТРЗЭ	Eu*
г. Новосибирск	Дзержинский район	$5,87 \cdot 10^{-4}$ - $8,36 \cdot 10^{-4}$ $6,79 \cdot 10^{-4}$	$7,58 \cdot 10^{-5}$ - $1,16 \cdot 10^{-4}$ $9,16 \cdot 10^{-5}$	0,47-1,55 0,92
	Первомайский район	$6,12 \cdot 10^{-5}$ - $3,07 \cdot 10^{-4}$ $2,21 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-6}$ - $1,46 \cdot 10^{-4}$ $4,55 \cdot 10^{-5}$	0,82-2,66 1,47
	Советский район	$1,99 \cdot 10^{-5}$ -0,0072 0,0018	$1,12 \cdot 10^{-6}$ - $7,10 \cdot 10^{-4}$ $2,04 \cdot 10^{-4}$	0,73-9,98 2,37
	Заельцовский район	$9,74 \cdot 10^{-6}$ - $2,03 \cdot 10^{-5}$ $1,40 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$ - $1,36 \cdot 10^{-6}$ $7,25 \cdot 10^{-7}$	41,42
	Кировский район	$1,77 \cdot 10^{-5}$ - $3,68 \cdot 10^{-5}$ $2,74 \cdot 10^{-5}$	$1,40 \cdot 10^{-6}$ - $4,06 \cdot 10^{-6}$ $2,63 \cdot 10^{-6}$	15,48-26,20 20,72
	Ленинский район	$4,20 \cdot 10^{-5}$ - $1,31 \cdot 10^{-4}$ $7,56 \cdot 10^{-5}$	$3,31 \cdot 10^{-6}$ - $1,26 \cdot 10^{-5}$ $6,65 \cdot 10^{-6}$	2,27-15,66 8,96
Новосибирская область	Колыванский район	$7,71 \cdot 10^{-4}$ -0,0013 0,0011	$9,99 \cdot 10^{-5}$ - $2,01 \cdot 10^{-4}$ $1,44 \cdot 10^{-4}$	1,14-1,84 1,41
	Маслянинский район	$6,60 \cdot 10^{-5}$ -0,0011 0,0004	$2,86 \cdot 10^{-6}$ - $1,37 \cdot 10^{-4}$ $4,68 \cdot 10^{-5}$	1,15-9,27 3,82
	Мошковский район	$4,27 \cdot 10^{-5}$ - $5,76 \cdot 10^{-4}$ $2,51 \cdot 10^{-4}$	$2,74 \cdot 10^{-6}$ - $7,33 \cdot 10^{-5}$ $2,81 \cdot 10^{-5}$	1,13-39,72 8,29
	Искитимский район	$1,33 \cdot 10^{-5}$ -0,0017 0,0005	$5,00 \cdot 10^{-7}$ - $1,94 \cdot 10^{-4}$ $5,91 \cdot 10^{-5}$	0,52-7,41 2,52
	Новосибирский район	$1,01 \cdot 10^{-5}$ -0,0047 0,0008	$6,97 \cdot 10^{-6}$ - $6,57 \cdot 10^{-4}$ $1,07 \cdot 10^{-4}$	0-13,35 2,13
	Ордынский район	$8,99 \cdot 10^{-5}$ -0,0058 0,0011	$5,41 \cdot 10^{-6}$ - $7,12 \cdot 10^{-4}$ $1,38 \cdot 10^{-4}$	0,20-7,13 2,97

Примечание: содержания ЛРЗЭ и ТРЗЭ приведены в мг/дм³, Eu* – европиевая аномалия.

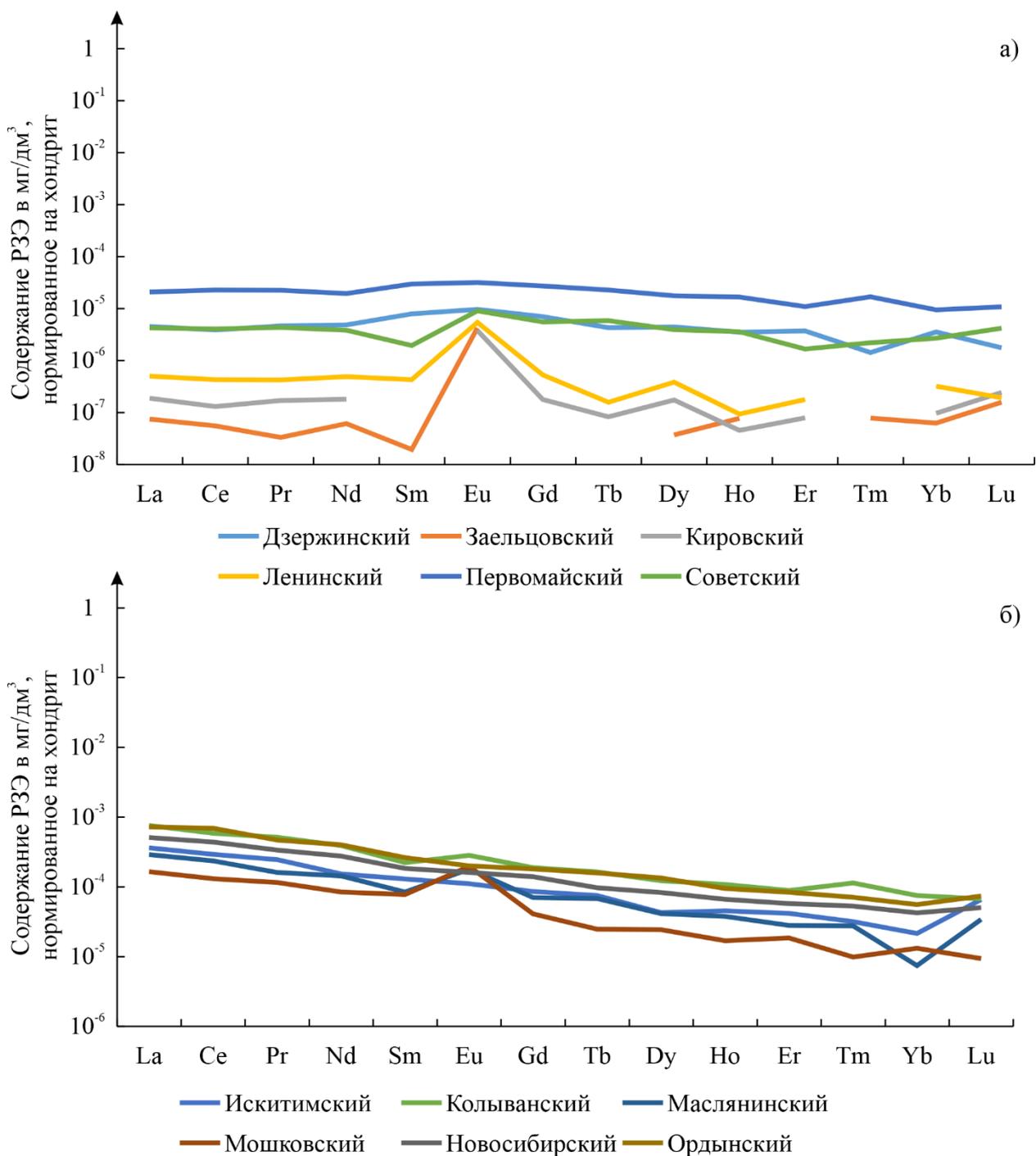


Рис.3. Спектры распределения редкоземельных элементов в природных водах г. Новосибирска (а) и Новосибирской области (б)

Изученные воды Новосибирской области преимущественно HCO_3 Ca-Mg состава с величиной минерализации 136 – 1087 мг/дм³. Геохимические параметры среды изменяются от восстановительных (Eh -74,4 мВ) до окислительных (Eh +264,3 мВ) с широкой вариацией рН от 7,3 до 9,5, что соответствует нейтральным, слабощелочным и щелочным водам, содержание растворенного кислорода изменяется от 1,65 до 19,75 мг/дм³. Сумма ЛРЗЭ варьирует от $1,01 \cdot 10^{-}$

⁵ до $5,77 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³, а тяжелых ТРЗЭ от $5,00 \cdot 10^{-7}$ до $7,12 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³. Спектры распределения редкоземельных элементов с отрицательным наклоном в сторону ТРЗЭ (рис. 3б, табл. 1). Воды Колыванского, Маслянинского и Мошковского районов отличаются от Искитимского, Новосибирского и Ордынского наличием европейской аномалии, которая составляет 1,13 – 39,72.

Выводы

По результатам изучения редкоземельных элементов в поверхностных водах г. Новосибирска было установлено явное различие вод Дзержинского, Первомайского и Советского районов от Заельцовского, Кировского и Ленинского. Это выражается в более низких концентрациях РЗЭ и положительной европейской аномалии в последних. Так как спектры распределения РЗЭ для вод Заельцовского, Кировского и Ленинского районов схожи между собой, и воды протекают на территории распространения гранитоидов, вероятно, что по содержаниям в них РЗЭ можно судить о значительном вкладе подземных вод в их питание. Воды Советского и Первомайского районов дренируют осадочные породы девонского возраста, а воды Дзержинского района протекают в поле распространения гранитоидов, но спектры распределения РЗЭ для вод данных районов сопоставимы. Вероятно, озерные воды Дзержинского района подвержены разгрузке подземных вод четвертичного комплекса, в следствие чего и наблюдается такая картина.

Поверхностные воды Новосибирской области также различаются друг от друга. Так, в водах Колыванского, Маслянинского и Мошковского районов выявлена положительная европейская аномалия, что может говорить о вкладе подземных вод в их питание. А воды Искитимского, Новосибирского и Ордынского районов в основном дренируют осадочные породы кембрийского и девонского возраста, с незначительным вкладом подземных вод в их питание.

Благодарности

Полевые работы выполнены при финансовой поддержке проектов Министерства науки и высшего образования РФ №№ FSWW-2023-0008, FWZZ-2022-0014, аналитические работы по изучению химического состава подземных вод, распределения редкоземельных элементов – при поддержке проекта № 22-17-20029 Российского научного фонда и Правительства Новосибирской области.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Middlesworth P.E., Wood S.A. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part 7. REE, Th and U contents in thermal springs associated with the Idaho batholith // Applied Geochemistry. – 1998. – Vol. 13. – No. 7. – Pp. 861-884.
2. Johannesson K.H., Farnham I.M., Guo C., Stetzenbach K.J. Rare earth element fractionation and concentration variations along a groundwater flow path within a shallow, basin-fill aquifer, southern Nevada, USA // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1999. – Vol. 63. – No. 18. – Pp. 2697–2708.
3. Ma L., Dang D.H., Wang W., Evans R.D., Wang W.-X. Rare earth elements in the Pearl River Delta of China: Potential impacts of the REE industry on water, suspended particles and oysters☆ // Environmental Pollution. – 2019. – V. 244. P. 190-201.

4. Atinkpahoun C.N.H., Pons M.-N., Louis P., Leclerc J.-P., Soclo H.H. Rare earth elements (REE) in the urban wastewater of Cotonou (Benin, West Africa) // *Chemosphere*. – 2020. – V. 251. – 126398.
5. Харитоновна Н.А., Вах Е.А. Редкоземельные элементы в поверхностных водах Амурской области. Особенности накопления и фракционирования // *Вестник Томского государственного университета*. – 2015. – №396. – С. 232-244.
6. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Особенности накопления и фракционирования редкоземельных элементов в поверхностных водах Дальнего Востока в условиях природных и антропогенных аномалий // *Геохимия*. – 2011. – №5. – С. 523-549.
7. Derkachev A.S., Maksimova A.A., Novikov D.A., Dultsev F.F., Sukhorukova A.F., Chernykh A.V., Khvashevskaya A.A. Nature of radioactivity of quarry drainage waters in the Novosibirsk region // *Mining Science and Technology*. – 2022. – № 3. – Pp. 216-230.
8. Novikov D.A., Dultsev F.F., Sukhorukova A.F., Maksimova A.A., Chernykh A.V., Derkachyov A.S. Monitoring of radionuclides in the natural waters of Novosibirsk, Russia // *Groundwater for Sustainable Development*. – 2021. – V. 15. – Pp. 1-8.
9. Novikov D.A., Kopylova Yu.G., Pyryaev A.N., Maksimova A.A., Derkachev A.S., Sukhorukova A.F., Dultsev F.F., Chernykh A.V., Khvashhevskaya A.A., Kalinkin P.N., Petrozhitsky A.V. Radon-rich waters of the Tulinka aquifers, Novosibirsk, Russia // *Groundwater for Sustainable Development*. – 2023. – V. 20. – Pp. 1-11
10. Новиков Д.А., Пыряев А.Н., Максимова А.А., Сухорукова А.Ф., Дульцев Ф.Ф., Деркачев А.С., Черных А.В., Хващевская А.А. Об открытии слаборадоновых вод - Седова заимка // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Е. 333. – № 12. – С. 61-73.
11. Бабин Г.А., Черных А.И., Головина А.Г., Жигалов С.В., Долгушин С.С., Ветров Е.В., Кораблева Т.В., Бодина Н.А., Светлова Н.А., Федосеев Г.С., Хилько А.П., Епифанов В.А., Лоскутов Ю.И., Лоскутов И.Ю., Михаревич М.В., Пихутин Е.А. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Алтай-Саянская. Лист N-44 – Новосибирск. Объяснительная записка. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2015. – 392 с.
12. Щербаков А.В. Геохимия термальных вод. – М.: Наука, 1968. – 237 с.

© А. П. Реутова, А. А. Максимова, А. А. Хващевская, 2023