

УДК 556.314

СОДЕРЖАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ РЕСПУБЛИКИ АЛТАЙ

Щучинов Л.В.¹, Кац В.Е.², Вторушина О.О.², Савенко К.С.³, Новикова И.И.¹

¹ ФБУН «Новосибирский НИИ гигиены», Новосибирск, Россия

² АО «Алтай-Гео», Республика Алтай, Горно-Алтайск, Россия

³ ФГБУН Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения
Российской академии наук, Барнаул, Россия

В связи с развитием высоких технологий в последние годы чрезвычайно востребованными стали редкоземельные элементы (РЗЭ), относящиеся к критически важному сырью. Не случайно Распоряжением Правительства РФ от 11 июля 2024 г. № 1838-р был утвержден новый вариант «Стратегии развития минерально-сырьевой базы до 2050 года». В этом документе указано, что наиболее важные полезные ископаемые, в число которых входят РЗЭ, должны добываться и перерабатываться в России, обеспечивая социально-экономическое развитие страны и поддерживая ее экономическую и энергетическую безопасность. В стратегии также отмечено, что бесценным ресурсом для обеспечения жизнедеятельности населения РФ являются подземные воды. Важность исследований подземных вод на РЗЭ связана с тем, что их присутствие может иметь последствия для здоровья населения. При этом наличие этих элементов в подземных водах обуславливается чаще всего составом водовмещающих пород, но в отдельных случаях свидетельствует об антропогенном загрязнении водоисточников. В Республике Алтай содержание РЗЭ в подземных водах, являющихся основными источниками питьевого водоснабжения, до настоящего времени практически не изучалось.

Цель работы – экологическая оценка общего геохимического фона концентраций растворенных форм РЗЭ в подземных водах Республики Алтай.

Материалы и методы. Проанализированы протоколы лабораторных исследований 162 проб подземных вод. Пробы отбирали в 2013-2024 годах во всех районах Республики Алтай при проведении Государственного мониторинга состояния недр. Исследования на РЗЭ проводились методом масс-спектрометрии в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета. Статистический анализ выполнялся в программе

Statistica 10.0 и Microsoft Excel с использованием параметрических методов, корреляционного и регрессионного анализа. Сравнения двух групп из совокупностей с нормальным распределением проводили с помощью t-критерия Стьюдента. Статистически значимыми считали различия при $p < 0,05$.

Результаты. Настоящим исследованием выявлено, что суммарное содержание РЗЭ в подземных водах Республики Алтай составило в среднем $1,38 \text{ мкг/дм}^3$.

Установлено 6 объектов подземных вод, где максимальные суммарные концентрации РЗЭ в 5 и более раз превышали среднюю концентрацию по Республике Алтай. Среди РЗЭ преобладали легкие элементы (71,7-88,5%). В группе ЛРЗЭ доминировали церий ($< 0,0005\text{-}20 \text{ мкг/дм}^3$), неодим ($< 0,0005\text{-}8,2 \text{ мкг/дм}^3$) и лантан ($< 0,0005\text{-}8,1 \text{ мкг/дм}^3$), в группе ТРЗЭ – гадолиний ($0,38\text{-}1,8 \text{ мкг/дм}^3$).

Выявлена закономерность в накоплении РЗЭ в подземных водах Республики Алтай по мере роста уровня минерализации (при увеличении последней свыше $850\text{-}860 \text{ мг/дм}^3$).

Наиболее высокие концентрации РЗЭ отмечались в воде из скважины, находящейся рядом с отходами золотодобывающего предприятия, что указывает на необходимость исследования отработанной руды с целью оценки возможности вторичной переработки для добычи РЗЭ.

Ключевые слова: подземные воды, редкоземельные элементы (РЗЭ), концентрации, мониторинг, горные предприятия, отходы, Республика Алтай.

Для цитирования: Щучинов Л.В., Кац В.Е., Вторушина О.О., Савенко К.С., Новикова И.И. Содержание редкоземельных элементов в подземных водах Республики Алтай. Медицина труда и экология человека. 2024; 4: 69-85.

Для корреспонденции: Щучинов Леонид Васильевич, к.м.н., ведущий научный сотрудник ФБУН «Новосибирский научно-исследовательский институт гигиены» Роспотребнадзора; e-mail: leo2106@mail.ru.

Финансирование: исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

DOI: <http://dx.doi.org/10.24412/2411-3794-2024-10405>

RARE EARTH ELEMENTS CONCENTRATIONS IN GROUNDWATER OF THE ALTAI REPUBLIC

Shchuchinov L.V.¹, Kats V.E.², Vtorushina O.O.², Savenko K.S.³, Novikova I.I.¹

¹Novosibirsk Research Institute of Hygiene, Novosibirsk, Russia

²JSC «Altai-Geo», Gorno-Altai, Russia

³Institute for Water and Environmental Problems, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Barnaul, Russia

Over the recent years, due to the development of high technologies rare earth elements (REE), which are critical raw materials, have become extremely popular. Not by chance that the Order of the Russian Government of July 11, 2024 No. 1838-r approved a new version of the «Strategy for the Development of the Mineral Resource Base until 2050». This document states that the most important minerals, which include REE, should be mined and processed in Russia, ensuring the socio-economic development of the country and maintaining its economic and energy security. The strategy also notes that groundwater is an invaluable resource for ensuring the life of the population of the Russian Federation. The importance of groundwater research for REE is due to the fact that their presence can have consequences for public health. At the same time, the presence of these elements in groundwater is most often due to the composition of water-bearing rocks, but in some cases it indicates anthropogenic pollution of water sources. In the Altai Republic, the REE concentration in groundwater, which is the main source of drinking water supply, has not been studied to date.

The purpose of the work is an environmental assessment of the general geochemical background of concentrations of REE dissolved forms in groundwater in the Altai Republic.

Materials and methods. Laboratory research protocols for 162 groundwater samples were analyzed. Samples were taken in 2013-2024 in all Altai regions during the State Monitoring of the State of Subsoil. Research on rare earth elements was carried out by mass spectrometry in the problem research laboratory of hydrogeochemistry of Tomsk Polytechnic University. The statistical analysis was performed in Statistica 10.0 system and Microsoft Excel using parametric methods, correlation and regression analyses. Differences were considered statistically significant at $p < 0.05$.

Results. This study revealed that the REE concentration in groundwater of the Altai Republic averaged $1.38 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. 6 groundwater objects were identified where the maximum total REE concentrations were 5 or more times higher than the average concentration in the Altai Republic. Light REEs predominated (71.7-88.5%). In the LREE

group, cerium ($<0.0005-20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), neodymium ($<0.0005-8.2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) and lanthanum ($<0.0005-8.1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) dominated. In the HREE group, gadolinium dominated ($0.38-1.8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). A relationship has been revealed between the REE concentration in groundwater and total mineralization when the latter increases above $850-860 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

The highest concentrations of REE were observed in water from a well located next to the waste of a gold mining enterprise, which indicates the possibility of recycling waste ore for REE extraction.

Keywords: groundwater, rare earth elements (REE), concentrations, monitoring, mining enterprises, waste, the Altai Republic.

For citation: Shchuchinov L.V., Kats V.E., Vtorushina O.O., Savenko K.S., Novikova I.I. Rare earth elements concentrations in groundwater of the Altai Republic. Occupational health and human ecology. 2024; 4: 69-85.

Correspondence: Shchuchinov Leonid Vasilievich, Ph.D. in Medicine, Leading Researcher at the Federal Budgetary Institution «Novosibirsk Research Institute of Hygiene» of Rospotrebnadzor; e-mail: leo2106@mail.ru.

Funding: the study had no financial support.

Conflict of interest: the authors declare no conflict of interest.

DOI: <http://dx.doi.org/10.24412/2411-3794-2024-10405>

К РЗЭ относится группа из 17 элементов, включающая скандий (Sc), иттрий (Y), лантан (La) и 14 элементов, следующих за лантаном (лантаноидов) – церий (Ce), празеодим (Pr), неодим (Nd), прометий (Pm), самарий (Sm), европий (Eu), гадолиний (Gd), тербий (Tb), диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm), иттербий (Yb), лютеций (Lu). Международным союзом теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry) по атомной массе лантаноиды разделены на легкие (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) и тяжелые (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Иногда в группу тяжелых РЗЭ (ТРЗЭ) включают иттрий, а в группу легких (ЛРЗЭ) – скандий [1, 2]. Считается, что легкие РЗЭ более распространены в природе, чем тяжелые.

В последние десятилетия в связи с развитием современных технологий редкоземельные элементы (РЗЭ) стали относить к стратегически важному сырью. РЗЭ и их сплавы используются в мобильных телефонах и компьютерах, аккумуляторных батареях, супермагнитах, сверхпроводниках, солнечных панелях, при изготовлении искусственных алмазов, стекла, керамики [3, 4, 5]. В медицине они задействованы в приборах, а также используются в качестве контрастных веществ

при магнитно-резонансной томографии и для люминесцентных меток при клинической диагностике. Очень широко применяются РЗЭ в космической отрасли, самолетостроении, электротранспорте [5, 6]. Так, в современном автомобиле (гибридном или электромобиле) может содержаться 12-16 килограммов РЗЭ, в морских судах и самолетах – сотни и тысячи килограммов. Активным потребителем РЗЭ является оборонная промышленность, где эти стратегически важные элементы используются при производстве высокоточных вооружений и приборов [7, 8, 9].

В условиях введения западных санкций остро встал вопрос импортозамещения критически важных полезных ископаемых, поэтому 11 июля 2024 г. Распоряжением Правительства РФ № 1838-р была утверждена обновленная «Стратегия развития минерально-сырьевой базы до 2050 года». Наиболее дефицитные (импортируемые) виды полезных ископаемых, в том числе редкоземельные элементы, попали в третью группу. В стратегии указано, что эти стратегически важные элементы должны добываться и перерабатываться в России, обеспечивая социально-экономическое развитие страны и поддерживая ее экономическую и энергетическую безопасность.

Учитывая постоянно растущую потребность в РЗЭ в различных отраслях современной промышленности, добыча их в мире постоянно растет. Вместе с тем растут и отходы производств, где используются РЗЭ, в связи с чем закономерно возникает проблема загрязнения окружающей среды и влияния этих элементов на здоровье человека.

Актуальность исследований подземных вод на РЗЭ связана с тем, что их присутствие может иметь последствия для здоровья населения. При этом наличие редкоземельных металлов в подземных водах обуславливается чаще всего составом водовмещающих пород, а в отдельных случаях свидетельствует об антропогенном загрязнении водоисточников, например, отходами горно-перерабатывающих предприятий. В Республике Алтай, где население использует для питья подземные воды, содержание РЗЭ в них ранее практически не изучалось.

Цель работы – экологическая оценка общего геохимического фона концентраций растворенных форм РЗЭ в подземных водах Республики Алтай.

Материалы и методы. Объектами исследования были подземные воды Республики Алтай. Пробы отбирали в 2013-2024 годах во всех районах Республики Алтай при проведении Государственного мониторинга состояния недр (ГМСН) и изучении родников республики с целью возможного разлива воды. Исследования на РЗЭ

проводились методом масс-спектрометрии (НД на методику НСАМ №480-Х) в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета. Анализ содержания РЗЭ проводили при изучении протоколов лабораторных исследований 162 проб подземных вод, в т.ч. 89 проб из 59 скважин и 73 проб из 59 родников. К группе легких РЗЭ (ЛРЗЭ) относили La-Eu, к группе тяжелых (ТРЗЭ) – Gd-Lu. Отдельно анализировали Sc и Y.

Статистический анализ проводился в программе Statistica 10.0 и Microsoft Excel с использованием параметрических методов, корреляционного и регрессионного анализа. Сравнения двух групп из совокупностей с нормальным распределением выполняли с помощью t-критерия Стьюдента. Статистически значимыми считали различия при $p < 0,05$.

Результаты. Настоящим исследованием выявлено, что в 16% проб концентрации РЗЭ были ниже предела обнаружения методики ($< 0,005$ мкг/дм³). В остальных случаях суммарная концентрация РЗЭ в подземных водах республики варьировала от 0,01 мкг/дм³ до 45,44 мкг/дм³, составляя в среднем 1,38 мкг/дм³, в т.ч. в скважинах – 2,18 мкг/дм³ и в родниках – 0,219 мкг/дм³.

Установлено 6 объектов подземных вод, где максимальные суммарные концентрации РЗЭ в 5 и более раз превышали среднюю концентрацию по Республике Алтай:

№1. Наблюдательная скважина около с. Сейка Чойского района глубиной 10 м, находящаяся в 50 м ниже хвостохранилища золотодобывающего предприятия «Рудник Веселый» (ООО «Горно-добывающая компания «Сибирь»). Вода для хозяйственно-питьевого водоснабжения (ХПВ) не используется, скважина является пунктом мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды на предприятии;

№2. Трубчатый колодец глубиной 10 м, расположенный в г. Горно-Алтайске на улице Северной, который известен повышениями температуры воды, связанными с энергией сейсмических событий. Колодец с 2004 года является пунктом Государственной наблюдательной сети за подземными водами (ГНП «Северный»). Мониторинг показывает, что косейсмические изменения температуры воды продолжаются до настоящего времени. Вода этого колодца для ХПВ не используется;

№3. Трубчатый колодец в с. Балыкча Улаганского района глубиной 5 м. Примечательно место его нахождения – вблизи зоны падения фрагментов вторых ступеней ракет-носителей (РН) «Протон» и «Протон-М», стартующих с

космодрома Байконур. Вода этого колодца, являющегося наблюдательным пунктом для изучения гидродинамического режима подземных вод, в ХПВ не используется.

№4. Скважина в с. Оро Усть-Канского района глубиной 60 м, используется в ХПВ, действующая, нецентрализованная, водой пользуется 45 человек.

№5. Скважина в с. Элекмонар Чемальского района глубиной 40 м, используется в ХПВ, действующая, централизованная, водой пользуется 473 человека.

№6. Скважина в с. Паспарта Улаганского района глубиной 32 м, используется в ХПВ, действующая, нецентрализованная, водой пользуется 91 человек.

Ниже представлены максимальные концентрации всех редкоземельных металлов, выявленные на перечисленных объектах (табл. 1).

Таблица 1. Максимальные концентрации редкоземельных элементов в водоисточниках, отличающихся их повышенным содержанием

Table 1. Maximum concentrations of rare earth elements in water sources with elevated levels of these elements

П/П	РЗЭ	Максимальные концентрации РЗЭ (мкг/дм ³) в воде на показательных объектах					
		№1	№2	№3	№4	№5	№6
1	La	8,10	6,3	3,8	3,0	0,85	1,2
2	Ce	20,0	13,0	7,9	6,4	5,6	2,4
3	Pr	2,1	1,6	0,93	0,82	0,280	0,29
4	Nd	8,2	6,7	3,6	3,3	1,4	1,4
5	Pm						
6	Sm	1,7	1,5	0,66	0,68	0,32	0,34
7	Eu	0,4	0,36	0,16	0,16	0,064	0,089
8	Gd	1,8	1,6	0,72	0,67	0,38	0,53
9	Tb	0,25	0,2	0,090	0,11	0,051	0,075
10	Dy	2,3	1,1	0,49	0,53	0,31	0,47

Продолжение таблицы 1.

Continuation of Table 1.

П/П	РЗЭ	Максимальные концентрации РЗЭ (мкг/дм ³) в воде на показательных объектах					
		№1	№2	№3	№4	№5	№6
11	Ho	0,24	0,2	0,093	0,086	0,064	0,12
12	Er	0,65	0,51	0,30	0,25	0,170	0,43
13	Tm	0,09	0,074	0,042	0,035	0,025	0,065
14	Yb	0,53	0,43	0,27	0,19	0,14	0,43
15	Lu	0,081	0,064	0,048	0,029	0,024	0,078
16	Sc	0,14	0,67	2,6	0,81	1,08	2
17	Y	6,6	4,5	1,28	2,6	1,9	5,2

Из таблицы 1 видно, что в воде перечисленных водоисточников обнаружен весь спектр РЗЭ, кроме прометия, который не встречается в естественных условиях из-за отсутствия стабильных изотопов и короткого периода полураспада в окружающей среде [10].

Среди РЗЭ на этих объектах во всех случаях преобладали легкие элементы, доля которых составляла от 71,7 до 88,5% (табл. 2).

Таблица 2. Содержание легких и тяжелых лантаноидов (мкг/ дм³) в аномальных подземных водах Республики Алтай

Table 2. Content of light and heavy lanthanoids ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) in anomalous groundwater of the Altai Republic

№ объекта	Σ ЛРЗЭ (max)	Σ ЛРЗЭ (%)	Σ ТРЗЭ (max)	Σ ТРЗЭ (%)	Σ РЗЭ (max)
1	40,1	88,3	5,34	11,7	45,44
2	29,1	86,7	4,53	13,3	33,63
3	16,89	88,5	2,21	11,5	19,1
4	14,2	86,4	2,06	12,6	16,26
5	8,45	85,5	1,18	14,5	9,63
6	5,63	71,7	2,28	28,3	7,91

В группе ЛРЗЭ доминировали церий (диапазон его концентраций от минимальной до максимальной составлял $<0,0005-20$ мкг/дм³), неодим ($<0,0005-8,2$ мкг/дм³) и лантан ($<0,0005-8,1$ мкг/дм³), в группе ТРЗЭ – гадолиний ($0,38-1,8$ мкг/дм³). Кроме того, повышенные концентрации иттрия обнаружены на объектах №1, №2 и №6, то есть в воде скважины с. Сейка ($0,015-6,6$ мкг/дм³), ГНП «Северный» ($3,5-4,5$ мкг/дм³) и с. Паспарта ($2,0-5,2$ мкг/дм³). А повышенные концентрации скандия выявлены на объекте №3 – в воде скважины с. Балыкча ($0,17-2,6$ мкг/дм³).

При анализе нами была выявлена закономерность в накоплении РЗЭ в подземных водах Республики Алтай по мере роста уровня минерализации. На графике (рис. 1) довольно хорошо читаются два облака данных, со значениями минерализации 850-860 мг/дм³ и свыше 860 мг/дм³.

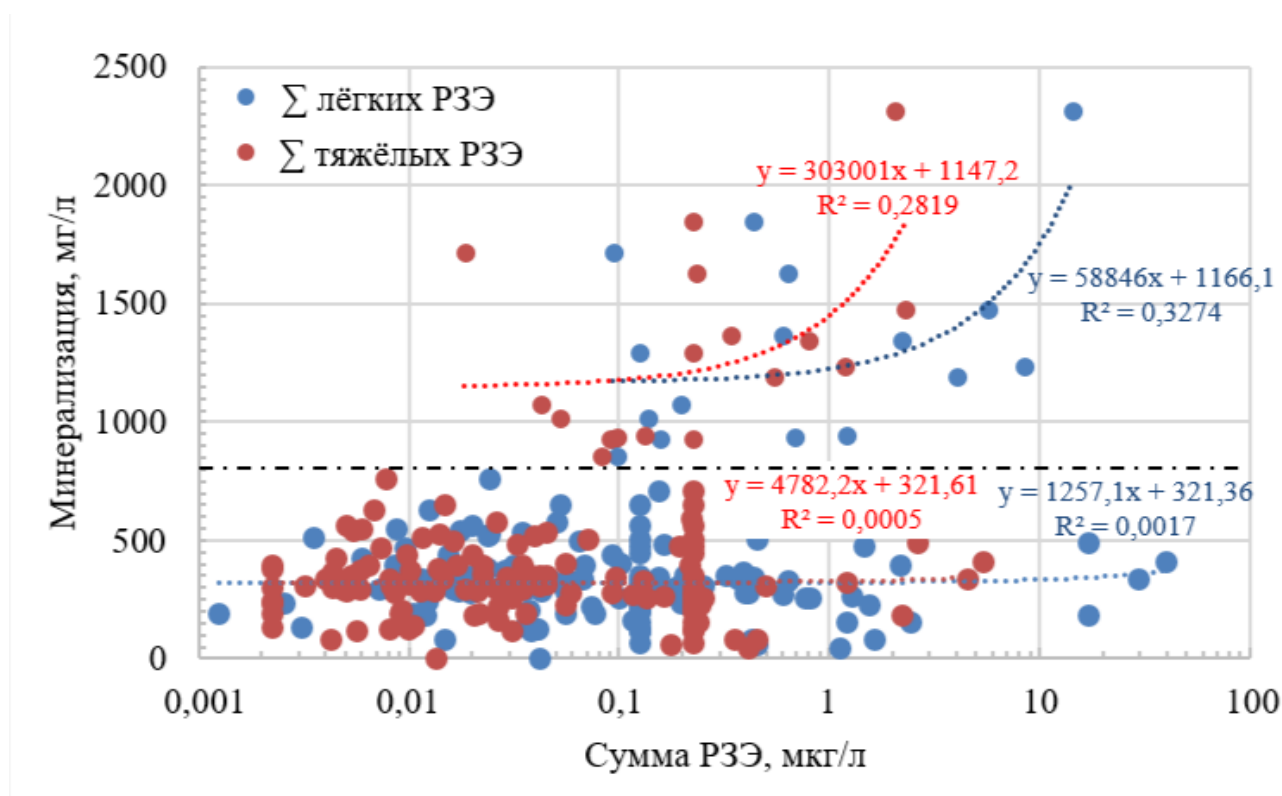


Рисунок 1. Зависимость суммы легких и тяжелых РЗЭ от общей минерализации с уравнениями линейной зависимости и величиной достоверности аппроксимаций

Figure 1. Dependence of the sum of light and heavy rare earth elements (REE) on total mineralization with linear regression equations and the reliability of approximations

В первом случае четкой связи между показателями не наблюдается, что подтверждается низкими значениями коэффициента корреляции ($r_{\text{лег.РЗЭ}} = 0,04$; $r_{\text{тяж.РЗЭ}} = 0,02$, при $n=131$ и уровне значимости $p_{0,05} = 0,21$). Во втором, напротив,

имеет место прямая линейная зависимость ($r_{\text{лег.РЗЭ}} = 0,57$; $r_{\text{тяж.РЗЭ}} = 0,53$, при $n=17$ и $p_{0,05} = 0,48$), когда по мере роста уровней минерализации растет суммарная концентрация тяжелых и легких РЗЭ.

Обсуждение. Исследование показало, что наиболее насыщенной РЗЭ ($\Sigma\text{РЗЭ} = 45,44$ мкг/дм³) является вода из скважины села Сейка, которая находится в 50 м от хвостохранилища действующего Сейкинского золото-колчеданного месторождения. Известно, что добыча золота приводит к высокому уровню загрязнения и обогащению почвы редкоземельными элементами из-за выноса глубоких пород на поверхность [11]. Вода этой скважины, находящейся в непосредственной близости к отходам рудника, свидетельствует о наличии РЗЭ в почве и отвалах.

Второй по содержанию РЗЭ ($\Sigma\text{РЗЭ} = 33,63$ мкг/дм³) был горно-алтайский трубчатый колодец (ГНП «Северный»). Многолетние мониторинговые исследования выявили повышения температуры подземных вод с 7°C до 32°C в этом колодце после землетрясений, которые продолжаются до настоящего времени: так, в 2023 году температура после подземных толчков повышалась до 28,7°C [12]. Учитывая, что изменение температурного режима связано с подъемом глубинных термальных вод во время сейсмических событий, следует предположить, что при сейсмической активации можно ожидать также изменение содержания РЗЭ. Проверка этой гипотезы будет темой нашего следующего исследования.

На третьем месте по уровню РЗЭ ($\Sigma\text{РЗЭ} = 19,1$ мкг/дм³) была вода трубчатого колодца в с. Балыкча. Наличие в ней РЗЭ может быть связано как с естественным фактором (водовмещающими породами), так и с антропогенным фактором, ввиду того, что колодец находится в непосредственной близости от зоны пролетов космических аппаратов и падения вторых ступеней. По данным открытых источников в интернете, всего с 1965 по 2016 гг. было произведено более 380 запусков РН «Протон». Упавшие части космических аппаратов могли содержать РЗЭ и быть причиной загрязнения почвы и подземных вод. В пользу этого вывода говорит самая высокая концентрация скандия из всех исследованных проб. Несмотря на то, что токсическая роль скандия отрицается, этот элемент, чрезвычайно плотный, легкий и термоустойчивый, широко применяется в аэрокосмической области, поэтому нахождение скандия в воде с.Балыкча требует дополнительного исследования.

Подземные воды остальных 3 скважин (в селах Оро, Элекмонар, Паспорта) содержат РЗЭ, наличие которых объясняется геологическими особенностями

территории – содержанием разновозрастных массивов гранитоидного состава. Все эти скважины являются действующими. В целом водой из них пользуется 609 жителей.

Исследования зарубежных ученых показывают, что РЗЭ влияют на здоровье людей. В частности, лантан и лантаноиды в организме животных и человека способны замещать жизненно необходимые кальций и магний, вызывая патологические изменения клеток печени, почек, семенников даже в небольших концентрациях [13, 14]. Также лантан действует на нервную систему, что влечет расстройства памяти и внимания, способствуя ухудшению обучения [15]. При вдыхании пыли с высокими концентрациями лантана может возникнуть фиброз легких [16]. Из-за нарушения обмена кальция и фосфора при воздействии лантана снижается минеральная плотность костей [17].

Среди негативных влияний церия нужно отметить возможность развития пневмокониоза [18], анемии [19], нарушений репродуктивных функций и задержки роста детей [20]. Неодим способен воздействовать на плод, вызывая дефекты нервной трубки [21] и аномалии сердечно-сосудистой системы [22]. Гадолиний накапливается в головном мозге и тканях человека, вызывая их поражение [23, 24]. Описаны также случаи неонатальных смертей, связанные с этим элементом [25]. Действие иттрия на организм человека сходно с действием лантаноидов.

Перечисленные примеры показывают, что необходимо проводить дальнейшие исследования токсического воздействия каждого из РЗЭ на организм человека, а также установить пороги безопасности и ввести нормы содержания РЗЭ в средах, в том числе в питьевой воде. В настоящее время в РФ установлены ориентировочно допустимые уровни только для соединений самария (SmCl_3) – 24 мкг/дм³ и европия (Eu_2O_3) – 300 мкг/дм³ (СанПиН 1.2.3685-21). Во всех исследованных пробах содержание Sm и Eu было ниже допустимых значений.

Выявленная нами закономерность в накоплении РЗЭ в подземных водах Республики Алтай по мере роста минерализации отмечалась и другими исследователями [26, 27], показавшими, что в слабощелочных водах, к каковым можно отнести подземные воды Республики Алтай (где в среднем $\text{pH} = 7,49$), может складываться благоприятная обстановка для водной миграции РЗЭ с образованием их комплексных соединений с карбонатными ионами. В совокупности с продолжительным временем взаимодействия подземных вод с породами, по-видимому, и происходит значительное их обогащение РЗЭ.

По оценкам экспертов, рост добычи РЗЭ в мире составляет 4,4% в год [10], растет и количество устройств, где используются эти элементы, поэтому закономерно возникает проблема загрязнения окружающей среды отходами с РЗЭ, так как редкоземельные металлы могут накапливаться в воде, почве, растениях и в организме животных [28-30].

Снабжение населения чистыми подземными водами является ключевым фактором безопасности и качества жизни каждого человека. Население Республики Алтай составляет 210769 человек. Источниками питьевого водоснабжения в регионе являются только подземные воды: 165243 (78,4%) человека обеспечены централизованным типом водоснабжения, 44566 человек (21,14%) пользуются нецентрализованными источниками водоснабжения, 960 человек (0,46%) обеспечиваются привозной водой (из скважин). На территории Республики Алтай находится 395 скважин, используемых в ХПВ, из которых в наше исследование вошла 51 скважина (35 централизованных, 16 нецентрализованных) остальные 8 скважин были техническими, наблюдательными. В республике насчитывается 6000 родников, мы исследовали воду из 59 родников, пользующихся популярностью у населения. Таким образом, исследование было выборочным – в работу вошли лишь 12,9% действующих скважин. Учитывая выявленное на территории Республики Алтай повышенное содержание РЗЭ в подземных водах, представляется необходимым дальнейшее исследование подземных вод региона, а также изучение влияния питьевой воды с повышенным содержанием РЗЭ на здоровье населения. Необходимо расширить исследования подземных вод на наличие РЗЭ особенно из скважин, находящиеся в населенных пунктах, расположенных вблизи горнодобывающих предприятий (как действующих, так и законсервированных). Отходы этих предприятий должны быть оценены на предмет вторичной переработки для получения РЗЭ. Индикатором наличия РЗЭ в хвостохранилищах может служить не только отработанная руда, но и близлежащие подземные воды.

Заключение. Настоящим исследованием выявлено, что содержание РЗЭ в подземных водах Республики Алтай в целом низкое. В 16% проб подземных вод Республики Алтай концентрации РЗЭ были ниже предела обнаружения, а в остальных 84% проб концентрации лантаноидов составили в среднем 1,38 мкг/дм³, находясь в широком диапазоне – от 0,01 мкг/дм³ до 45,4 мкг/дм³.

Установлено 6 объектов подземных вод, где максимальные суммарные концентрации РЗЭ в 5 и более раз превышали среднюю концентрацию по Республике Алтай. При этом в них преобладали ЛРЗЭ, составляя 71,7-88,5%. Среди

РЗЭ установлены все известные элементы, кроме прометия. В группе ЛРЗЭ преобладали церий ($<0,0005 - 20$ мкг/дм³), неодим ($<0,0005-8,2$ мкг/дм³) и лантан ($<0,0005 - 8,1$ мкг/дм³), в группе ТРЗЭ – гадолиний ($0,38-1,8$ мкг/дм³). Выявлена зависимость между концентрацией РЗЭ и общей минерализацией, при увеличении последней свыше 850-860 мг/дм³.

Наиболее высокие концентрации РЗЭ (Σ РЗЭ = 45,44 мкг/дм³) установлены в воде из скважины, находящейся рядом с хвостохранилищем золотодобывающего предприятия, что требует последующих исследований переработанных руд с целью определения возможности вторичной переработки отходов этого рудника для извлечения РЗЭ.

Необходимо также уточнить вклад в загрязнение воды и почвы РЗЭ упавшими фрагментами вторых ступеней ракет-носителей «Протон» и «Протон-М».

Следует изучить влияние РЗЭ на здоровье населения в населенных пунктах, где в подземных водах обнаружены высокие концентрации РЗЭ (в селах Сейка, Элекмонар, Оро, Паспарта, Балыкча).

Учитывая токсичность РЗЭ, остается проблемой отсутствие нормирования большинства элементов в средах (в том числе в подземных водах).

Необходимо продолжить исследование подземных вод на наличие РЗЭ, так как их нахождение может служить сигналом присутствия этих элементов в водовмещающих породах. Особенный интерес представляют скважины населенных пунктов, расположенных рядом с горными предприятиями, чтобы исключить их загрязнение отходами.

Список литературы:

1. Zhang W., Noble A., Yang X., Honaker R. A comprehensive review of rare earth elements recovery from coal-related materials. *Minerals*. 2020; 10: 451. <https://doi.org/10.3390/min10050451>
2. Soroaga L.V., Amarandei C., Negru A.G., Olariu R.I., Arsene C. Assessment of the Anthropogenic Impact and Distribution of Potentially Toxic and Rare Earth Elements in Lake Sediments from North-Eastern Romania. *Toxics*. 2022; 10: 242. <https://doi.org/10.3390/toxics10050242>.
3. Zhuang M., Zhao J., Li S., Liu D., Wang K., Xiao P., Yu L., Jiang Y., Song J., Zhou J., et al. Concentrations and Health Risk Assessment of Rare Earth Elements in Vegetables from Mining Area in Shandong, China. *Chemosphere*. 2017;168: 578–582. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.023>
4. Zhang J., Wang Z., Wu Q., An Y., Jia H., Shen Y. Anthropogenic Rare Earth Elements: Gadolinium in a Small Catchment in Guizhou Province, Southwest China. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2019; 16: 4052. <https://doi.org/10.3390/ijerph16204052>

5. Balaram V. Rare Earth Elements: A Review of Applications, Occurrence, Exploration, Analysis, Recycling, and Environmental Impact. *Geosci. Front.* 2019; 10: 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>.
6. Drobniak A., Mastalerz M. Rare Earth Elements – A brief overview. *Indiana J. Earth Sci.* 2022; 4: 33628. <https://doi.org/10.14434/ijes.v4i1.33628>
7. Витязь П., Федосюк В., Янушкевич К. Редкоземельные элементы в производстве и материаловедении. *Наука и инновации.* 2023; (5): 38-43. <http://innosfera.by> | <https://innosfera.belnauka.by>
8. Дегтерева Е.А. Редкоземельные металлы в производственных цепочках военно-промышленного комплекса США. *Вооружение и экономика.* 2012; 3 (19): 85-92.
9. Кондратьев В.Б. Минеральные ресурсы и будущее Арктики. *Горная промышленность.* 2020; 1: 87–96. <http://dx.doi.org/10.30686/1609-9192-2020-1-87-96>
10. Golroudbary S.R., Makarava I., Kraslawski A., Repo E. Global Environmental Cost of Using Rare Earth Elements in Green Energy Technologies. *Sci. Total Environ.* 2022; 832: 155022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155022>
11. Pereira W.V.D.S., Ramos S.J., Melo L.C.A., Dias Y.N., Martins G.C., Ferreira L.C.G., Fernandes A.R. Human and Environmental Exposure to Rare Earth Elements in Gold Mining Areas in the Northeastern Amazon. *Chemosphere.* 2023; 340: 139824. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139824>
12. Щучинов Л.В., Кац В.Е., Ролдугин В.В., Новикова И.И. Исследование косейсмических геотермических реакций подземных вод Горно-Алтайска в афтершоковый период Чуйского землетрясения (2004-2023 гг.). *Медицина труда и экология человека.* 2024; 39(3): 132-146. DOI: 10.24412/2411-3794-2024-10308
13. Paiva A.V., De Oliveira M. S., Yunes S.N., De Oliveira L.G., Cabral-Neto J.B., and De Almeida C.E. B. Effects of lanthanum on human lymphocytes viability and DNA strand break. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2009; 82: 423-427. <https://doi.org/10.1007/s00128-008-9596-1>
14. Brouziotis A.A., Giarra A., Libralato G., Pagano G., Guida M., Trifuoggi M. Toxicity of rare earth elements: an overview on human health impact. *Front Environ Sci.* 2022; 10: 948041. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.948041>
15. Lin C.H., Liu G.F., Chen J., Chen Y., Lin R.H., He H.X., Chen J.P. Rare-earth Nanoparticle-induced Cytotoxicity on Spatial Cognition Memory of Mouse Brain. *Chin. Med. J.* 2017; 130: 2720-2725. <https://doi.org/10.4103/0366-6999.218024>
16. Censi P., Tamburo E., Speziale S., Zuddas P., Randazzo L.A., Punturo R., Cuttitta A., Aricò P. Yttrium and lanthanides in human lung fluids, probing the exposure to atmospheric fallout. *J. Hazard. Mater.* 2011; 186: 1103-1110. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.113>
17. Shankar V.S., Alam A.S., Bax C.M., Bax B.E., Pazianas M., Huang C.L., Zaidi M. Activation and inactivation of the osteoclast Ca²⁺ receptor by the trivalent cation, La³⁺ *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1992; 187: 907–912. [https://doi.org/10.1016/0006-291x\(92\)91283-v](https://doi.org/10.1016/0006-291x(92)91283-v)
18. Gong H., Jr. Uncommon causes of occupational interstitial lung diseases. *Curr. Opin. Pulm. Med.* 1996; 2: 405-411. <https://doi.org/10.1097/00063198-199609000-00010>
19. Gaman L., Delia C.E., Luzardo O.P., Zumbado M., Badea M., Stoian I., Gilca M., Boada L.D., Henríquez-Hernández L.A. Serum concentration of toxic metals and rare earth elements in children and adolescent. *Int. J. Environ. Health Res.* 2020; 30: 696-712. <https://doi.org/10.1080/09603123.2019.1626353>
20. Qin F., Shen T., Li J., Qian J., Zhang J., Zhou G., Tong J. SF-1 mediates reproductive toxicity induced by Cerium oxide nanoparticles in male mice. *J. Nanobiotechnol.* 2019; 17: 41. <https://doi.org/10.1186/s12951-019-0474-2>

21. Wei J., Wang C., Yin S., Pi X., Jin L., Li Z., Liu J., Wang L., Yin C., Ren A. Concentrations of rare earth elements in maternal serum during pregnancy and risk for fetal neural tube defects. *Environ. Int.* 2020; 137: 105542. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105542>
22. Chen Y., Zhu W., Shu F., Fan Y., Yang N., Wu T., Ji L., Xie W., Bade R., Jiang S., et al. Nd203 Nanoparticles Induce Toxicity and Cardiac/Cerebrovascular Abnormality in Zebrafish Embryos via the Apoptosis Pathway. *Int. J. Nanomed.* 2020; 15: 387–400. <https://doi.org/2147/IJN.S220785>
23. Gaman L., Radoi M.P., Delia C.E., Luzardo O.P., Zumbado M., Rodríguez-Hernández Á., et al. Concentration of heavy metals and rare earth elements in patients with brain tumours: Analysis in tumour tissue, non-tumour tissue, and blood. *Int. J. Environ. Health Res.* 2021; 31: 741-754. <https://doi.org/10.1080/09603123.2019.1685079>
24. Gao J., Wang S., Tang G., Wang Z., Wang Y., Wu Q., et al. Inflammation and accompanied disrupted hematopoiesis in adult mouse induced by rare earth element nanoparticles. *Sci. Total Environ.* 2022; 831: 155416. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155416>
25. Ray J.G., Vermeulen M.J., Bharatha A., Montanera W.J., Park A.L. Association Between MRI Exposure During Pregnancy and Fetal and Childhood Outcomes. *JAMA.* 2016; 316: 952–961. <https://doi.org/10.1001/jama.2016.12126>
26. Гусева Н.В., Копылова Ю.Г., Леушина С.К. Распространенность редкоземельных элементов в природных водах междуречья Юньяхи и Ензорьяхи (восточный склон Полярного Урала). *Вода: химия и экология.* 2012; 12: 121-129.
27. Гусева Н.В., Копылова Ю.Г., Леушина С.К. Распространенность редкоземельных элементов в природных водах Хакасии. *Известия ТПУ.* 2013; 322 (1): 141-146.
28. Jenkins J.A., Musgrove M., White S.J.O. Outlining Potential Biomarkers of Exposure and Effect to Critical Minerals: Nutritionally Essential Trace Elements and the Rare Earth Elements. *Toxics.* 2023; 11: 188. <https://doi.org/10.3390/toxics11020188>
29. Martín-León V., Rubio C., Rodríguez-Hernández Á., Zumbado M., Acosta-Dacal A., Henríquez-Hernández L.A., et al. Evaluation of Essential, Toxic and Potentially Toxic Elements in Leafy Vegetables Grown in the Canary Islands. *Toxics.* 2023; 11: 442. <https://doi.org/10.3390/toxics11050442>
30. Krasavtseva E., Maksimova V., Slukovskaya M., Ivanova T., Mosendz I., Elizarova I. Accumulation and Translocation of Rare Trace Elements in Plants near the Rare Metal Enterprise in the Subarctic. *Toxics.* 2023; 11: 898. <https://doi.org/10.3390/toxics11110898>

References:

1. Zhang W., Noble A., Yang X., Honaker R. A comprehensive review of rare earth elements recovery from coal-related materials. *Minerals.* 2020; 10: 451. <https://doi.org/10.3390/min10050451>
2. Soroaga L.V., Amarandei C., Negru A.G., Olariu R.I., Arsene C. Assessment of the Anthropogenic Impact and Distribution of Potentially Toxic and Rare Earth Elements in Lake Sediments from North-Eastern Romania. *Toxics.* 2022; 10: 242. <https://doi.org/10.3390/toxics10050242>
3. Zhuang M., Zhao J., Li S., Liu D., Wang K., Xiao P., Yu L., Jiang Y., Song J., Zhou J., et al. Concentrations and Health Risk Assessment of Rare Earth Elements in Vegetables from Mining Area in Shandong, China. *Chemosphere.* 2017; 168: 578-582. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.023>
4. Zhang J., Wang Z., Wu Q., An Y., Jia H., Shen Y. Anthropogenic Rare Earth Elements: Gadolinium in a Small Catchment in Guizhou Province, Southwest China. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2019; 16: 4052. <https://doi.org/10.3390/ijerph16204052>
5. Balaram V. Rare Earth Elements: A Review of Applications, Occurrence, Exploration, Analysis, Recycling, and Environmental Impact. *Geosci. Front.* 2019; 10:1285-1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
6. Drobniak A., Mastalerz M. Rare Earth Elements – A brief overview. *Indiana J. Earth Sci.* 2022; 4: 33628. <https://doi.org/10.14434/ijes.v4i1.33628>

7. Vityaz' P., Fedosyuk V., YAnushkevich K. Rare earth elements in production and materials science: analysis of mining and use. *Nauka i innovacii*. 2023;(5):38-43. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=54272682> (In Russ.)
8. Degtereva E.A. Rare-earth metals in production chains of the us military-industrial complex. *Vooruzhenie i ekonomika*. 2012; 3(19): 85-92. (In Russ.)
9. Kondrat'ev V.B. Mineral'nye resursy i budushchee Arktiki. *Gornaya promyshlennost'*. 2020; 1: 87-96. <http://dx.doi.org/10.30686/1609-9192-2020-1-87-96>
10. Golroudbary S.R., Makarava I., Kraslawski A., Repo E. Global Environmental Cost of Using Rare Earth Elements in Green Energy Technologies. *Sci. Total Environ*. 2022; 832: 155022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155022>
11. Pereira W.V.D.S., Ramos S.J., Melo L.C.A., Dias Y.N., Martins G.C., Ferreira L.C.G., Fernandes A.R. Human and Environmental Exposure to Rare Earth Elements in Gold Mining Areas in the Northeastern Amazon. *Chemosphere*. 2023; 340: 139824. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139824>
12. Shchuchinov L.V., Kats V.E., Roldugin V.V., Novikova I.I. Study of coseismic geothermal reactions of groundwaters in the town of Gorno-Altaiisk during the aftershock period of the chuye earthquake (2004-2023) *Medicina truda i ekologiya cheloveka*. 2024; 3: 132-146. DOI: 10.24412/2411-3794-2024-10308 (In Russ.)
13. Paiva A.V., De Oliveira M.S., Yunes S.N., De Oliveira L.G., Cabral-Neto J.B., De Almeida C.E.B. Effects of lanthanum on human lymphocytes viability and DNA strand break. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*. 2009; 82: 423-427. <https://doi.org/10.1007/s00128-008-9596-1>
14. Brouziotis A.A., Giarra A., Libralato G., Pagano G., Guida M., Trifuoggi M. Toxicity of rare earth elements: an overview on human health impact. *Front Environ Sci*. 2022; 10: 948041. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.948041>
15. Lin C.H., Liu G.F., Chen J., Chen Y., Lin R.H., He H.X., Chen J.P. Rare-earth Nanoparticle-induced Cytotoxicity on Spatial Cognition Memory of Mouse Brain. *Chin. Med. J.* 2017; 130: 2720-2725. <https://doi.org/10.4103/0366-6999.218024>
16. Censi P., Tamburo E., Speziale S., Zuddas P., Randazzo L.A., Punturo R., Cuttitta A., Aricò P. Yttrium and lanthanides in human lung fluids, probing the exposure to atmospheric fallout. *J. Hazard. Mater*. 2011; 186: 1103–1110. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.113>
17. Shankar V.S., Alam A.S., Bax C.M., Bax B.E., Pazianas M., Huang C.L., Zaidi M. Activation and inactivation of the osteoclast Ca²⁺ receptor by the trivalent cation, La³⁺ *Biochem. Biophys. Res. Commun*. 1992; 187: 907-912. [https://doi.org/10.1016/0006-291x\(92\)91283-v](https://doi.org/10.1016/0006-291x(92)91283-v)
18. Gong H.Jr. Uncommon causes of occupational interstitial lung diseases. *Curr. Opin. Pulm. Med*. 1996; 2: 405-411. <https://doi.org/10.1097/00063198-199609000-00010>
19. Gaman L., Delia C.E., Luzardo O.P., Zumbado M., Badea M., Stoian I., Gilca M., Boada L.D., Henríquez-Hernández L.A. Serum concentration of toxic metals and rare earth elements in children and adolescent. *Int. J. Environ. Health Res*. 2020; 30: 696-712. <https://doi.org/10.1080/09603123.2019.1626353>
20. Qin F., Shen T., Li J., Qian J., Zhang J., Zhou G., Tong J. SF-1 mediates reproductive toxicity induced by Cerium oxide nanoparticles in male mice. *J. Nanobiotechnol*. 2019; 17: 41. <https://doi.org/10.1186/s12951-019-0474-2>
21. Wei J., Wang C., Yin S., Pi X., Jin L., Li Z., Liu J., Wang L., Yin C., Ren A. Concentrations of rare earth elements in maternal serum during pregnancy and risk for fetal neural tube defects. *Environ. Int*. 2020; 137: 105542. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105542>

22. Chen Y., Zhu W., Shu F., Fan Y., Yang N., Wu T., Ji L., Xie W., Bade R., Jiang S., et al. Nd2O3 Nanoparticles Induce Toxicity and Cardiac/Cerebrovascular Abnormality in Zebrafish Embryos via the Apoptosis Pathway. *Int. J. Nanomed.* 2020; 15: 387–400. <https://doi.org/2147/IJN.S220785>
23. Gaman L., Radoi M.P., Delia C.E., Luzardo O.P., Zumbado M., Rodríguez-Hernández Á., et al. Henríquez-Hernández L.A. Concentration of heavy metals and rare earth elements in patients with brain tumours: Analysis in tumour tissue, non-tumour tissue, and blood. *Int. J. Environ. Health Res.* 2021; 31: 741-754. <https://doi.org/10.1080/09603123.2019.1685079>
24. Gao J., Wang S., Tang G., Wang Z., Wang Y., Wu Q., et al. Inflammation and accompanied disrupted hematopoiesis in adult mouse induced by rare earth element nanoparticles. *Sci. Total Environ.* 2022; 831: 155416. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155416>
25. Ray J.G., Vermeulen M.J., Bharatha A., Montanera W.J., Park A.L. Association Between MRI Exposure During Pregnancy and Fetal and Childhood Outcomes. *JAMA.* 2016; 316: 952-961. <https://doi.org/10.1001/jama.2016.12126>
26. Guseva N.V., Kopylova Yu.G., Leushina S.K. Dispersal of rare earth elements in natural water of interstream area of the rivers Yun'yakha and enzor'yakha (east hang of the Polar Urals) . *Voda: himiya i ekologiya.* 2012; 12:121-129. (In Russ.)
27. Guseva N.V., Kopylova YU.G., Leushina S.K. Rasprostranennost' redkozemel'nyh elementov v prirodnyh vodah Hakasii. *Izvestiya TPU,* 2013. T.322. №1. S. 141-146. (In Russ.)
28. Jenkins J.A., Musgrove M., White S.J.O. Outlining Potential Biomarkers of Exposure and Effect to Critical Minerals: Nutritionally Essential Trace Elements and the Rare Earth Elements. *Toxics.* 2023; 11: 188. <https://doi.org/10.3390/toxics11020188>
29. Martín-León V., Rubio C., Rodríguez-Hernández Á., Zumbado M., Acosta-Dacal A., Henríquez-Hernández L.A., et al. Evaluation of Essential, Toxic and Potentially Toxic Elements in Leafy Vegetables Grown in the Canary Islands. *Toxics.* 2023; 11: 442. <https://doi.org/10.3390/toxics11050442>
30. Krasavtseva E., Maksimova V., Slukovskaya M., Ivanova T., Mosendz I., Elizarova I. Accumulation and Translocation of Rare Trace Elements in Plants near the Rare Metal Enterprise in the Subarctic. *Toxics.* 2023; 11: 898. <https://doi.org/10.3390/toxics11110898>

Поступила/Received: 18.11.2024

Принята в печать/Accepted: 02.12.2024