УДК 556.314.6:546.65:628.113(571.16)

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ТОМСКОГО ВОДОЗАБОРА

Попов Виктор Константинович¹,

pvk@tpu.ru

Пасечник Елена Юрьевна¹,

paseyu@yandex.ru

Проценко Полина Игоревна¹,

p.i.petrova@mail.ru

Гончаров Олег Юрьевич²,

goncharov@vodokanal.tomsk.ru

- ¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
- ² ООО «Томскводоканал», Россия, 634021, г. Томск, ул. Водозаборная, 2.

Актуальность. Редкоземельные элементы являются индикаторами экологического состояния подземных вод и могут применяться в системе мониторинга водных объектов. Таким образом, актуальность проблемы определяется слабой изученностью механизма и характера поведения редкоземельных элементов в подземных водах. Для вод, эксплуатируемых скважинами Томского водозабора, подобные исследования проводятся впервые.

Цель: определение основных закономерностей изменения концентраций и распределения редкоземельных элементов в водах эксплуатационных скважин Томского подземного водозабора.

Объекты. В основу работы положены результаты гидрогеохимического опробования 18 скважин Томского водозабора I-ой и III-ей очередей, выполненного в 2016−2017 гг.

Методы. Концентрацию редкоземельных элементов определяли масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой

Результаты. Проведено исследование распределения редкоземельных элементов в подземных водах Томского водозабора. Отдельно проанализированы группы тяжелых и легких редкоземельных элементов, а также по отдельности группы скважин. Уровни содержаний редкоземельных элементов в изученных водах крайне низки (доли мкг/л). Выявлена тенденция к увеличению суммарной концентрации редкоземельных элементов с юга на север. Отличительной особенностью изученных вод является наличие положительной европиевой аномалии, что наблюдается в пробах, отобранных в зимние месяцы. Кроме этого, выявлены аномалии церия (Се) и неодима (Nd) в скважине № 144 (за счет увеличения ΣЛРЗЭ). Обсуждаются причины появления этих аномалий. Вероятнее всего, уровень концентраций растворенных редкоземельных элементов в подземных водах определяется концентрациями редкоземельных элементов в водовмещающих породах, а также особенностями техногенного загрязнения вод.

Ключевые слова:

Подземные воды, Томский подземный водозабор, редкоземельные элементы, геохимия вод, закономерности распределения.

Введение

К группе редкоземельных элементов (РЗС) или лантаноидов относятся элементы, входящие в 3-ю группу таблицы Менделеева от La до Lu (всего 14 элементов). Их делят на две группы: легкие РЗЭ (LREE) — La, Ce, Pr, Nd, Sm и тяжелые РЗЭ (HREE) — Eu, Gd Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, иногда на три: легкие (La—Pr), средние (Nd—Gd), тяжелые (Tb—Lu) [1].

Определение РЗЭ стало возможным благодаря появлению новых методов масс-спектрометрического анализа (ICP-MS), а в последнее время приборов ICP-MS высокого разрешения (HR-ICP-MS) [2].

Интерес к исследованию РЗЭ в водах связан с тем фактом, что профиль их распределения в воде в целом повторяет профиль распределения этих элементов в водовмещающих породах [3], т. е. РЗЭ могут быть использованы для выяснения процессов происхождения и эволюции вод [4, 5]. Кроме того, в последние годы появились работы по изуче-

нию редкоземельных элементов как одного из новых и малоизученных химических загрязнителей окружающей среды [6-10]. Редкоземельные элементы обладают токсичными свойствами и отрицательно влияют на здоровье человека [11]. В отечественной практике установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) для питьевой воды только для Eu (0,3 мг/л) и Sm (0,024 мг/л) [11]. Основными источниками антропогенного загрязнения поверхностных водотоков редкоземельными элементами являются фосфорные удобрения, золоотвалы крупных ТЭЦ, месторождения сульфидных руд, отходы горнодобывающих и горноперерабатывающих предприятий, а также неочищенные хозяйственно-бытовые стоки урбанизированных территорий [12].

Сходство поведения РЗЭ в природных процессах предоставляет огромные возможности для исследования источников вещества и характера протекающих геохимических процессов, а окислительно-вос-

становительные свойства церия и европия делают группу РЗЭ чувствительной к окислительно-восстановительной среде в природных процессах. Изучение форм нахождения и распределения РЗЭ в водной среде позволяет получить объективную информацию об условиях формирования вод [13].

В этой связи особую актуальность приобретает комплексное изучение РЗЭ в подземных водах Томского водозабора, так как этот вопрос исследуется впервые.

Объекты и методы исследований

Изучаемая территория располагается в пределах Обь-Томского междуречья и в административном отношении входит в состав Томского, Шегарского и Кожевниковского районов Томской области (рис. 1). В границах района исследований расположены г. Томск, Северск и ряд малых населенных пунктов с общим количеством жителей более 650 тыс. человек. Сибирский химический комбинат (СХК), значительное число средних и больших нефтехимических, машиностроительных, элек-

тротехнических, приборостроительных, фармацевтических и сельскохозяйственных предприятий, полигоны токсичных промышленных и бытовых отходов создают достаточно высокую техногенную нагрузку на территорию.

На территории междуречья расположен один из крупнейших в России подземных водозаборов, снабжающий питьевой водой г. Томск. На правом берегу р. Томи находятся два крупных площадных водозабора подземных вод г. Северска. Кроме этого, в населенных пунктах междуречья имеется множество небольших водозаборов и одиночных эксплуатационных скважин.

С декабря 1973 г. по настоящее время Томское месторождение подземных вод эксплуатируется Томским водозабором, обеспечивающим хозяйственно-питьевое водоснабжение г. Томска.

Водозабор представляет собой сложное гидротехническое сооружение, содержащее около 200 эксплуатационных скважин, систему водоводов, станцию обезжелезивания, резервуары чистой воды, хлораторную, расходный склад хлора,

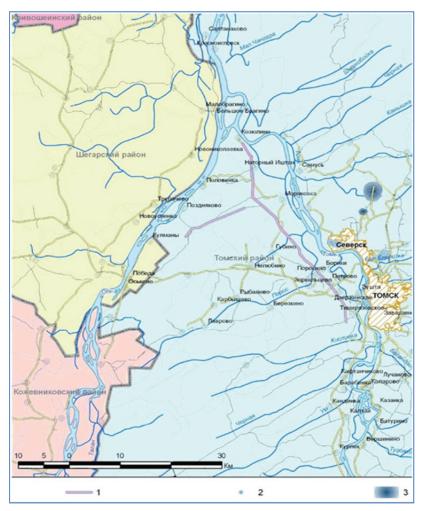


Рис. 1. Обзорная схема района работ: 1 – линии Томского водозабора; 2 – водозаборы г. Северска; 3 – полигоны глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов (ЖРО) СХК

Fig. 1. Scope of work: 1 is the Tomsk water intake line; 2 are the intakes of the city of Seversk; 3 are the polygons of deep burial of liquid radioactive waste (LRW) of the Siberian Chemical Combine

систему повторного использования воды после промывки фильтров, насосную станцию второго подъема, воздуходувную станцию. Скважины Томского водозабора, расположенные на трех линиях общей протяженностью около 60 км, вводились в эксплуатацию постепенно, по мере их сооружения и обустройства.

В настоящее время в эксплуатации находятся 198 скважин, в постоянной работе задействованы 93, остальные резервные. Глубина залегания скважин составляет от 80 до 198 м, среднесуточная подача воды в город -136 тысяч кубических метров. Проектная производительность водозабора до 207 тысяч кубических метров воды в сутки.

Подтверждённые запасы питьевой воды при заборе 260000 кубометров в сутки позволят Томску пользоваться существующими скважинами до 2032 г. [14].

Эксплуатируемые водоносные горизонты приурочены к среднеэоцен- нижнеолигоценовым отложениям новомихайловской и юрковской свит.

Томское месторождение подземных вод представляет собой многослойную гидрогеологическую систему артезианского типа с неполной изоляцией отдельных водоносных горизонтов и комплексов. Верхняя часть осадочного разреза месторождения представлена переслаивающимися слоями, линзами и пачками полифациальных песчано-супесчаных, гравийно-галечниковых и глинисто-суглинистых отложений, сложно сочетающихся не только

по глубине, но и по простиранию стратиграфических подразделений. В гидрогеологической структуре месторождения, сформировавшегося в условиях преимущественно континентального осадконакопления и инфильтрационного водообмена, выделяются водоносные комплексы неоген-четвертичного, палеогенового и верхнемелового возраста.

Эксплуатируемый комплекс — это подземные воды палеогеновых отложений, они залегают в песчано-гравийных с прослоями глин, суглинков и лигнитов отложениях новомихайловской, юрковской и кусковской свит плиоцен-олигоценового возраста. При гидрогеохимической характеристике и оценке качества их можно рассматривать как единый водоносный комплекс, где общность химического состава и свойств подземных вод разных стратиграфических подразделений во многом определяется схожестью условий водообмена, близостью состава водовмещающих пород и гидравлической взаимосвязью отдельных горизонтов при активном влиянии Томского водозабора на гидродинамику всего водоносного комплекса [15].

Исследование РЗЭ в подземных водах водозабора проводится с целью выявления и оценки общего геохимического фона концентраций растворенных форм РЗЭ, а также определения основных закономерностей изменений концентраций и распределения РЗЭ. Места отбора проб приведены на рис. 2.

На месте отбора проб производилось измерение быстро меняющихся показателей: кислотно-ще-

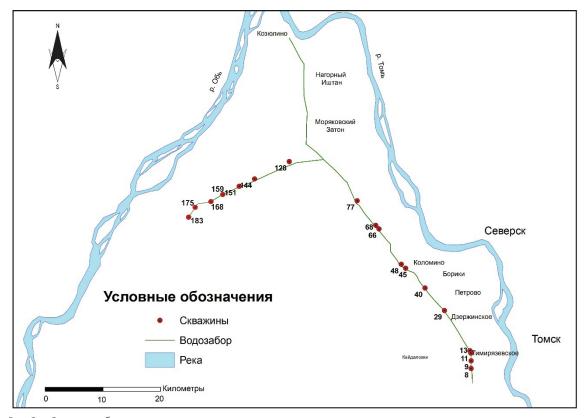


Рис. 2. Схема опробования подземных вод

Fig. 2. Scheme of testing groundwater

лочных и окислительно-восстановительных свойств, а также температуры и удельной электрической проводимости. Измерение указанных параметров выполнено посредством портативного мультипараметрового анализатора Water Test. Содержание редкоземельных элементов определялось с использованием масспектрального метода с индуктивно связанной плазмой в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии НОЦ «Вода» ТПУ.

Результаты исследования и их обсуждение

Содержание РЗЭ в изученных водах представлены в таблице. По данным видно, что содержание РЗЭ крайне низкое — тысячные доли мкг/л. В работе нами проанализирована отдельно группа тяжелых (ТРЗЭ) и легких (ЛРЗЭ) редкоземельных элементов, а также по отдельности группа скважин, находящихся в І-й очереди (скважины № 8, 9, 11, 13, 29, 40, 45, 48, 66, 68, 77) и III-й очереди (скважины № 128, 144, 151, 159, 168, 175, 183) водозабора.

В соответствии с этим делением были построены графики суммарного распределения РЗЭ, а также ЛРЗЭ и ТРЗЭ по І-й и ІІІ-й очередям (рис. 3, 4).

Суммарное значение РЗЭ колеблется от 0,010 до 0,053 мкг/л (І-я очередь) и от 0,018 до 0,065 мкг/л (ІІІ-я очередь). В результате по первому графику видна тенденция к увеличению суммарной концентрации РЗЭ с юга на север, при этом концентрация легких РЗЭ находится на одном уровне во всех скважинах, тем самым делаем вывод, что происходит увеличение тяжелых РЗЭ. Концентрация ТРЗЭ увеличилась с 0,002 до 0,035 мкг/л.

По графику, изображенному на рис. 3, видно, что не наблюдается резких изменений суммарных концентраций РЗЭ, ЛРЗЭ и ТРЗЭ за исключением скважины № 144, в которой ΣРЗЭ в 5 раз больше, чем в других скважинах (за счет увеличения

ΣЛРЗЭ). Для уточнения результатов планируется провести режимные наблюдения по данной скважине. На данный момент говорить о причинах отклонения сложно.

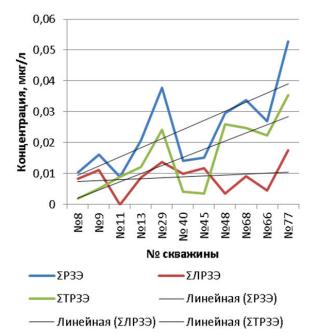


Рис. 3. Суммарное распределение концентраций РЗЭ, ЛРЗЭ и ТРЗЭ по І-й очереди Томского водозабора

Fig. 3. Total distribution of REE, LREE and HREE concentrations on the I stage of the Tomsk water intake

Во всех изученных пробах, которые были отобраны в зимние месяцы (скважины № 11, 29, 48, 66, 68, 77, 128, 144, 151), характерно преобладание тяжелых РЗЭ (за исключением скважины № 144), доля тяжелых от 64 до 84 % от общего состава (рис. 5). В пробах, отобранных в летние месяцы (скважины № 8, 9, 13, 40, 45, 159, 168, 175, 183), преобладают легкие РЗЭ, доля легких от 41 до 81 % от общего состава.

Таблица. Содержание РЗЭ (мкг/л) в подземных водах Томского водозабора **Table.** Content of rare-earth elements (REE) (mcg/l) in groundwater of Tomsk water intake

Скважины/Wells	№ 8	Nº 9	Nº 11	Nº 13	Nº 29	Nº 40	Nº 45	Nº 48	Nº 66
рН	7,82	7,78	7,95	7,76	7,76	7,69	7,54	7,66	7,57
ΣΡ3Э/ΣREE	0,0103	0,0162	0,0089	0,0207	0,0378	0,0141	0,0151	0,0295	0,0270
ΣΠΡ3Э/ΣLREE	0,0084	0,0111	0,0000	0,0087	0,0137	0,0100	0,0116	0,0035	0,0046
ΣΤΡ3ЭS/ΣΗREE	0,0019	0,0051	0,0089	0,0121	0,0241	0,0041	0,0035	0,0260	0,0224
ЛРЗЭ/LREE, %	81,7	68,7	0,0	41,7	36,2	71,0	77,0	11,9	17,0
TP39/HREE, %	18,3	31,3	100,0	58,3	63,8	29,0	23,0	88,1	83,0
Nº TC/TS	Nº 68	Nº 77	№ 128	Nº 144	Nº 151	№ 159	№ 168	Nº 175	Nº 183
рН	7,52	7,26	7,5	6,7	7,2	6,98	7,25	7,45	7,71
ΣΡ3Э/ΣREE	0,0338	0,0529	0,0394	0,3592	0,0646	0,0180	0,0238	0,0262	0,0193
ΣΛΡ3Э/ΣLREE	0,0091	0,0175	0,0118	0,3030	0,0131	0,0104	0,0155	0,0148	0,0090
ΣΤΡ3Э/ΣΗREE	0,0247	0,0354	0,0276	0,0562	0,0515	0,0076	0,0083	0,0114	0,0103
ЛРЗЭ/LREE, %	26,9	33,1	29,9	84,4	20,3	58,0	65,3	56,5	46,6
TP39/HREE, %	73,1	66,9	70,1	15,6	79,7	42,0	34,7	43,5	53,4

LREE - light rare-earth elements; HREE - heavy rare-earth elements

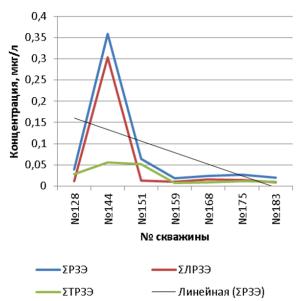


Рис. 4. Суммарное распределение концентраций РЗЭ, ЛРЗЭ и ТРЗЭ по III-й очереди Томского водозабора

Fig. 4. Total distribution of REE, LREE and HREE concentrations on the III stage of the Tomsk water intake

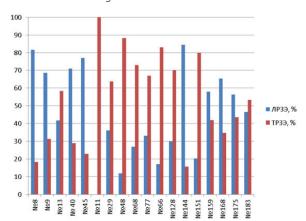


Рис. 5. Распределение легких и тяжелых РЗЭ по скважинам

Fig. 5. Distribution of light and heavy REEs by wells

При таких низких содержаниях вклад РЗЭ в солевой состав вод мизерный, тем не менее можно проследить связь между минерализацией и суммой РЗЭ (рис. 6). На графике выделяются три поля точек: с минерализацией 250–300, 400–450, 500–600 мг/л, в пределах которых наблюдается прямая связь минерализации и концентрации РЗЭ, как легких, так и тяжелых.

В целом низкие содержания РЗЭ в подземных водах свидетельствуют о неблагоприятных гидрогеоэкологических условиях для их накопления в растворе. Согласно анализу профиля распределения редкоземельных элементов, представленному на рис. 7, во всех скважинах, отобранных в зимние месяцы, наблюдается аномалия европия. Европий способен в щелочной среде образовывать трудно растворимые и малоподвижные соединения, которые при окислении выпадают в осадок, что закономерно отражается в снижении его концентрации в

растворе. Однако в рассматриваемых водах наблюдается иной характер поведения этого элемента. Причину подобного поведения европия объяснить весьма сложно [16].

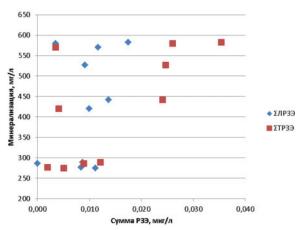


Рис. 6. Зависимость суммы легких и тяжелых РЗЭ (мкг/л) от общей минерализации (мг/л)

Fig. 6. Dependence of the sum of light and heavy REE (mcg/l) on total mineralization (mg/l)

Также в скважине № 144 наблюдаются аномалии церия (Се) и неодима (Nd). Так называемая положительная цериевая аномалия связана с тем, что у церия окислительно-сорбционный механизм накопления. Это единственный элемент из группы редкоземельных элементов, который окисляется в нормальных условиях. Формируемая положительная аномалия Се указывает на гидрогенные Fe-Mn образования. То же самое можно сказать и об аномалии неодима, его накопление также указывает на Fe-Mn образования [17–20]. На рисунке 7 содержание La, Се и Nd в скв. 144 существенно выше их содержания в других скважинах, их значения подписаны над столбцами.

В литературе изложено большое количество возможных причин появления аномалий разных редкоземельных элементов [21-26]. На наш взгляд, часто эти аномалии возникают вследствие применения нормировки редкоземельных элементов в исследуемых водах на их содержание в стандартах горных пород - североамериканском сланце, хондрите и т. д. Вместе с тем для нормировки могут быть использованы кларки редкоземельных элементов морских и речных вод. Но если говорить о конкретных источниках поступления РЗЭ в воды, то в идеале для понимания процессов фракционирования РЗЭ в системе вода-порода нормирование нужно проводить по отношению к водовмещающим породам. Это нормирование будет проведено нами в дальнейших работах.

Заключение

Содержания P39 в рассматриваемых водах весьма низкие – от 0.010 до 0.065 мкг/л. Была выявлена тенденция к увеличению суммарной концентрации P39 с юга на север. Кроме этого, выяв-

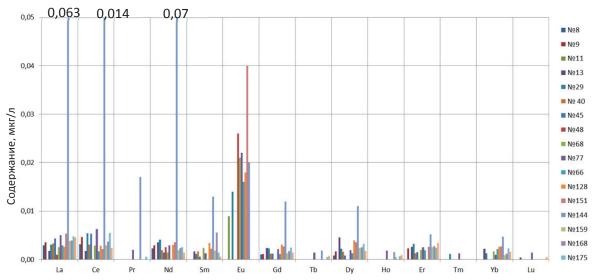


Рис. 7. Распределение редкоземельных элементов в скважинах Томского водозабора

Fig. 7. Distribution profile of rare-earth elements in wells of Tomsk water intake

лены аномалии церия (Ce) и неодима (Nd) в скважине № 144, в ней Σ РЗЭ в 5 раз больше, чем в других скважинах (за счет увеличения Σ ЛРЗЭ), что, возможно, указывает на Fe-Mn образования. Также во всех скважинах, отобранных в зимние месяцы, наблюдается аномалия европия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Behavior of major and minor elements in a temperate river estuary to the coastal sea / S. Patra, C.Q. Liu, F.S. Wang, S.L. Li, B.L. Wang // International journal of Environmental Science and Technology. 2012. V. 9. P. 647-654.
- Атомно-эмиссионное определение редкоземельных и редких элементов в эколого-геологических объектах с использованием анализатора МАЭС / Н.С. Сафронова, Е.С. Гришанцева, В.Г. Гаранин, Л.П. Федорова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83. – № 1. – С. 57–63.
- Sholkovitz E.R. The aquatic geochemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // Aquatic Geochemistry – 1995. – V. 1. – P. 1–34.
- Rare earth contents of high pCO₂ groundwaters of Primorye, Russia: mineral stability and complexation controls / P. Shand, K.H. Johannesson, O. Chudaev, V. Chudaeva, W.M. Edmunds // Rare earth elements in groundwater flow system. / Ed. K. Johannesson. – Netherlands: Springer, 2005. – Ch. 1. – P. 161–186.
- Shannon W.M., Wood S.A. The analysis of pictogram quantities of rare earth elements in natural waters // Rare earth elements in groundwater flow system / Ed. K. Johannesson. – Netherlands: Springer, 2005. – Ch. 1. – P. 1–37.
- Коваль Е.В. Индикаторное значение La/Ce соотношения (на примере изучения природных сред и живых организмов на территории Томской области) // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета. – Томск, 4–8 апреля 2016. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – Т. 2. – С. 157–159.
- Фракционирование редкоземельных элементов в реках Восточного и Южного Сихотэ-Алиня в условиях природных и антропогенных аномалий / О.В. Чудаев, Г.А. Челноков,

Уровень концентраций растворенных РЗЭ в подземных водах, вероятней всего, определяется концентрациями РЗЭ в водовмещающих породах, а также особенностями техногенного загрязнения вод.

Исследование выполнено при финансовой поддержке $P\Phi\Phi H$ в рамках научного проекта \mathcal{N} 16–35–00429 мол_а.

- И.В. Брагин и др. // Тихоокеанская геология. 2015. Т. 34. № 6. С. 34–44.
- Авандеева О.П. Редкоземельные элементы в чебоксарском водохранилище // Науки о Земле: от теории к практике (Арчиковские чтения-2017): материалы Всероссийской молодежной школы-конференции. – Чебоксары, 21–23 ноября 2017. – Чебоксары: ИД «Среда», 2017. – С. 73–82.
- Основной солевой состав и редкоземельные элементы как индикаторы экологического состояния рек Южного Приморья / Е.А. Вах, Г.Ю. Павлова, Т.А. Михайлик, П.Я. Тищенко, П.Ю. Семкин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 1. С. 39–49.
- Xu Zh., Han G. Rare earth elements (REE) of dissolved and suspended loads in the Xijiang River, South China // Applied geochem. 2009. V. 24. P. 1803-1816.
- Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп: Справ. изд. / под ред. А.Л. Бандман, Г.А. Гудзовский, Л.С. Дубейковская, Б.А. Ивин. - Л.: Химия, 1988. - 512 с.
- 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. V. 37. P. 973–979.
- Геохимическая специфика редкоземельных элементов в поверхностных и подземных водах поля Албынского золоторудного месторождения (Амурская область) / В.И. Радомская, С.М. Радомский, Е.Н. Кулик, Л.И. Рогулина, Л.П. Шумилова, Л.М. Павлова // Водные ресурсы. 2016. Т. 43. № 6. С. 648–660.
- 14. Макушин Ю.В. Переоценка эксплуатационных запасов подземных вод томского месторождения // Отчет по договору N 35-нт от 10.11.2005 г.

- Зуев В.А., Картавых О.В., Шварцев С.Л. Химический состав подземных вод Томского водозабора // Обской вестник. – 1994. – Т. 3/4. – С. 69–77.
- 16. Баренбойм Г.М., Авандеева О.П., Коркина Д.А. Редкоземельные элементы в водных объектах (экологические аспекты) // Вода: химия и экология. 2014. \mathbb{N} 5. C. 42–55.
- 17. Akagi T., Masuda A. A simple thermodynamic interpretation of Ce anomaly // Geochem. J. 1998. V. 32. P. 301-314.
- Bau M., Koschinsky A. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare elements and yttrium between Fe oxide and Mn oxide in hydrogenetic ferromanganese crust // Geochemical Journal. 2009. V. 43. P. 37–47.
- Cerium anomalies in lateritic profiles / J.J. Braun, M. Pagel, J.P. Muller, P. Bilong, A. Michaud, B. Guillet // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1990. – V. 51. – P. 597–605.
- Adsorption of REE (III)-humate complexes onto MnO₂: Experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression / M. Davranche, O. Pourret, G. Gruau, A. Dia, M. Le CozBouhnir // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2005. V. 69. P. 1203–1219.
- 21. Ronnback R., Astrom M., Gustafsson J.-P. Comparison of the behaviour of rare earth elements in surface waters, overburden groundwaters and bedrock groundwaters in two granitoidic settings, Eastern Sweden // Applied Geochemistry. 2008. № 23. P. 1862–1880.

- 22. Rare earth element content in the SPM of Daliao river system and its comparison with that in the sediments, loess and soils in China / Lin Chunye, He Mengchang, Li Yanxia, Yang Linsheng, Liu Ruimin, Yang Zhifeng // Journal of rare earths. 2008. № 3. P. 414–420.
- 23. Sultan K., Shazili N.A. Rare earth elements in tropical surface water, soil and sediments of the Terengganu River Basin, Malaysia // Journal of rare earths. −2009. −№ 6. −P. 1072−1085.
- 24. Kulaksiz S., Bau M. Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea // Earth and Planetary Science Letters. 2007. № 260. P. 361–371.
- 25. Steinmann M., Stille P. Controls on transport and fractionation of the rare earth elements in stream water of a mixed basaltic-granitic catchment basin (Massif Central, France) // Chemical Geology. − 2008. − № 254. − P. 1−18.
- 26. Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: Impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption / M. Davranche, O. Pourret, G. Gruau, A. Dia, D. Jin, D. Gaertner // Chemical Geology. 2008. № 247. P. 154–170.

Поступила 16.03.2018 г.

Информация об авторах

Попов В.К., доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Пасечник Е.Ю., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Проценко П.И., аспирант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Гончаров О.Ю., начальник цеха водоснабжения ООО «Томскводоканал».

UDC 556.314.6:546.65:628.113(571.16)

RARE EARTH ELEMENT CONTENT IN GROUNDWATER OF TOMSK WATER INTAKE

Viktor K. Popov¹,

pvk@tpu.ru

Elena Yu. Pasechnik¹,

paseyu@yandex.ru

Polina I. Protsenko¹,

p.i.petrova@mail.ru

Oleg Yu. Goncharov²,

goncharov@vodokanal.tomsk.ru

- ¹ National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.
- ² LTD «Tomskvodokanal»,
- 2, Vodozabornaya street, Tomsk, 634021, Russia.

The relevance. Rare earth elements are indicators groundwater ecological status and can be used in monitoring system for water bodies. Thus, the relevance of the problem is determined by the poor knowledge of the mechanism and nature of rare earth elements behavior in underground waters of the Tomsk water intake.

The main aim of the research is to determine the main regularities of changes in concentrations and distribution of rare earth elements in the wells of Tomsk water intake.

Objects. The work is based on the results of hydrogeochemical testing of 18 wells of the Tomsk water intake in the 1st and 3rd stages. **Methods.** The concentration of rare earth elements was determined by a mass spectrometric method with inductively coupled plasma. **Results.** The authors have studied the distribution of rare earth elements in underground waters of the Tomsk water intake. The levels of concentration of rare earth elements in the studied waters are extremely low (mcg/l). A tendency was found to increase the total concentration of rare earth elements from the south to the north. A distinctive feature of the studied waters is the presence of a positive europium anomaly. This is observed in samples taken during the winter months. In addition, anomalies of cerium (Ce) and neodymium (Nd) in well no. 144 (due to an increase in ΣLREE) were revealed. The reasons for the appearance of these anomalies are discussed.

Key words:

Underground waters, Tomsk water intake, rare earth elements, geochemistry of water, distribution regularities.

The research was financially supported by the RFBR within the scientific project no. 16–35–00429 $\mbox{\tt mon_a}.$

REFERENCES

- Patra S., Liu C.Q., Wang F.S., Li S.L., Wang B.L. Behavior of major and minor elements in a temperate river estuary to the coastal. *International journal of Environmental Science and Techno*logy, 2012, vol. 9, pp. 647-654.
- Safronova N.S., Grishantseva E.S., Garanin V.G., Fedorova L.P. Atomic Emission Determination of Rare Earth and Trace Elements in Ecological and Geological Samples Using MAES Analyzer. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*, 2017, vol. 83, no. 1, pp. 57-63. In Rus.
- Sholkovitz E.R. The aquatic geochemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. Aquatic Geochemistry, 1995, vol. 1, pp. 1-34.
- Shand P., Johannesson K.H., Chudaev O., Chudaeva V., Edmunds W.M. Rare earth contents of high pCO₂ groundwaters of Primorye, Russia: mineral stability and complexation controls. Rare earth elements in groundwater flow system. Ed. by K. Johannesson. Netherlands, Springer, 2005. Ch. 1, pp. 161–186.
- Shannon W.M., Wood S.A. The analysis of pictogram quantities of rare earth elements in natural waters. Rare earth elements in groundwater flow system. Ed. by K. Johannesson. Netherlands, Springer, 2005. Ch. 1, pp. 1-37.
- Koval E.V. Indikatornoe znachenie La/Ce sootnosheniya (na primere izucheniya prirodnykh sred i zhivykh organizmov na territorii Tomskoy oblasti) [Indicator value of La/Ce ratio (based on

- the study of natural environments and living organisms in the Tomsk region]. Problamy geologii i osvoeniya nedr. Trudy XX Mezhdunarodnogo simpoziuma imeni akademika M.A. Usova studentov i molodykh uchenykh, posvyashchennogo 120-letiyu so dnya osnovaniya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta [Problems of geology and exploration. Proc. of the 20th International Scientific Symposium of students, postgraduates and young scientists devoted to the 120th Anniversary of the founding of Tomsk Polytechnic University]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. House, 2016. Vol. 2. pp. 157–159.
- Chudaev O.V., Chelnokov G.A., Bragin I.V. Fractionation of rareearth elements in the Eastern and Southern Sikhote-Alin rivers in conditions of natural and anthropogenic anomalies. *Pacific Geology*, 2015, vol. 34, no. 6, pp. 34–44. In Rus.
- 8. Avandeeva O.P. Redkozemelnye element v cheboksarskom vodokhranilishche [Rare earth elements in Cheboksary reservoir]. Nauki o zemle: ot teorii k praktike (Archikovskie chteniya-2017). Materialy Vserossiyskoy molodezhnoy shkoly-konferentsii [Earth sciences: from theory to practice (Archikov's readings-2017): materials of the All-Russian Youth School-Conference. Cheboksary, November 21–23, 2017. Cheboksary, Sreda Publ. House, 2017. pp. 73–82.
- Vakh E.A., Pavlova G.Yu., Mikhaylik T.A., Tishchenko P.Ya., Semkin P.Yu. Basic salt composition and rare earth elements as indicators of ecological state of the rivers of southern Primorye.

- Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering, 2017, vol. 328, no. 1, pp. 39–49.
- Xu Zh., Han G. Rare earth elements (REE) of dissolved and suspended loads in the Xijiang River, South China. Applied geochem., 2009, vol. 24, pp. 1803-1816.
- Vrednye khimicheskie veshchestva. Neorganicheskie soedineniya elementov I-IV grupp. Spravochnoe izdanie [Harmful chemicals. Inorganic compounds of elements of Groups I-IV: Ref. ed.]. Eds. A.L. Bandman, G.A. Gudzovsky, L.S. Dubeykovskaya, B.A. Ivin. Leningrad, Khimiya Publ., 1988. 512 p.
- 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.
- Radomskaya V.I., Radomskii S.M., Kulik E.N., Rogulina L.I., Shumilova L.P., Pavlova L.M. Geochemical features of rare-earth elements in surface and subsurface waters in the field of the Albynskoe gold-bearing placer, Amur oblast. Water Resources, 2016, vol. 43, no. 6, pp. 648-660. In Rus.
- 14. Makushin Yu.V. Pereotsenke ekspluatatsionnykh zapasov podzemnykh vod tomskogo mestorozhdeniya. Otchet po dogovoru № 35-nt ot 10.11.2005 g. [Reassessment of operational reserves of underground waters of the Tomsk deposit. Report on the contract no. 35-nt, 10.11.2005].
- Zuev V.A., Kartavykh O.V., Shvartsev S.L. Khimichesky sostav podzemnykh vod Tomskogo vodozabora [Chemical composition of underground waters of the Tomsk groundwater water intake]. Obskoy vestnik, 1994, vol. 3/4, pp. 69-77.
- Barenboim G.M., Avandaeva O.P., Korkina D.A. Rare earth elements in water bodies (ecological aspects). Water: chemistry and ecology, 2014, no. 5, pp. 42–55. In Rus.
- Akagi T., Masuda A. A simple thermodynamic interpretation of Ce anomaly. Geochemical Journal, 1998, vol. 32, pp. 301–314.
- Bau M., Koschinsky A. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare elements and yttrium between Fe oxide and Mn oxide in hydrogenetic ferromanganese crust. Geochemical Journal, 2009, vol. 43, pp. 37-47.

- Braun J.J., Pagel M., Muller J.P., Bilong P., Michaud A., Guillet B. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, vol. 51, pp. 597-605.
- 20. Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A., Le CozBouhnir M. Adsorbtion of REE (III)-humate complexes onto MnO₂: Experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, vol. 69, pp. 1203–1219.
- Ronnback R., Astrom M., Gustafsson Jon-P. Comparison of the behaviour of rare earth elements in surface waters, overburden groundwaters and bedrock groundwaters in two granitoidic settings, Eastern Sweden. Applied Geochemistry, 2008, no. 23, pp. 1862–1880.
- 22. Lin Chunye, He Mengchang, Li Yanxia, Yang Linsheng, Liu Ruimin, Yang Zhifeng. Rare earth element content in the SPM of Daliao river system and its comparison with that in the sediments, loess and soils in China. *Journal of rare earths*, 2008, no. 3, pp. 414-420.
- Sultan K., Shazili N.A. Rare earth elements in tropical surface water, soil and sediments of the Terengganu River Basin, Malaysia. *Journal of rare earths*, 2009, no. 6, pp. 1072–1085.
- 24. Kulaksiz S., Bau M. Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, no. 260, pp. 361–371.
- 25. Steinmann M., Stille P. Controls on transport and fractionation of the rare earth elements in stream water of a mixed basaltic-granitic catchment basin (Massif Central, France). *Chemical Geolo*gy, 2008, no. 254, pp. 1–18.
- Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A., Jin D., Gaertner D. Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: Impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption. *Chemical Geology*, 2008, no. 24, pp. 154-170.

Received: 16 March 2018.

Information about the authors

Viktor K. Popov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Elena Yu. Pasechnik, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Polina I. Protsenko, graduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Oleg Yu. Goncharov, head of the water supply department, LTD «Tomskvodokanal».