

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

УДК 551.491.4(470.23)

### ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ НЕОДИМА ПОДЗЕМНЫХ ВОД САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО РЕГИОНА

© 2017 г. С.Б. Фелицын, Е.С. Богомолов

*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия.  
E-mail: felitsyn@peterlink.ru*

Поступила в редакцию 28.09.2016 г.

Изотопный состав неодима подземных вод Санкт-Петербургского региона соответствует Sm–Nd-систематикам пород водоносных горизонтов. Значение  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512348$  вод из карбонатного водоносного горизонта ордовика аналогично изотопному составу неодима в осадочных карбонатах ордовика (0.512244–0.512474). В водах месторождения Полюстрово содержится больше радиогенного неодима ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.5118$ ) по сравнению с водами, дренирующими водно-ледниковые отложения южной части Карельского перешейка, для которых отношение  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  составляет 0.5116.

**Ключевые слова:** Sm–Nd-систематики, железистые подземные воды, Санкт-Петербург, железобактерии.

#### ВВЕДЕНИЕ

Аутигенные гидроксиды железа традиционно используются для реконструкции изотопного состава неодима и стронция аквафаций формирования данных минералов начиная с 70-х гг. XX в. [22, 17]. Неодим в составе редкоземельных элементов накапливается на гидрооксидах железа в результате сорбции [4], при этом фракционирование изотопов Nd отсутствует [15]. Распределение редкоземельных элементов и отношение  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в подземных водах определяется взаимодействием пород и водных растворов [14, 20], что позволяет выявить геохимическую историю подземных вод и обосновать наличие процесса смешения вод различного происхождения.

В Санкт-Петербурге и Ленинградской обл. водоносные горизонты обнаружены в четвертичных водно-ледниковых отложениях, осадочных карбонатах нижнего палеозоя и в терригенных отложениях верхнего венда. Проведенное ранее изучение изотопно-геохимических систематик торфяно-болотных железных руд и мхов северо-запада РФ [10] показало значительные вариации значений  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в болотных мхах и болотных железных рудах в зависимости от места пробоотбора, что свидетельствует о наличии различных источников неодима в природных водах Санкт-Петербургского региона. Следует ожидать различный изотопный состав неодима

подземных вод Санкт-Петербургского региона в зависимости от состава пород водоносных горизонтов. Изотопный состав неодима континентального стока северо-запада Восточно-Европейской платформы и южной части Балтийского кратона оказывает влияние на изотопный состав вод Балтийского моря. Согласно данным работы [12], изотопный состав неодима растворенной фазы значительно изменяется на площади акватории, тогда как изотопный состав стронция воды Балтийского моря близок к таковому современного океанического резервуара.

Задача настоящей работы – определение изотопного состава Nd сухого остатка подземных вод различных водоносных горизонтов Санкт-Петербургского региона с целью оценки изотопного состава Nd подземных вод и выявления факторов, контролирующих изотопный состав неодима континентального стока на северо-западе Восточно-Европейской платформы. Выбор объектов определен различным составом пород водоносных горизонтов.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В рамках настоящей работы изучен изотопный состав неодима подземных вод из каптированных источников в дер. Виллози (23 км к юго-западу от Санкт-Петербурга) и на правом берегу р. Сестра

Заводская (платформа Курорт, 25 км к северо-западу от Санкт-Петербурга), а также вод Полюстрово из скважины на территории города.

Подземные воды карбонатной толщи ордовика в виде родников и ключей выходят на поверхность вдоль ордовикского глинта (Дудергофская возвышенность) на территории Ломоносовского района Ленинградской обл. Изучены пробы воды источника в дер. Виллози на ул. Набережная с общей минерализацией 900 мг/л и содержанием  $\text{HCO}_3^-$  около 500 мг/л, сульфата — 45 мг/л и Ca — 98 мг/л [1]. Гидрокарбонатно-кальциевый вид воды определяется растворением известняков нижнего ордовика в процессе инфильтрации атмосферных осадков, в качестве водоупорного горизонта рассматриваются обогащенные органикой глинистые сланцы на границе кембрий-ордовик. Также изучен изотопный состав неодима органогенных известняков среднего ордовика (далинский ярус) мощностью ~1.0 м из естественных обнажений в пределах Красного Села (3 км на юг от источника Виллози), представляющих нижнюю часть ордовикского водоносного горизонта в районе Дудергофских высот.

Железистые воды типа «Полюстрово» известны с начала XVIII в. по названию болотистой местности с родниками на правом берегу р. Нева (в настоящее время территория компании «Полюстрово-Пола» в г. Санкт-Петербург). Воды относятся к гидрокарбонатно-сульфатному виду (при этом содержание сульфата в воде за последние 90 лет увеличилось более чем в 10 раз). Источником воды являются водоемы на северной окраине Санкт-Петербурга, проникающие в водно-ледниковый московско-осташковский водоносный горизонт, водоупорный горизонт — глинистые отложения верхнего венда [6]. В воде «Полюстрово» содержание  $\text{Fe}^{2+}$  составляет от 40 до 70 мг/л, фосфора — 0.04 мг/л, сульфата — 215 мг/л,  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$  — от 0.82 до 0.94, общая минерализация составляет 0.4–0.7 г/л при pH ≈ 6.5 и содержании  $\text{HCO}_3^-$  —  $130 \pm 25$  мг/л (по данным химической лаборатории компании «Полюстрово-Пола»). На изливе в воде присутствует незначительное количество  $\text{H}_2\text{S}$ . В настоящей работе определялся состав воды «Полюстрово» из скважины № 80001/04 из московско-осташковского водоносного горизонта на глубине ~45 м.

Выходы подземных вод на правом берегу р. Сестра Заводская (в районе платформы «Курорт», 150 м вниз по течению от ж/д моста) связаны с инфильтрацией вод оз. Разлив и атмосферных осадков через эоловые (дюнные) отложения четвертичного возраста, водоупорным горизонтом являются ленточные глины балтийского ледникового озера. Воды родников в районе Сестрорецка

характеризуются низкой общей минерализацией (от 40 до 230 мг/л), содержание  $\text{HCO}_3^-$  составляет от 4 до 60 мг/л,  $\text{Fe}^{2+}$  — менее 1 мг/л [3]. Особенности выхода подземных вод в правом борту р. Сестра Заводская — наличие гелеобразных желто-коричневых матов мощностью порядка 1 см вблизи источников. Маты состоят из гидроксидов железа («железная сметана») и покрывают склон берега в местах просачивания воды через песчаные отложения. Аналогичные образования присутствуют в месте излива одного из каптированных источников внутри пластиковой трубы.

Для определения изотопного состава неодима пробы вод Виллози и Полюстрово объемом 2 л после центрифугирования и декантации выпаривались на водяной бане, и затем анализировался сухой остаток. В воде Виллози содержание сухого остатка составляет 17 мг/л, в воде Полюстрово — 61 мг/л. Полученные субстанции исследовались с помощью растровой электронной микроскопии; определялся изотопно-геохимический состав валовых проб и фракции собственно минералов железа, полученной с помощью электромагнитной и гравитационной сепарации.

Образцы органогенных известняков ордовика растворялись в 2D уксусной кислоте. Для характеристики собственно карбонатной компоненты известняков определялся изотопный состав Nd полученной аликвоты.

Для определения изотопного состава неодима источников в нижней части дюнных отложений на берегу р. Сестра Заводская изучены пробы гелеобразной консистенции из пластиковых труб каптированного источника.

Анализ Sm—Nd-систем в исследованных образцах производился с применением метода изотопного разбавления для определения концентраций самария и неодима. Для этого в навески проб добавлялись взвешенные количества растворов смешанных индикаторов  $^{149}\text{Sm}$ — $^{150}\text{Nd}$ . Затем пробы разлагались в смеси азотной и плавиковой кислот. Выделение самария и неодима для изотопного анализа проводилось в два этапа: 1) катионообменная хроматография на смоле AG50W-X8 для отделения редкоземельных элементов от общей массы вещества пород и минералов, 2) экстракционная хроматография с использованием жидкого катионообменного экстрагента HDEHP на тефлоновом носителе.

Изотопный состав Sm и Nd определен на мультиколлекторном масс-спектрометре TRITON в статическом режиме. Коррекция на изотопное фракционирование неодима проводилась при помощи

нормализации измеренных значений по отношению  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ . Нормализованные отношения приводились к значению  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511860$  согласно международному изотопному стандарту La Jolla. Погрешность определения содержания Sm и Nd составила 0.3%. Уровень холодного опыта составил 10 пкг для Sm и 20 пкг для Nd.

Анализ международного стандартного образца BCR-1 дал следующие результаты: содержание Sm = 6.45 мкг/г, Nd = 28.4 мкг/г, значения  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1383 \pm 3$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512654 \pm 8$  (среднее из 10 определений). Вычисление параметра  $\epsilon_{\text{Nd}}$  в исследованных пробах осуществлялось с использованием следующих значений констант:  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}0} = 0.512636$ ,  $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}0} = 0.1967$ . Оценка параметра  $\epsilon_{\text{Nd}}$  производилось с точностью  $\pm 0.5$ .

Изображения сухого остатка и данные по его минеральному и элементному составу получены с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (JEOL).

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Данные растровой электронной микроскопии и микрозондового анализа (рисунок) показывают наличие в сухом остатке воды Полюстрово кальцита и гипса. Среднее содержание в сухом остатке Полюстрово (вес. %): S – 1.72, Cl – 2.6, K – 0.6, Na – 2.85, Si – 1.1, Fe – 36.7. Формирование кристаллов кальцита и гипса происходило одновременно с осаждением гидрооксидов железа в процессе выпаривания после потери ~50% объема воды.

Гелеобразные отложения источника на берегу р. Сестра Заводская состоят из спиралевидных и глобулярных форм гидроксидов железа (см. рис.). Среднее содержание Fe в них составляет 58.1 вес. %, Si = 1.55 вес. %, Ca = 0.31 вес. %, содержание магния, натрия, калия алюминия, серы и хлора – ниже предела обнаружения метода (0.15 вес. %).

Сухой остаток воды источника в дер. Виллози состоит из тонковолокнистых кристаллов кальцита белого цвета размером до  $120 \times 20$  мкм, содержание кальция в нем – 44.8 вес. %.

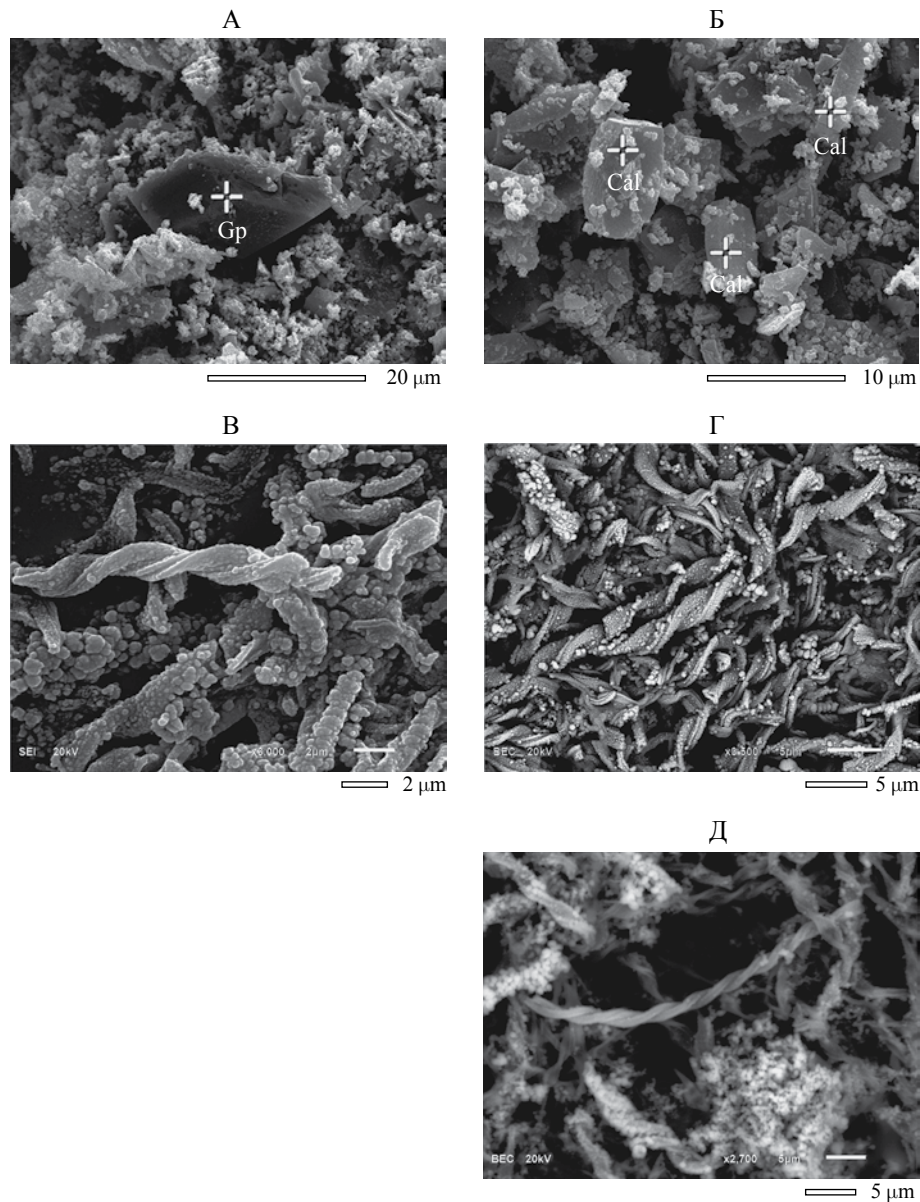
Sm–Nd-систематики сухого остатка изученных источников подземных вод представлены в таблице. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

— изотопный состав неодима идентичен для валовых проб и тяжелой электромагнитной фракции твердого осадка вод источника на берегу р. Сестра Заводская и воды Полюстрово. Изотопный состав неодима сухого остатка подземных вод Виллози, Полюстрово и Сестра Заводская различен: остаток воды источника Виллози содержит максимальное количество радиогенного  $^{143}\text{Nd}$ , остаток воды родника на берегу р. Сестра Заводская – минимальное;

— изотопный состав неодима известняков ордовикского водоносного горизонта на юго-западе Санкт-Петербургского региона характеризуется повышенным по сравнению с сухим остатком вод Полюстрово и родника р. Сестра содержанием радиогенного неодима ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  составляет 0.5122–0.5124) и близок к таковому в остатке источника Виллози.

Sm–Nd-систематики сухого остатка подземных вод Санкт-Петербургского региона

Объект	Sm, мкг/г	Nd, мкг/г	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\epsilon_{\text{Nd}[0]}$
Железистые маты с <i>Gallionella ferruginea</i> у выходов подземных вод на берегу р. Сестра Заводская					
Валовая проба	11.13	68.46	0.0982	0.511576	–20.7
Тяжелая электромагнитная фракция	30.02	179.0	0.1014	0.511588	–20.5
Твердый осадок воды из месторождения Полюстрово					
Валовая проба	0.181	0.846	0.1295	0.511852	–15.3
Тяжелая электромагнитная фракция	2.898	17.42	0.1006	0.511864	–15.1
Твердый осадок воды источника в пос. Виллози					
Валовая проба	0.056	0.078	0.4340	0.512348	–5.7
Органогенно-осадочные карбонатные породы нижнего ордовика водоносного горизонта Виллози					
GB-1	0.163	0.516	0.1907	0.512474	–5.2
GB-2	0.386	1.989	0.1204	0.512244	–7.7



СЭМ изображения сухого остатка воды Полюстрово (А, Б) и матов *Gallionella ferruginea* (В–Г) у выходов подземных вод на правом берегу р. Сестра Заводская. Gp – гипс, Calc – кальцит, основная масса состоит из гидроксидов железа.

Рассчитанное содержание Sm и Nd с учетом результатов анализа валовых проб и объема воды составляет (в единицах  $10^{-12}$  г/г) 0.96 и 1.34 в воде Виллози и 3.6 и 17.1 в воде Полюстрово соответственно.

#### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ТВЕРДОГО ОСАДКА

Минеральный состав сухого остатка изученных подземных вод полностью отражает их геохимический вид. Для гидрокарбонатной воды родника дер. Виллози с содержанием  $\text{HCO}_3^-$  более 500 мг/л

и Ca около 100 мг/л остаток представлен кальцитом, в сухом остатке гидрокарбонатно-сульфатной воды Полюстрово присутствуют гипс и кальцит (см. рис.). Большая часть сухого остатка воды Полюстрово представлена гидроксидами железа. С учетом способа получения остатка и кинетики окисления  $\text{Fe}^{2+}$  в зоне гипергенеза [11], наиболее вероятная минеральная форма образующихся гидроксидов железа – ферригидрит  $2.5\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 4.5\text{H}_2\text{O}$ . Особый интерес представляют выделения гидроксидов железа в матах вблизи родника на берегу р. Сестра Заводская (см. рис. В, Г, Д). Морфология образований однозначно указывает

на то, что маты и скопления гидроксидов железа внутри пластиковых труб каптированных родников представляют собой сообщество железобактерий с преобладающей формой *Gallionella ferruginea*. Подобные бактерии повсеместно распространены в местах выходов железистых вод [18], при этом главным биоминералом  $Fe^{3+}$  является ферригидрит [11].

В составе сухого остатка всех трех изученных проб подземных вод Санкт-Петербургского региона по результатам растровой электронной микроскопии не обнаружено частиц глинистых минералов размером более 1 мкм, что не исключает наличие в остатке смешанослойных алюмосиликатов меньшей размерности. Тем не менее концентрации неодима и самария, рассчитанные на основе данных по содержанию перечисленных элементов в сухом остатке и веса проб, сопоставимы с их содержанием в растворенной форме современной морской воды и существенно меньше, чем в современных пресных континентальных водах. Согласно данным из работы [4], содержание Sm в последних составляет  $7.8 \times 10^{-12}$  г/г, Nd –  $38 \times 10^{-12}$  г/г, что в 2–2.5 выше, чем в воде Полюстрово, и в 8–20 раз выше, чем в воде источника Виллози. Одинаковый изотопный состав неодима валовых проб и фракции минералов железа сухого остатка вод Полюстрово и родника р. Сестра позволяет считать незначительным возможный вклад изотопного состава глинистых минералов в наблюдаемые значения отношения  $^{143}Nd/^{144}Nd$  в твердом осадке.

Более высокие концентрации Sm и Nd в тяжелой электромагнитной фракции сухого остатка вод Полюстрово и родника р. Сестра Заводская (представленной гидроксидами железа) по сравнению с валовыми пробами свидетельствуют о накоплении редкоземельных элементов гидроксидами железа. Роль органического вещества (родник р. Сестра Заводская), сульфатов и карбонатов (вода Полюстрово) в процессе накопления самария и неодима представляется крайне незначительной. Ведущая роль адсорбционных процессов при экстракции растворенных форм редкоземельных элементов хорошо известна [4]. Несмотря на установленную возможность адсорбции редкоземельных элементов из природных вод на клеточных стенках бактерий [24], полученные в рамках настоящей работы данные указывают на определяющую роль гидроксидов железа в накоплении Sm и Nd природных вод. Разное содержание самария и неодима в тяжелой электромагнитной фракции воды Полюстрово и родника р. Сестра Заводская может быть обусловлено различными объемами природной воды, из которых происходило

удаление редкоземельных элементов. Для воды Полюстрово объем пробы составлял 2 л, для родника р. Сестра Заводская объем воды неизвестен, но с учетом дебета источника должен быть на порядки больше. Концентрация самария и неодима в тяжелой электромагнитной фракции из бактериальных матов в 5 раз превосходит таковую в тонкозернистых кластических породах (Sm  $\approx$  6 мкг/г, Nd  $\approx$  30 мкг/г, согласно [25]) и свидетельствует о значительной сорбционной емкости бактериального ферригидрита при накоплении редкоземельных элементов из природных вод.

Содержание самария и неодима в нижнеордовикских карбонатах водоносного горизонта родника Виллози очень близко к содержанию Sm и Nd в карбонатной фазе известняков различного возраста из разных регионов. Содержание Sm в них обычно не превышает 0.5 мкг/г, Nd – менее 2 мкг/г [13, 19]. Низкое содержание самария и неодима в осадочных карбонатах водоносного горизонта определяет их низкое содержание в водах родника Виллози.

#### ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ НЕОДИМА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Изотопный состав неодима кальцита сухого остатка воды источника Виллози ( $^{143}Nd/^{144}Nd = 0.512348$ ) практически идентичен изотопному составу неодима нижнеордовикских карбонатов водоносного горизонта, где величина  $^{143}Nd/^{144}Nd$  составляет 0.512244–0.512474. Аналогичные значения  $^{143}Nd/^{144}Nd$  типичны для конодонтовых элементов и фосфатных брахиопод из отложений нижнего ордовика северо-западной части Восточно-Европейской платформы [16, 23] и рассматриваются в качестве характеристики изотопного состава неодима морского резервуара соответствующей части океана Япетус [26]. Несомненно, растворение осадочных карбонатов водоносного горизонта определяет наблюдаемые значения  $^{143}Nd/^{144}Nd$  сухого остатка (и соответственно воды данного источника) родника Виллози. На изливе в воде Виллози значение pH  $\approx$  6, что предполагает более низкие значения водородного показателя вод, поступивших в водоносный горизонт, так как имеет место интенсивное растворение осадочных карбонатов слабокислыми атмосферными водами с последующей их нейтрализацией. Правомерно предположить, что карбонатные водоносные горизонты ордовикского плато являются источником вод с повышенным содержанием радиогенного неодима и величиной  $^{143}Nd/^{144}Nd$  более 0.512.

Участки питания водоносного горизонта Полюстровского месторождения расположены к северу от Санкт-Петербурга, источником воды родников на берегу р. Сестра Заводская является оз. Разлив, в которое кроме мелких водотоков впадают две относительно крупные реки – Сестра и Черная. Площадь водосбора последних расположена на Карельском перешейке в области четвертичных водно-ледниковых отложений, залегающих на верхневендских терригенных породах. Материал кластических осадков верхнего венда на северо-западе Восточно-Европейской платформы поставлялся исключительно из внутриплатформенных источников [8], т.е. из AR-PR фундамента. Возраст пород, слагающих значительные участки поверхности, определяет изотопный состав неодима сносимого кластического материала: для областей сноса древнее 2.5 млрд лет величина  $\epsilon_{Nd[0]}$  составляет от  $-17$  до  $-26$ , для областей сноса протерозойского возраста – от  $-12$  до  $-17$  [21]. Большинство метаосадочных пород Карельского региона имеют значения  $\epsilon_{Nd[0]}$  менее  $-25$  [7]; воды, дренирующие подобные породы с длительной коровой историей, должны иметь соответствующий изотопный состав неодима.

В воде северной части Ботнического залива Балтийского моря в месте впадения рек Кеми и Калликс величина  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  составляет 0.511610 ( $\epsilon_{Nd[0]} = -21.9$ ), в районе пролива Скагеррак – 0.512123 ( $\epsilon_{Nd[0]} = -10$ ), согласно [12], данные пересчитаны для значения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}} = 0.512636$ . Авторы связывают столь значительные вариации изотопного состава неодима воды Балтийского моря с наличием пород с разным  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в областях сноса – преобладание палеозойских отложений на южном побережье, тогда как в Скандинавии и Карелии преобладают раннедокембрийские комплексы. Поскольку имеет место одинаковый состав пород площади водосбора для вод родника р. Сестра Заводская и Полюстрово (водно-ледниковые отложения южной части Карельского перешейка), следует ожидать идентичный изотопный состав неодима воды перечисленных источников.

Полученные в рамках настоящей работы данные свидетельствуют о значительном различии величины  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в воде родника р. Сестра Заводская и месторождения Полюстрово: последняя содержит существенно больше радиогенного Nd (см. табл.) по результатам изучения сухого остатка. Величина отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ( $\epsilon_{Nd[0]} = -20.5$ ) в воде родника р. Сестра Заводская соответствует материалу источника четвертичных водно-ледниковых отложений, состав которых определяется породами областей ледниковой абразии – архей-протерозойские

комплексы Балтийского кратона с величиной  $\epsilon_{Nd[0]}$  от  $-17$  до  $-35$ .

Возможным объяснением различия изотопного состава неодима вод родника р. Сестра Заводская и месторождения Полюстрово являются особенности гидрогеологических условий полюстровского водоносного горизонта, а именно – его невысокая защищенность. Близкое к поверхности залегание кровли горизонта, высокая проницаемость верхнего водоупора и его выклинивание с установлением прямой связи с горизонтом грунтовых вод, положение пьезометрической поверхности полюстровского горизонта в области питания ниже зеркала грунтовых вод определяют влияние грунтовых вод на состав воды Полюстрово [5, 6]. Согласно балансовым расчетам, основанным на содержании элементов-индикаторов загрязнения вод Полюстрово грунтовыми водами, доля грунтовых вод в составе воды Полюстрово составляла в 1990-е годы более 10 вес. % [5]. Допущение влияния привноса грунтовых вод может объяснить значения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в водах Полюстрово. Растворение осадочных карбонатов, используемых при строительстве в Санкт-Петербурге, может быть наиболее вероятной причиной наблюдаемых значений величины  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в воде Полюстрово. Главный строительный материал со времени основания Санкт-Петербурга – плитчатый известняк нижнего ордовика (путиловская плита) из карьеров Путиловской горы на р. Волхов и, позднее, из каменоломен на реках Тосна и Ижора. Известняк шел на облицовку цокольных этажей почти всех старых и современных зданий, плиты для полов изготовлялись из травертина (пудостский камень), известь и штукатурка также производились с использованием ордовикских осадочных карбонатов [2]. По материалам многолетнего мониторинга химического состава атмосферных осадков в Санкт-Петербурге, наиболее часто выпадают осадки с величиной рН от 5.1 до 5.7, минимальное значение составляет 4.3 [9]. При таких значениях кислотности атмосферных осадков происходит интенсивное растворение осадочных карбонатов, применяемых при строительстве и производстве строительных материалов в Санкт-Петербурге.

Изотопный состав неодима биогенных и хемогенных минералов нижнеордовикских осадочных отложений северо-западной части Восточно-Европейской платформы определен изотопным составом вод палеоокеана Япетус, и величина  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в них составляет более 0.5121 с максимальными значениями до 0.5124 [23]. Растворение подобных карбонатов закисленными атмосферными осадками имеет следствием обогащение радиогенным неодимом грунтовых вод, а контаминация ими вод

Полюстровского месторождения приводит к наблюдаемым в них значениям отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  от 0.511852 до 0.511864. Таким образом, изотопный состав неодима вод Полюстрово можно рассматривать как результат смешения вод с низкими значениями величины  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , типичных для AR-PR пород Балтийского кратона, и обогащенных радиогенным неодимом вод, образованных при растворении палеозойских осадочных карбонатов. Согласно расчетам двухкомпонентной модели смешения на основе данных по изотопному составу Nd, доля последних составляет порядка 20 вес. % для образцов воды Полюстрово в 2015 г. Увеличение поступления грунтовых вод в воды месторождения Полюстрово может быть связано с ростом количества «гидравлических окон», возникающих при уничтожении верхнего водоупора при проведении строительных работ и установлением прямой гидравлической связи полюстровского водоносного горизонта с горизонтом грунтовых вод. Время пребывания редкоземельных элементов в природных водных растворах составляет сотни-тысячи лет [4], тогда как время диффузионного поступления грунтовых вод в водоносный горизонт месторождения «Полюстрово» измеряется первыми десятками лет [5]. В свете этого грунтовые воды, содержащие повышенные концентрации радиогенного неодима в результате растворения закисленными атмосферными осадками ордовикских карбонатов из архитектурных сооружений Санкт-Петербурга, могут смешиваться с водами месторождения «Полюстрово» и определять величину  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в них.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные по изотопному составу Nd подземных вод Санкт-Петербургского региона позволяют сделать следующие выводы.

1. Изотопный состав воды подземных минерализованных вод определяются изотопным составом неодима пород водоносного горизонта. Наиболее высокое содержание радиогенного неодима обнаружено в воде источника в дер. Виллози, водоносный горизонт которого имеет карбонатный состав с величиной  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  более 0.5121. Изотопный состав неодима воды месторождения Полюстрово и источника в северном районе Санкт-Петербурга (на берегу р. Сестра Заводская) характеризуется значениями отношения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  0.5115–0.5118 и соответствует изотопному составу неодима архей-протерозойских пород площадей водосбора и водоносных горизонтов, сложенных озерно-ледниковыми отложениями.

2. Повышенное содержание радиогенного неодима в воде месторождения Полюстрово может быть связано с загрязнением грунтовыми водами. Растворение закисленными атмосферными осадками применяемых при строительстве в Санкт-Петербурге осадочных карбонатов имеет следствием обогащение грунтовых вод радиогенным неодимом, что объясняет наблюдаемые значения  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в водах месторождения Полюстрово.

Данные по изотопному составу неодима могут быть полезным инструментом при проведении геоэкологических исследований для выявления истории подземных вод, установлении геохимических особенностей водоносных горизонтов, а также для контроля качества воды.

Работа выполнена в рамках НИР ИГГД РАН № 0153-2015-0013 и при поддержке гранта РФФИ № 15-04-00774.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акулов Г.Л. Подземные воды Силурийского (ордовикского) плато. Гидрологические условия // Тр. ЛГМИ. 1969. Вып. 33. С. 65–69.
2. Булах А.Г., Абакумова Н.Б. Каменное убранство главных улиц Ленинграда. СПб.: Изд-во СПб. университета, 1993. 180 с.
3. Воронов А.Н. Родники Санкт-Петербурга и их химический состав // Вестник СПбГУ. 2007. Сер. 7. С. 44–48.
4. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
5. Коротков А.И., Потапов А.А., Румынин В.Г. Редкие типы минеральных вод Среднерусского артезианского бассейна. СПб.: Наука, 2013. 303 с.
6. Петров В.В., Иванова Т.К. Проблема сохранения месторождения железистых минеральных вод «Полюстрово» // Будущее гидрогеологии: современные тенденции и перспективы. СПб.: Изд-во СПб. университета, 2008. С. 353–359.
7. Назарова Д.П., Бибикина Е.В., Костицын Ю.А. Sm–Nd-изотопные исследования метаосадочных пород Карельского региона Балтийского щита // Матер. XX симп. по геохимии изотопов имени ак. А.П. Виноградова. М.: ГЕОХИ РАН, 2013. С. 240–243.
8. Сочава А.В., Подковыров В.Н., Фелицын С.Б. Позднедокембрийский этап эволюции состава терригенных пород // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1994. № 2. С. 3–21.
9. Свистов П.Ф., Полищук А.И., Першина Н.А. Качественная оценка загрязнения окружающей среды (по данным о химическом составе атмосферных осадков) // Тр. ГГО. 2010. № 2. С. 4–17.

10. Фелицын С.Б., Богомолов Е.С. Редкоземельные элементы, Rb—Sr- и Sm—Nd-систематики в торфяно-болотных железных рудах и мхах северо-запада Восточно-Европейской платформы // Литология и полез. ископаемые. 2016. № 2. С. 107–116.
11. Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Горшков А.И. и др. О ферригидрите // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1973. № 4. С. 23–33.
12. Andersson P.S., Wasserburg G.J., Ingri J. The sources and transport of Sr and Nd isotopes in the Baltic Sea // Earth and Planet. Sci. Lett. 1992. V. 113. P. 459–472.
13. Azmy K., Lavoie D., Zhengrong W., Brand U. et al. Magnesium-isotope and REE compositions of Lower Ordovician carbonates from eastern Laurentia: implications for the origin of dolomites and limestones // Chem. Geol. 2013. V. 356. P. 64–75.
14. Johansson K.H., Stetzenbach K.J., Hodge V.F. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. P. 3605–3618.
15. Faure G. Principles of Isotope Geology. New York. John Wiley&Sons, 1986. 589 p.
16. Felitsyn S.B., Sturesson U., Popov L. et al. Nd isotopic composition and rare earth element distribution in early Paleozoic biogenic apatite from Baltoscandia: A signature of Iapetus ocean water // Geology. 1998. V. 26. P. 1086–1092.
17. Goldstein S., O’Nions R. Nd- and Sr-isotopic relationships in pelagic clays and ferromanganese deposits // Nature. 1981. V. 292. P. 324–327.
18. Hallbeck L., Pedersen K. Culture parameters regulating stalk formation and growth rate of *Galionella ferruginea* // J. of General Microbiology. 1990. V. 136. P. 1675–1680.
19. Lichao W., Wenxuan H., Xiaolin W., Qi Ch. Seawater normalized patterns of dolomites in Geshan and Panlongdong sections, China: implications for tracing dolomitization and diagenetic fluids // Marine and Petrol. Geol. 2014. V. 56. P. 63–71.
20. Möller P., Dulski P., Gerstenberg H. Rare earth elements, yttrium, and H, O, C, Nd and Pb isotope studies in mineral waters and corresponding rocks from NW-Bohemia, Czech Republic // Applied. Geochem. 1998. V. 13. P. 975–994.
21. Patchett P.J., Ross G.M., Gleason J.D. Continental Drainage in North America During the Phanerozoic from Nd isotopes // Science. 1999. V. 289. P. 671–673.
22. Piegras D.J., Wasserburg G.J., Dasch E.J. The isotopic composition of Nd in different ocean masses // Earth and Planet. Sci. Lett. 1979. V. 45. P. 223–236.
23. Sturesson U., Popov L.E., Holmer L.E. et al. Neodymium isotopic composition of Cambrian-Ordovician biogenic apatite in the Baltoscandian Basin: implications for palaeogeographical evolution and patterns of biodiversity // Geol. Mag. 2005. V. 142. P. 1–21.
24. Takahashi Y., Châtellier X., Hattori K.H. et al. Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats // Chem. Geol. 2005. V. 219. P. 53–67.
25. Taylor S.R., McLennan A.M. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell, Oxford. 1985. 312 p.
26. Wright C.A., Barnes Ch. R., Jacobsen S.B. Neodymium isotopic composition of Ordovician conodonts as a seawater proxy: Testing paleogeography // Geochem. Geophys. Geosyst. 2002. V. 3. P. 1–17.

## REFERENCES

1. Akulov, G.L. *Podzemnye vody Silurijskogo (ordovikskogo) plato. Gidrologicheskie usloviya* [Groundwater of Silurian (Ordovician) plateau. Hydrological setting] Proceedings of LGMI, 1969, issue 33, pp. 65–69 (in Russian).
2. Bulakh, A.G., Abakumova, N.B. *Kamennoe ubranstvo glavnykh ulits Leningrada* [Stone decoration of main streets in Leningrad]. St. Petersburg, SpGU Publ., 1993. 180 p. (in Russian).
3. Voronov, A.N. *Rodniki Sankt-Peterburga i ikh khimicheskii sostav* [Springs in St. Petersburg and their chemical composition]. *Vestnik SpGU*, 2007, series 7, pp. 44–48 (in Russian).
4. Dubinin, A.V. *Geokhimiya redkozemel’nykh elementov v okeane* [Geochemistry of rare-earth elements in the ocean]. Moscow, Nauka, 2006, 360 p. (in Russian).
5. Korotkov, A.I., Potapov, A.A., Rumynin, V.G. *Redkie tipy mineral’nykh vod Srednerusskogo artezijskogo basseina* [Rare types of mineral water in Mid-Russian artesian basin]. St. Petersburg, Nauka, 303 p. (in Russian).
6. Petrov, V.V., Ivanova, T.K. *Problema sokhraneniya mestorozhdeniya zhelezistykh mineral’nykh vod “Polyustrovo”* [The problem of saving the Fe-bearing mineral water «Polustrovo»]. In: *Budushchee gidrogeologii: sovremennye tendentsii i perspektivy* [The future of hydrogeology: trends and perspectives], St. Petersburg, SpGU Publ., 2008, pp. 353–359 (in Russian).
7. Nazarov, D.P., Bibikova, E.V., Kostitsyn, Yu.A. [Sm—Nd-isotope study of metasedimentary rocks in Karelian region of Baltic craton]. *Mater. XX simpoziuma po geokhimi i izotopov imeni ak. A.P. Vinogradova* [Proc. 20th A.P. Vinogradov symposium on isotope geochemistry]. GEOKhI RAS, 2013, pp. 240–243 (in Russian).
8. Sochava, A.V., Podkovyrov, V.P., Felitsyn, S.B. *Pozdněkembriiskii etap evolyutsii sostava terrigennykh porod* [Late Cambrian stage in evolution of clastic sediment composition]. *Stratigrafiya. Geol. korrelyatsiya*, 1994, no. 2, pp. 3–21. (in Russian)
9. Svistov, P.F., Polishchuk, A.I., Pershina, N.A. [Quantitative estimation of environmental pollution (based on rainfall chemical composition)]. *Trudy GGO* [Proceedings of GGO], 2010, no. 2, pp. 4–17 (in Russian).



10. Felitsyn, S.B., Bogomolov, E.S. *Redkozemel'nye elementy, Rb-Sr i Sm-Nd sistematiki v torfyano-bolotnykh zheleznykh rudakh i mkhakh severo-zapada Vostochno-Evropeiskoi platformy* [Rare Earth elements and Rb–Sr- and Sm–Nd-systematics in the peat bog iron ore and moss of the NW East European Platform]. *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 2016, vol. 51, no 2, pp. 107–116 (in Russian).
11. Chukhrov, F.V., Zvyagin, B.B., Gorshkov, A.I. et al. *O ferrigitrite* [About ferrihydrite]. *Izvestiya AN SSSR, ser. Geol.*, 1973, no. 4, pp. 23–33 (in Russian).
12. Andersson, P.S., Wasserburg, G.J., Ingri, J. The sources and transport of Sr and Nd isotopes in the Baltic Sea. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1992, vol. 113, pp. 459–472.
13. Azmy, K., Lavoie, D., Zhengrong, W., Brand, U. et al. Magnesium-isotope and REE compositions of Lower Ordovician carbonates from eastern Laurentia: implications for the origin of dolomites and limestones. *Chem. Geol.*, 2013, vol. 356, pp. 64–75.
14. Johansson, K.H., Stetzenbach, K.J., Hodge, V.F. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1997, vol. 61, pp. 3605–3618.
15. Faure, G. Principles of isotope geology. John Wiley&Sons, New York, 1986, 589 p.
16. Felitsyn, S.B., Sturesson, U., Popov, L. et al. Nd isotopic composition and rare earth element distribution in early Paleozoic biogenic apatite from Baltoscandia: A signature of Iapetus ocean water. *Geology*, 1998, vol. 26, pp. 1086–1092.
17. Goldstein, S., O'Nions R. Nd- and Sr-isotopic relationships in pelagic clays and ferromanganese deposits. *Nature*, 1981, vol. 292, pp. 324–327.
18. Hallbeck, L., Pedersen, K. Culture parameters regulating stalk formation and growth rate of *Galionella ferruginea*. *Jour. of General Microbiology*. 1990, vol. 136, pp. 1675–1680.
19. Lichao, W., Wenxuan, H., Xiaolin, W., Qi, Ch. Seawater normalized patterns of dolomites in Geshan and Panlongdong sections, China: implications for tracing dolomitization and diagenetic fluids. *Marine and Petrol. Geol.*, 2014, vol. 56, pp. 63–71.
20. Möller, P., Dulski, P., Gerstenberg, H. Rare earth elements, yttrium, and H, O, C, Nd and Pb isotope studies in mineral waters and corresponding rocks from NW-Bohemia, Czech Republic. *Applied. Geochem.*, 1998, vol. 13, pp. 975–994.
21. Patchett, P.J., Ross, G.M., Gleason, J.D. Continental Drainage in North America During the Phanerozoic from Nd isotopes. *Science*, 1999, vol. 289, pp. 671–673.
22. Piepgrass D.J., Wasserburg G.J., Dasch E.J. The isotopic composition of Nd in different ocean masses. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1979, vol. 45, pp. 223–236.
23. Sturesson, U., Popov, L.E., Holmer, L.E. et al. Neodymium isotopic composition of Cambrian-Ordovician biogenic apatite in the Baltoscandian Basin: implications for palaeogeographical evolution and patterns of biodiversity. *Geol. Mag.*, 2005, vol. 142, pp. 1–21.
24. Takahashi, Y., Châtellier, X., Hattori, K.H. et al. Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats. *Chem. Geol.*, 2005, vol. 219, pp. 53–67.
25. Taylor, S.R., McLennan, A.M. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell, Oxford. 1985, 312 p.
26. Wright, C.A., Barnes, Ch.R., Jacobsen, S.B. Neodymium isotopic composition of Ordovician conodonts as a seawater proxy: Testing paleogeography. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2002, vol. 3, pp. 1–17.

## NEODYMIUM ISOTOPE COMPOSITION IN GROUNDWATER OF ST. PETERSBURG REGION

**S.B. Felitsyn, E.S. Bogomolov**

*Institute of Precambrian geology and geochronology, Russian Academy of Sciences,  
nab. Makarova 2, St. Petersburg, 199034 Russia. E-mail: felitsyn@peterlink.ru*

Nd composition was studied in the groundwater of St. Petersburg region. The  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratio (0.512348) in Villosi spring is identical with that of Lower Ordovician aquifer (0.512244–0.512474). The Nd isotope composition of ferrihydrite bacterial mats with *Galionella ferruginea* covering the output of spring on the right bank of the Sestra River ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \approx 0.51158$ ) is typical for Proterozoic metamorphic rocks in the Southern Karelia region. The Fe-bearing «Polustrovo» groundwater displays more radiogenic neodymium content ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \approx 0.51186$ ) as compared to the drained Proterozoic rocks. The relative enrichment of «Polustrovo» water with radiogenic Nd may be explained by the model of 2 end-member mixing: rainfall water (containing more radiogenic Nd as a result of Ordovician sedimentary carbonate dissolution) and native «Polustrovo» water. The Nd isotope study of ground water could be regarded as a useful tool for revealing the source and quality control of natural water contamination.

**Key words:** *Sm–Nd-systematics, Fe-containing groundwater, St. Petersburg, iron bacteria.*