СОДЕРЖАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕЧНЫХ ВОДАХ ЕВРЕЙСКОЙ АВТОНОМНОЙ ОБЛАСТИ

Вах Е.А.^{1,3}, Петухов В.И.¹, Вах А.С.^{2,1}, Кишкарева И.О.¹, Зубцова А.С.¹

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, E-mail: petukhovv@mail.ru

²Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, E-mail: Vakh@fegi.ru

³Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, E-mail: Adasea@mail.ru.

АННОТАЦИЯ: Проведено исследование в разные годы летнего периода на реках Еврейской автономной области. Изучен макро- и микросостав наиболее крупных рек данной области. Среднее значение по минерализации рек составляет около 30,8 мг/л. Общий тип вод гидрокарбонатный – магний – натрий – кальциевый. Полученные авторами данные по содержанию РЗЭ показывают, что региональный уровень их суммарных концентраций растворенных форм в изученных реках изменяется от 0,46 до 3,33 мкг/л. Профиль распределения РЗЭ в пресных водах региона однотипен и характеризуется отрицательной Се аномалией и положительной Eu аномалией.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время качество воды является острой проблемой в современном мире. Реки с давних времен являются хозяйственным центром для человека. В некоторых водах встречаются повышенные концентрации элементов, что с одной стороны говорит об особенностях дренирующих пород, а с другой о загрязнении различными типами промышленных и хозяйственно-бытового сброса. То есть, влияние человеческой деятельности однозначно сказывается на химическом составе вод рек [5].

В последнее время редкоземельные элементы (РЗЭ) активно изучаются во всех типах природных вод. РЗЭ являются чувствительными индикаторами геоэкологического состояния природно-техногенных систем [3, 5]. Кроме того, в последние годы появились работы по изучению редкоземельных элементов как одного из новых и малоизученных химических загрязнителей окружающей среды. Редкоземельные элементы обладают токсичными свойствами и отрицательно влияют на здоровье человека. В отечественной практике установлено ПДК для питьевой воды только для Eu (0,3 мг/л) и Sm (0,024 мг/л) [2].

На сегодняшний день, в литературе практически нет данных о гидрогеохимических показателях и распределению РЗЭ в реках Еврейской автономной области. В связи с этим встала задача оценить состояние речных вод в летний период различные годы для Еврейской автономной области и внести вклад для определения регионального фона содержания РЗЭ для данной территории.

2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Географическая сеть Еврейской автономной области представлена в основном малыми реками длиной менее 10 км каждая. Как следствие, крайне неравномерно распределение речной сети по административным районам области. На сегодняшний день есть данные об ухудшении качества воды практически во всех водотоках области. Все это привело к тому, что крупные водотоки (р. Хинган, р. Л.Хинган, р. Б. Бира, р. Кульдур) по индексу загрязненности воды из 3 класса «умеренно загрязненные» перешли в 4-5 класс «грязные» [1].

В пределах рассматриваемой территории за исследуемый период были отобраны пробы в наиболее крупных реках, находящихся неподалеку от трассы М-60. В 2011 году исследовались реки: Хинган, Кульдур, Каменушка, Сагды-Бира; 2014 год: Будукан, Никита, Трек; 2017 год: Демнукан, Будукан, Березняковая, Бира, р. Сагды-Бира, р. Трек, р. Большой Ин, р. Тунгуская.

3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При отборе проб были определены основные физико-химических параметров вод (рН, Т, запах, цвет, вкус, наличие взвесей и др.). Пробы для анализа катионов и анионов отфильтровывались на месте отбора через мембранный фильтр размером 0,45 микрон. Подобная процедура в настоящее время является общепринятой и позволяет отделить растворенную часть от взвеси. Пробы воды для анализа катионов и кремния консервируются путем подкисления сверхчистой HNO_3 до $\text{pH} = 0$. Отфильтрованные пробы помещались в специальные инертные контейнеры и хранились в холодильнике до лабораторных исследований. Для анализа анионов отфильтрованная проба по-

мещалась в отдельный пластиковый контейнер без подкисления. Для определения концентрации гидрокарбонатного (HCO_3^-) иона применялся метод расчетный [7]. Концентрация анионов измерялась на жидкостном ионном хроматографе фирмы “Shimadzu. Определение содержания микроэлементов выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7700 (Agilent Techn., США). Химический и микроэлементный состав вод анализировался в Центре коллективного пользования Дальневосточного геологического института ДВО РАН. Отбор проб производился в летний период 2011, 2014 и 2017 гг.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате проведенных исследований авторами выявлены следующие характеристики вод ЕАО. Определен макро- и микросостав исследуемых вод, в сравнении с ПДК для рыбохозяйственного назначения [4].

По полученным данным, среднее значение по минерализации рек Еврейской автономной области составляет около 30,8 мг/л. Максимальная минерализация зарегистрирована в реке Демнукан (45,6 мг/л) в 2017 году, а минимальное в реке Большой Ин (8,6 мг/л). Общий тип вод рек Еврейской автономной области гидрокарбонатный – магний – натрий – кальциевый. Значения pH в реках ЕАО отличается друг от друга. Реки, отобранные в засушливый период 2011 года, имеют слабокислые значения pH от 5,76–5,81 (Хинган, Кульдур, Каменушка, Сагды-Бира). Нейтральное значение pH (6,4–6,9), имеют реки, которые исследовались в 2017 году: Будукан, Никита, Трек, Демнукан, Березняковская, Большой Ин, Тунгуская).

Полученные данные по микроэлементам, указывают на высокие концентрации некоторых значений в реках ЕАО. В сравнении с ПДК превышения установлены для алюминия (Al), меди (Cu), железа (Fe), марганца (Mn), никеля (Ni) и цинка (Zn). Проанализировав эти данные можно выявить закономерности и особенности геоэкологического состояния вод. Такие превышения могут быть связаны как с местом расположения рек вблизи предприятия, так и с природными особенностями территории. Так однозначное влияние на реку Бира оказывает завод силовых трансформаторов, шпалопропиточный завод, карьеры и шахты, которые находятся в эксплуатационном периоде. Также повышенная концентрация железа в реках Демнукан, Каменушка, Сагды-Бира, Березняковская связаны с крупным

месторождением железа на северо-западе края. Превышение никеля в реке Сагды-Бира (2017г.) возможно связано влиянием автодороги, вблизи которой протекает река, так как этот элемент при сжигании из нефтепродуктов высвобождается в больших количествах. Превышение меди в пробах рек Сагды-Бира (8,91 мкг/л), Трек (4,63 мкг/л) – влияние автодороги вблизи мест отбора проб на этих реках.

Обобщенные результаты изучения содержания РЗЭ в водотоках ЕАО области показывают, что региональный уровень концентраций растворенных форм в пресных поверхностных водах варьирует от 0,46 до 3,33 мкг/л (см. таблицу). При сравнении этих данных с мировыми значениями, согласно Treatise on Geochemistry [6] среднее содержание суммы РЗЭ в речных водах мира около 0,73 мкг/л, мы наблюдаем явное превышение этих показателей.

Наиболее высокие значения РЗЭ характерны для рек: Хинган (1,96 мкг/л), Сагды-Бира 2011 (3,33 мкг/л), Никита (1,35 мкг/л), Сагды-Бира 2017 (1,52 мкг/л). Низкие концентрации РЗЭ отмечены в реках: Будукан (0,97 мкг/л), Березняковская (0,46 мкг/л), Большой Ин (0,70 мкг/л), Тунгуская (0,68 мкг/л). Во всех изученных водотоках концентрации легких РЗЭ значительно выше, чем тяжелых, они составляют 83–89% от суммы всех РЗЭ. При этом наиболее обогащены легкими РЗЭ реки: Сагды-Бира, Никита, Трек и Демнукан, а наиболее обеднены – реки: Кульдур и Каменушка.

Профили распределения РЗЭ в реках Еврейской автономной области, нормированные по отношению к североамериканскому сланцу, относительно однотипны и характеризуются обогащением РЗЭ средней группы РЗЭ (рис. 1). Показатель соотношений $\text{La}/\text{Yb}_{\text{sn}}$ варьирует в весьма значительных пределах – от 0,65 до 1,99, что отражает весьма неравномерный характер обогащения вод тяжелыми и легкими РЗЭ. Все спектры имеют четко выраженную отрицательную цериевую аномалию ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0,49\text{--}0,90$) и ярко выраженную положительную европиевую аномалию ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1,51\text{--}2,92$).

Если внимательно посмотреть на рисунок нормированных значений РЗЭ, то отчетливо видно, что для всех рек (которые отбирались в 2011 2014 и 2017 гг.) характерны одинаковые профили распределения, которые очень схожи между собой. На основании этого можно сделать вывод о том, что если нет сильного техногенного воздействия, то профиль распределения РЗЭ для Еврейской автономной области однотипен.

Таблица 1. Содержание растворенной формы редкоземельных элементов в водных пробах рек ЕАО (мкг/л)

Год отбора	2011				2014			2017							
Номер рек	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
La	0,341	0,228	0,267	0,751	0,204	0,264	0,270	0,185	0,119	0,090	0,193	0,348	0,237	0,146	0,141
Ce	0,608	0,325	0,322	1,120	0,435	0,490	0,408	0,368	0,266	0,142	0,257	0,463	0,388	0,193	0,189
Pr	0,106	0,071	0,076	0,193	0,059	0,070	0,066	0,048	0,035	0,025	0,055	0,091	0,065	0,039	0,036
Nd	0,483	0,328	0,321	0,767	0,248	0,282	0,260	0,202	0,152	0,103	0,226	0,370	0,275	0,164	0,156
Sm	0,109	0,079	0,074	0,144	0,059	0,058	0,052	0,041	0,036	0,023	0,051	0,071	0,057	0,034	0,034
Eu	0,013	0,009	0,008	0,019	0,008	0,007	0,011	0,007	0,005	0,004	0,006	0,010	0,012	0,007	0,006
Gd	0,109	0,080	0,071	0,128	0,063	0,057	0,053	0,040	0,038	0,022	0,049	0,065	0,054	0,034	0,036
Tb	0,015	0,011	0,010	0,017	0,009	0,008	0,007	0,005	0,005	0,003	0,007	0,008	0,007	0,005	0,005
Dy	0,076	0,059	0,060	0,081	0,051	0,045	0,037	0,028	0,030	0,018	0,038	0,040	0,038	0,027	0,030
Ho	0,015	0,012	0,012	0,015	0,011	0,009	0,007	0,006	0,006	0,004	0,008	0,008	0,007	0,006	0,006
Er	0,040	0,033	0,033	0,044	0,033	0,027	0,022	0,017	0,019	0,012	0,024	0,023	0,023	0,018	0,017
Tm	0,006	0,004	0,005	0,006	0,004	0,004	0,003	0,002	0,003	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Yb	0,034	0,027	0,030	0,037	0,030	0,027	0,018	0,015	0,018	0,012	0,022	0,021	0,021	0,018	0,016
Lu	0,005	0,004	0,005	0,006	0,005	0,004	0,003	0,002	0,003	0,002	0,004	0,003	0,003	0,003	0,002
Y	0,328	0,271	0,296	0,404	0,304	0,267	0,249	0,167	0,186	0,120	0,230	0,234	0,238	0,172	0,181
LREE	1,66	1,04	1,07	2,99	1,01	1,17	1,07	0,85	0,61	0,39	0,79	1,35	1,03	0,58	0,56
HREE	0,30	0,23	0,23	0,33	0,21	0,18	0,15	0,11	0,12	0,08	0,16	0,17	0,16	0,11	0,11
ΣREE	1,96	1,27	1,29	3,33	1,22	1,35	1,22	0,97	0,74	0,46	0,94	1,52	1,19	0,70	0,68
Y/Ho	22,16	22,97	25,52	26,23	28,41	29,34	33,24	30,01	29,84	30,53	29,03	29,94	32,12	29,78	30,99
(La/Yb) _{SN}	0,96	0,81	0,85	1,99	0,65	0,96	1,48	1,21	0,63	0,72	0,84	1,64	1,11	0,77	0,85
Eu/Eu*	1,56	1,51	1,57	1,87	1,69	1,62	2,77	2,39	1,73	2,63	1,54	1,94	2,92	2,87	2,34
Ce/Ce*	0,69	0,55	0,49	0,64	0,86	0,78	0,67	0,85	0,90	0,66	0,54	0,57	0,68	0,56	0,58

Примечание: 2011 год отбора: 1 – р. Хинган, 2 – р. Кульдур, 3 – р. Каменушка, 4 – р. Сагды-Бира; 2014 год отбора: 5 – р. Будукан, 6 – р. Никита, 7 – р. Трек; 2017 год отбора: 8 – р. Демнукан, 9 – р. Будукан, 10 – р. Березняковская, 11 – р. Бира, 12 – р. Сагды-Бира, 13 – р. Трек, 14 – р. Большой Ин, 15 – р. Тунгуская. Определение содержаний РЗЭ выполнено на масс-спектрометре Agilent 7500 (аналитик Е. В. Еловский).

Рис. 1. Профили распределения концентраций редкоземельных элементов реках Еврейской автономной области, нормированные на NASC; 2011 год отбора: 1 – р. Хинган, 2 – р. Кульдур, 3 – р. Каменушка, 4 – р. Сагды-Бира; 2014 год отбора: 5 – р. Будукан, 6 – р. Никита, 7 – р. Трек; 2017 год отбора: 8 – р. Демнукан, 9 – р. Будукан, 10 – р. Березняковская, 11 – р. Бира, 12 – р. Сагды-Бира, 13 – р. Трек, 14 – р. Большой Ин, 15 – р. Тунгуская.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные первые данные по содержанию гидрогеохимии рек и содержанию в них РЗЭ могут быть использованы для дальнейшего мониторинга рек ЕАО и как основа для оценки экологической ситуации территории. Геохимический фон необходим для выявления повышенных концентраций элементов в различных средах. Так как дефицит или превышение оказывают негативное влияние на биоту, а также непосредственно на человека, вызывая различные заболевания и болезни.

Работа выполнена при финансовой поддержке, грант РФФИ 16-35-60098 мол_а_док.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аношкин А.В. Водные ресурсы рек и озер Еврейской автономной области – особенности формирования, динамика, современное состояние и использование // Региональные проблемы. 2010. – Т. 13. – № 1. – С. 23-29.
2. Баренбойм Г.М., Авандеева О.П., Коркина Д.А. Редкоземельные элементы в водных объектах (экологи-

ческие аспекты) // Вода: химия и экология. – 2014. – № 5. – С. 42–55.

3. Вах, Е.А. Геохимия редкоземельных элементов в природных и техногенных водах юга Дальнего Востока России. – М: ДВФУ. – 2014. – 160 с.

4. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: Приказ Министерства сельского хозяйства от 13.12.2016. №552

5. Чудаев О.В. Челноков Г.А., Брагин И.В., Харитонов Н.А., Блохин М.Г., Александров И.А. Фракционирование редкоземельных элементов в реках Восточного и Южного Сихотэ-Алиня в условиях природных и антропогенных аномалий// Тихоокеанская геология. 2015. – Т. 34. № 6. – С. 34-44.

6. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in rivers waters // Treatise on Geochemistry. – 2003. – V.5 – P. 225-272.

7. Moller P., Dulski P. Rare earth elements and Yttrium in mineral and geothermal waters // Geochemistry of the Earth's Surface: Proc. on conference. – Gerstenberger: Balkema. – 1999. – P. 527-530.

THE CONTENT OF RARE EARTH ELEMENTS IN THE RIVER WATERS OF THE JEWISH AUTONOMOUS REGION

Vakh E.A.^{1,3}, Petukhov V.I.¹, Vakh A.S.^{2,1}, Kishkareva I.O.¹, Zubtsova A.S.¹

¹Far Eastern Federal University, Vladivostok, E-mail: petukhovv@mail.ru

²Far Eastern Geological Institute, Vladivostok, E-mail: Vakh@fegi.ru

³V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Vladivostok, E-mail: Adasea@mail.ru.

A study was conducted in different years of the summer period on the rivers of the Jewish Autonomous Region. The macro- and micro-composition of the largest rivers of this region was studied. The average value for the mineralization of rivers is about 30.8 mg/l. The general type of water is hydrocarbonate-magnesium-sodium-calcium. The data obtained by the authors on the REE content show that the regional level of their total concentrations of dissolved forms in the studied rivers varies from 0.46 to 3.33 ppb. The distribution profile of REE in the fresh waters of the region is one-type and is characterized by a negative Ce-anomaly and a positive Eu-anomaly.