

ГЕОХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ
СИХОТЭ-АЛИНСКОЙ СКЛАДЧАТОЙ ОБЛАСТИ (ДАЛЬНИЙ ВОСТОК РОССИИ)

*Н.А. Харитонова^{1,2}, Е.А. Вах¹, Г.А. Челноков¹, О.В. Чудаев¹, И.А. Александров¹,
И.В. Брагин¹*

¹ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр-т 100 лет Владивостоку 159, г. Владивосток, 690022; e-mail: tchenat@mail.ru

²ФГБОУВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, г. Москва ГСП-1, 119991

Поступила в редакцию 19 мая 2015 г.

Проведено исследование распределения и фракционирования редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-Алинской складчатой области. Установлено, что содержания РЗЭ, их геохимия и способность к фракционированию разнообразны в подземных водах различных типов и определяются комплексом факторов, главными из которых являются рН-Eh растворов, их минерализация и состав водовмещающих пород. Проведен мониторинг изменений концентраций РЗЭ в подземных водах региона в течение 10 лет и установлен уровень вариаций их содержания. Рассчитаны неорганические формы миграции РЗЭ для всех геохимических типов исследованных вод в ряду атмосферные–поверхностные–подземные.

Ключевые слова: подземные воды, редкоземельные элементы, формы миграции, Сихотэ-Алинь.

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ), или лантаноиды, это группа 15 элементов с атомными номерами от 57 до 71. РЗЭ имеют очень близкую химическую структуру, низкую электронейтральность (< 1.2) и находятся главным образом в трехвалентном состоянии. В последние два десятилетия появились многочисленные работы, в которых были исследованы свойства редкоземельных элементов в водных растворах [17, 19, 21–23, 27, 28, 30, 32, 42]. Одной из главных причин столь пристального внимания ученых к этой проблеме являлась возможность использования РЗЭ в качестве чувствительных маркеров процессов взаимодействия вода-порода и в распознавании геохимических типов вод при их смешивании [24]. К сожалению, возможность использования РЗЭ ограничена, поскольку происходит достаточно значительное фракционирование РЗЭ при различных геохимических процессах, например комплексообразование РЗЭ со многими неорганическими лигандами, образование устойчивых комплексов с органическим веществом, фракционирование во время процессов адсорбции/десорбции и т.д. [18, 25, 26, 31].

Первые данные по содержанию и формам миграции РЗЭ в подземных водах Приморья были по-

лучены еще в 1995 г. [39], впоследствии они были значительно пополнены [1–3, 11, 33, 35, 42]. Авторы выше перечисленных работ получили большое количество аналитических данных по содержанию РЗЭ в водной фазе для ряда месторождений минеральных вод Сихотэ-Алиня: углекислых и термальных вод, а также атмосферных осадков. Было установлено, что содержание РЗЭ в подземных водах разных типов сильно различается. Высокие содержания РЗЭ характерны для слабокислых углекислых вод с высоким уровнем концентраций CO_2 . В пресных нейтральных водах концентрации РЗЭ, как правило, низкие, а в щелочных водах – еще ниже (менее 0.01 мкг/л). Таким образом, четко проявляется зависимость содержания редкоземельных элементов в растворе (фильтрованном через фильтр 0.45μ) от рН.

В ряде публикаций [30, 35, 43] указывается на то, что большую роль в миграции РЗЭ в углекислых водах играют комплексы с карбонат-ионом. Поступление РЗЭ в воду происходит за счет растворения плагиоклазов, калиевых полевых шпатов и пироксенов, несмотря на то, что наиболее высокие концентрации РЗЭ наблюдаются в аксессуарных минералах (циркон, сфен, монацит и др.). Это объясняется тем, что в зоне гипергенеза устойчивость аксессуарных

минералов к растворению выше, чем породообразующих.

Несмотря на кажущееся обилие работ, посвященных геохимии РЗЭ, остались невыясненными причины их накопления в одних геохимических типах вод и обеднения в других, а также не установлены формы миграции РЗЭ в различных типах подземных вод Сихотэ-Алинской складчатой области. Нами были исследованы содержания и распределения РЗЭ и иттрия во всех типах подземных вод: пресных, углекислых, термальных и повышенной солености, а также были рассчитаны неорганические формы их миграции.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В основу работы положены результаты детальных гидрохимических исследований четырех типов подземных вод Сихотэ-Алиня. Всего было изучено более 13 проявлений подземных вод (рис. 1), период опробования составлял более 10 лет. При проведении полевых исследований и отборе проб нестабильные параметры (рН, Eh, O₂ раств., электропроводность, минерализация, температура и содержание HCO₃⁻) измерялись непосредственно на месте отбора воды. Пробы для анализа катионов и анионов отфильтровывались через целлюлозный фильтр (0.45 мкм) на месте отбора для удаления взвеси и собирались в полиэтиленовые бутылочки. Для анализа катионов проба подкислялась сверхчистой азотной кислотой, для определения анионов образцы воды не подкислялись. Для определения химических элементов и компонентов в водах использовались различные аналитические методы. Основные катионы и анионы определялись методом жидкостной ионной хроматографии (HPLC-10AVp, SHIMADZU), а микрокомпоненты анализировались с использованием плазменно-оптической эмиссионной спектрометрии (ICP-AES, Plasmaquant-110) и индуктивной плазменной масс-спектропии (ICP-MS, Agilent 7500c и ELEMENT XR) в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН. Точность определения РЗЭ составляла не менее 5 % RSD.

Для расчета неорганических форм миграции РЗЭ был использован программный комплекс Селектор-Windows [15], в котором использовалась база термодинамических данных SUPCRT 2007, содержащая термодинамические параметры для всех РЗЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав подземных вод

Проведенная геохимическая типизация подземных вод Сихотэ-Алиня показала, что среди подземных вод можно выделить 4 основные группы: пресные

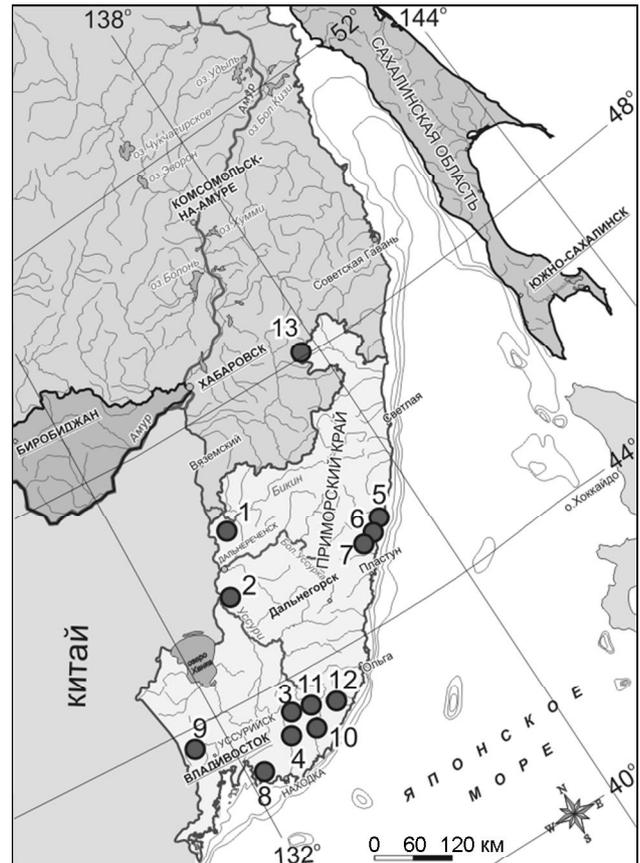


Рис. 1. Расположение района исследования и места отбора проб.

1 – Ласточка, 2 – Шмаковское, 3 – Горячий ключ, 4 – Чистоводное, 5 – Банный, 6 – Кхуцин, 7 – Сайон, 8 – Речица, 9 – Раздольное, 10 – Горноводное, 11 – Фадеевское, 12 – Нижние Лужки, 13 – Мухен.

подземные воды, воды с повышенной соленостью, холодные углекислые воды и азотные термальные воды. Изученные подземные воды по способу залегания относятся к трещинным водам, что является характерным для подземных вод вулканогенов, каковым является Сихотэ-Алинь. Несмотря на общий источник водного питания (метеорный) [4], существуют значительные различия в составе и условиях формирования изученных групп вод, обусловленные скоростью взаимодействия вода-порода, составом вмещающих пород и влиянием глубинных газов. В данной статье мы представляем детальные данные только о содержании и геохимии РЗЭ в подземных водах региона и даем очень краткую характеристику химического состава изучаемых вод. Детальные исследования химического и изотопного состава подземных вод всех четырех типов представлены в работах, опубликованных нами ранее [5–13, 41, 44].

Пресные подземные воды региона представлены, главным образом, грунтовыми водами верхней трещиноватой зоны Сихотэ-Алинского гидрогеологического массива. По анионному составу воды смешанные – гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридные, а среди катионов преобладает кальций. Общая минерализация невысокая и находится в диапазоне значений 100–250 мг/л, рН составляет 5.7–6.8. Наиболее кислые и минерализованные воды локализованы на побережье Японского моря. Значения растворенного кислорода изменяются в пределах 2.4–7.7 мг/л, что соответствует неглубокому залеганию грунтовых вод зоны насыщения и характеризует окислительную обстановку. Это подтверждается и высокими значениями положительных Eh. Концентрация биогенных компонентов (N, P) невысока.

Воды с повышенной соленостью широко развиты вдоль морского побережья южной части Приморского края. Они приурочены к ингрессионным приустьевым частям долин рек, а также к участкам их захоронения в палеоген-неогеновых терригенных отложениях. Воды имеют площадное распространение и занимают верхнюю часть гидрогеологического разреза до глубины 500 м. Они характеризуются хлоридным натриевым, гидрокарбонатно-хлоридным натриевым составом, содержат повышенные концентрации нормируемых микроэлементов и органических соединений. Минерализация вод может достигать значений, характерных для рассолов – 50–110 г/дм³, а рН вод составляет 6.2–6.9 [20].

Углекислые минеральные воды расположены на территории исследования неравномерно и приурочены к системам разломов Сихотэ-Алинской горноскладчатой области. Температура данного типа вод варьирует от 6 до 14°C, рН лежит в диапазоне значений 4.5–7.5. Основным анионом является HCO³⁻, его концентрация достигает 7500 мг/л, содержания хлориона и сульфат-иона очень незначительны. Минерализация вод сильно варьирует по месторождениям: наиболее минерализованными являются гидрокарбонатные натриевые воды месторождения Мухен (минерализация достигает 14.0 г/л), а наименее минерализованными с минерализацией менее 0.7 г/л – гидрокарбонатные кальциево-магниевые воды месторождения Фадеевское. Химический состав вод постоянен в течение года и практически не зависит от количества атмосферных осадков [10]. Содержание SiO₂ высокое для таких холодных вод (до 90 мг/л). Содержания микрокомпонентов сильно варьируют в зависимости от месторождения, однако в сравнении с пресными водами региона все углекислые воды значительно обогащены рядом элементов (Li, Sr, Ba, Fe, Mn и др.).

Термальные воды Сихотэ-Алиня принадлежат к провинции азотных термальных вод молодых тектонических движений и локализованы в пределах гранитных массивов. Циркуляция вод осуществляется по нарушениям сколового и трещинного характера. Геологическая ситуация изученных проявлений достаточно близка – это контактные зоны между интрузиями гранитов и эффузивными породами Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса. Основными подводящими каналами являются трещины и зоны дробления. Температура вод на выходе источников увеличивается с юга на север и лежит в диапазоне значений 27°C–50°C. Характерной особенностью этих вод являются высокие значения рН > 8 и относительно низкая минерализация (до 300 мг/л). Среди основных катионов преобладает натрий, а в составе анионов – гидрокарбонат-ион [13].

Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах

Пресные подземные воды. Содержание и распределение РЗЭ и Y в пресных подземных водах было рассмотрено на примере 7 проявлений, локализованных в южной, восточной и центральной частях Сихотэ-Алинского складчатого пояса (табл.). Данные воды формируются в верхней зоне водовмещающих пород, глубина циркуляции вод составляет 5–15 м. Анализ полученных результатов свидетельствует, что содержание РЗЭ во всех пресных подземных водах низкое и составляет 0.08–1.01 мкг/л, что сопоставимо с содержанием РЗЭ в поверхностных водах [14]. Соотношение тяжелых РЗЭ и легких РЗЭ варьирует от источника к источнику и лежит в диапазоне значений 30.0–84.8 % для легких РЗЭ и 15.2–70.0 % для тяжелых РЗЭ. Вероятно, столь разительное отличие в соотношении легких и тяжелых РЗЭ вызвано различным составом дренируемых пород.

Во всех изученных пресных водах присутствует отчетливо выраженная отрицательная цериевая аномалия (Ce/Ce* варьирует от -0.17 до -1.15), которая позволяет предположить окисление церия (+3) до церия (+4) в данном типе вод. Расчет аномалии церия производился по формуле: $Ce/Ce^* = \log(2Ce^*) / (La^* + Pr^*)$, где значения Ce*, La*, Pr* – нормализованные содержания элементов по отношению к североамериканскому сланцу. Окислительная обстановка подтверждается значениями окислительно-восстановительного потенциала (Eh), лежащего в диапазоне значений +300 – +500 mV. Видимо, именно изменение валентности церия способствует его преимущественному удалению из воды и сосаждению с коллоидами (или новообразованными минеральными фазами).

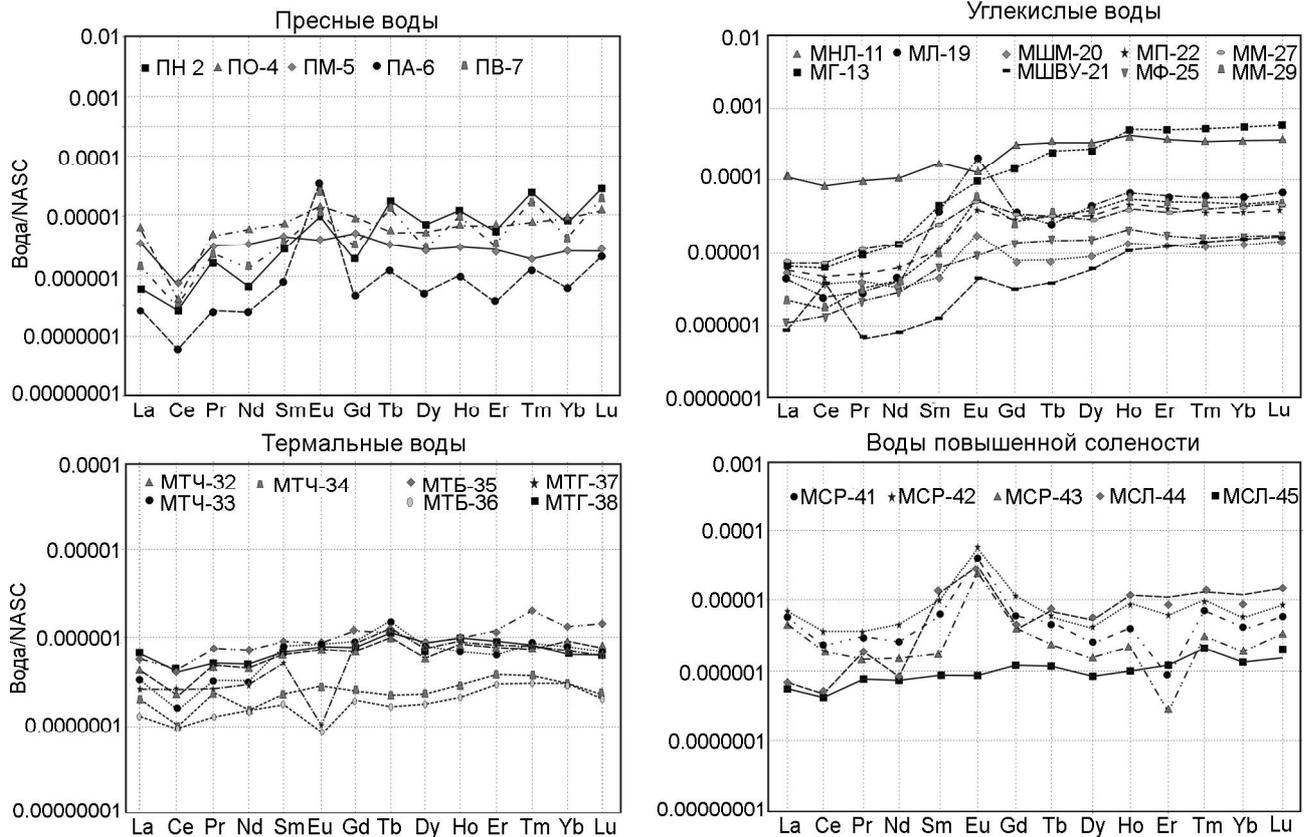


Рис. 2. Нормализованные по североамериканскому сланцу (NASC) графики распределения редкоземельных элементов в подземных водах различных геохимических типов Сихотэ-Алинской складчатой области.

Номера проб на рисунке соответствуют пробам в таблице.

Во всех исследованных водах, за исключением вод, отобранных у с. Милоградово (проба ПМ-5), фиксируется отчетливая положительная аномалия европия – Eu/Eu^* находится в диапазоне значений 0.22–1.75. Расчет аномалии европия был выполнен в соответствии с соотношением: $Eu/Eu^* = \log(2Eu^*) / (Sm^* + Gd^*)$, где Eu^* , Sm^* , Gd^* – нормализованные содержания. Вероятно, наличие ярко выраженной европиевой аномалии свидетельствует о преимущественном растворении минеральных фаз, обогащенных европием.

Графики распределения РЗЭ в пресных водах, нормированные по отношению к североамериканскому сланцу, относительно однотипны и характеризуются незначительным поднятием в ряду от легких РЗЭ к тяжелым РЗЭ (рис. 2). Исключение составляет только проба ПМ-5 – в ней фиксируется обогащение средними редкоземельными элементами (Sm–Ho) и обеднение тяжелыми (Er–Lu). Отношение La^*/Yb^* во всех пробах, кроме пробы ПМ-5, < 1 и находится в диапазоне значений 0.1–0.6. Для пробы ПМ-5, соотношение нормализованных значений La^*/Sm^* и Gd^*/Yb^* составляет 0.73 и 2.01, соответственно.

Холодные углекислые минеральные воды.

Среди рассматриваемых геохимических типов подземных вод, содержание и распределение РЗЭ в углекислых водах региона наиболее детально изучено. Полные сведения о концентрациях РЗЭ на месторождениях Нижние Лужки, Горноводное, Ласточка и Фадеевское приведены в работах авторов [1–3, 34, 35]. Поэтому в этой статье мы приводим лишь краткие сведения о геохимии РЗЭ в водах этих месторождений. Данные по концентрациям РЗЭ в углекислых водах, полученные в течение ряда лет, позволили проследить эволюцию распределения и содержания РЗЭ в водах данного типа.

Концентрации РЗЭ в углекислых минеральных водах рассматриваемых месторождений колеблются в весьма широких пределах: от 0.52 до 25 мкг/л (табл.). Наиболее низкие содержания РЗЭ характерны для минеральных вод месторождений Шмаковка (0.52–0.84 мкг/л), Мухен, $Na-HCO_3$ воды (0.71–1.31 мкг/л) и Фадеевское (0.6–0.63 мкг/л), а наиболее высокие – для месторождения Нижние Лужки (до 25 мкг/л). В целом, уровень концентрации РЗЭ в углекислых ми-

Таблица. Концентрации редкоземельных элементов (мкг/л) в различных геохимических типах подземных вод Сихотэ-Алиня.

Номер пробы	Место отбора пробы	Дата отбора	Геохимический тип воды	pH	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
ПРЕСНЫЕ ВОДЫ											
ПЛ-1	м. Ласточка ¹	2002	Ca-Mg-HCO ₃	6.5	0.081	0.094	0.011	-	0.118	0.105	0.071
ПН-2	Надеждинская ¹	1994		6.6	0.021	0.021	0.022	0.031	0.021	0.015	0.011
ПЧ-3	Чистоводное ¹	1994		6.7	0.022	0.071	0.021	0.031	0.021	0.015	0.011
ПО-4	п. Ольга. колодец ²	2014		6.5	0.188	0.028	0.041	0.201	0.042	0.017	0.051
ПМ-5	с. Милоградово ²	2014		6.6	0.107	0.053	0.026	0.112	0.026	0.005	0.027
ПА-6	п. Авангард ²	2014		6.5	0.008	0.005	0.002	0.009	0.004	0.042	0.003
ПВ-7	г. Владивосток ²	2014		6.6	0.048	0.018	0.021	0.043	0.021	0.016	0.018
УГЛЕКИСЛЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ВОДЫ											
МНЛ-8	Нижние Лужки	2008	Ca-Na-HCO ₃	5.7	4.050	6.861	0.871	3.821	1.132	0.152	1.842
МНЛ-9		2009		5.9	3.987	6.595	0.855	3.953	1.071	0.151	1.817
МНЛ-10		2010		6.3	3.301	5.611	0.696	3.349	0.852	0.124	1.457
МНЛ-11		2014		6.1	2.991	4.940	0.634	2.990	0.781	0.180	1.321
МГ-12	Горноводное	2008	Mg-Ca-HCO ₃	6.0	0.217	0.461	0.079	0.486	0.297	0.133	0.892
МГ-13		2009		6.2	0.236	0.497	0.085	0.501	0.304	0.143	0.892
МГ-14		2010		6.1	0.149	0.351	0.056	0.346	0.190	0.087	0.564
МЛ-15	Ласточка	2005 ¹	Ca-Na-HCO ₃	6.1	0.131	0.184	0.024	0.149	0.070	0.032	0.154
МЛ-16		2007		6.1	0.170	0.270	0.030	0.190	0.900	0.960	0.130
МЛ-17		2008		6.3	0.140	0.130	0.021	0.119	0.065	0.012	0.195
МЛ-18		2009		6.3	0.139	0.135	0.021	0.119	0.067	0.013	0.196
МЛ-19	2014	2014	6.2	0.119	0.141	0.022	0.112	0.059	0.230	0.176	
МШМ-20	Шмаковка (Медвежий)	2014	Mg-Ca-HCO ₃	6.0	0.028	0.279	0.005	0.026	0.007	0.0056	0.017
МШВУ-21	Шмаковка (Вост.-Уссур.)	2014	Mg-Ca-HCO ₃	5.6	0.167	0.267	0.029	0.115	0.026	0.023	0.042
МП-22	Покровский	2014	Na-Ca-HCO ₃	6.3	0.186	0.331	0.040	0.201	0.063	0.047	0.152
МФ-23	Фадеевское	2007	Ca-Mg-HCO ₃	6.1	0.044	0.135	0.023	0.126	0.037	0.009	0.063
МФ-24		2008		6.0	0.028	0.075	0.013	0.078	0.032	0.012	0.075
МФ-25		2009		6.1	0.035	0.092	0.015	0.083	0.032	0.012	0.072
ММ-26	Мухен	2002	Mg-Ca-HCO ₃	5.4	0.345	0.434	0.087	0.487	0.133	0.127	0.179
ММ-27		2015	5.5	0.207	0.422	0.081	0.453	0.144	0.061	0.187	
ММ-28		2002	Na-HCO ₃	7.2	0.025	0.020	0.001	0.082	0.025	0.093	0.049
ММ-29		2015	7.1	0.074	0.125	0.025	0.138	0.063	0.069	0.144	
ТЕРМАЛЬНЫЕ ВОДЫ											
МТ-30	ист. Кхуцин	2010	Na-SO ₄ -HCO ₃	8.5	0.007	0.016	0.002	0.007	0.002	-	0.002
МТЧ-31	ист. Чистоводное	1994 ¹		9.0	0.021	0.021	0.021	0.030	0.020	0.015	0.010
МТЧ-32		2010		8.9	0.013	0.016	0.004	0.016	0.004	-	0.004
МТЧ-33		2014		8.8	0.006	0.007	0.002	0.005	0.001	0.0003	0.001
МТЧ-34		2014 ²		8.8	0.011	0.011	0.003	0.010	0.004	0.001	0.005
МТБ-35	ист. Банный	1994 ¹		8.7	0.018	0.031	0.006	0.024	0.005	0.001	0.006
МТБ-36		2010		8.8	0.004	0.007	0.001	0.005	0.001	0.0001	0.001
МТГ-37	ист. Горячий ключ	2010		9.1	0.008	0.018	0.002	0.010	0.003	0.0001	0.004
МТГ-38		2014		9.0	0.021	0.030	0.004	0.016	0.004	0.001	0.004
МТГ-39		2014 ²		9.0	0.006	0.008	0.001	0.005	0.002	0.001	0.002
МТЕ-40	ист. Святая Елена	2010	9.0	0.008	0.009	0.003	0.012	0.003	0.0001	0.003	
ВОДЫ С ПОВЫШЕННОЙ СОЛЕННОСТЬЮ											
МСР-41	Речица	2010 ³	Ca-Na-Cl	6.8	0.210	0.154	0.026	0.084	0.036	0.061	0.031
МСР-42		2011		6.9	0.220	0.263	0.027	0.151	0.055	0.067	0.057
МСР-43		2014		6.8	0.161	0.139	0.012	0.051	0.011	0.036	0.023
МСЛ-44	ЛОТОС	1996 ¹	Na-HCO ₃	6.3	0.021	0.030	0.020	0.012	0.081	0.040	0.020
МСЛ-45		2010		6.4	0.018	0.031	0.006	0.024	0.005	0.001	0.006
МСЛ-46		2015 ³		6.6	0.05	0.04	0.006	0.01	0.035	0.40	0.012
МСЛ-47		2015 ³		Na-Cl	6.5	0.005	0.002	0.001	0.005	0.001	0.021

Примечание. 1 – данные приведены из работы [13]; 2 – анализы выполнены методом ИСП-МС на приборе ELEMENT XR (аналитик Т.Ю. Романова). 3 – данные приведены из работы [20]; -- нет данных. ΣREE – общая сумма РЗЭ; LREE – сумма легких РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu); HREE – сумма тяжелых РЗЭ (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu); La*/Yb* – отношение, нормированное к стандартному североамериканскому сланцу [43]. Аномалии элементов рассчитаны согласно формулам: Eu/Eu* = log (2Eu*)/(Sm* + Gd*); Ce/Ce* = log (2Ce*)/(La* + Pr*). Анализы выполнены на ИСП-МС спектрометре Agilent 7500 в ДВГИ ДВО РАН (аналитики М.Г. Блохин, Е.В. Еловский).

Таблица. (Продолжение).

Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	LREE	HREE	LR.	HR.	La*/Yb*	Eu/Eu*	Ce/Ce*
										%				
ПРЕСНЫЕ ВОДЫ														
-	0.136	0.016	0.188	-	0.173	0.022	1.01	0.30	0.71	30.0	70.0	0.47	0.71	-0.17
0.021	0.031	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.29	0.11	0.18	38.6	61.4	0.10	0.66	-0.76
0.021	0.031	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.34	0.16	0.18	47.8	52.2	0.11	0.66	-0.22
0.005	0.032	0.007	0.024	0.004	0.031	0.006	0.67	0.52	0.16	76.4	23.6	0.61	0.22	-1.15
0.003	0.017	0.003	0.011	0.001	0.008	0.001	0.40	0.33	0.07	82.4	17.6	1.31	-0.07	-0.66
0.001	0.003	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.08	0.07	0.01	84.8	15.2	0.52	1.75	-0.62
0.013	0.013	0.011	0.011	0.011	0.013	0.011	0.27	0.17	0.10	62.3	37.7	0.36	0.58	-0.92
УГЛЕКИСЛЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ВОДЫ														
0.321	2.152	0.531	1.481	0.222	1.361	0.220	25.0	16.88	8.12	67.5	32.5	0.29	-0.34	-0.10
0.327	2.173	0.511	1.513	0.213	1.315	0.216	24.7	16.61	8.09	67.3	32.7	0.29	-0.33	-0.11
0.245	1.725	0.378	1.147	0.151	0.995	0.149	20.2	13.93	6.25	69.0	31.0	0.32	-0.32	-0.09
0.237	1.600	0.376	1.120	0.155	0.989	0.156	18.5	12.51	5.95	67.8	32.2	0.29	-0.11	-0.11
0.225	1.914	0.548	1.751	0.297	2.033	0.332	9.7	1.67	7.99	17.3	82.7	0.01	0.00	-0.12
0.236	2.010	0.540	1.810	0.292	1.983	0.325	9.9	1.77	8.09	17.9	82.1	0.01	0.03	-0.12
0.147	1.362	0.351	1.228	0.185	1.362	0.205	6.6	1.18	5.41	17.9	82.1	0.01	0.01	-0.09
0.023	0.185	0.049	0.153	0.020	0.136	0.021	1.3	0.59	0.75	44.3	55.7	0.09	0.10	-0.15
0.020	0.200	0.050	0.180	0.020	0.130	0.030	3.3	2.52	0.76	76.8	23.2	0.12	0.94	-0.09
0.004	0.295	0.062	0.254	0.0359	0.210	0.037	1.6	0.49	1.13	43.4	56.6	0.06	-0.39	-0.30
0.037	0.296	0.080	0.252	0.036	0.216	0.038	1.6	0.49	1.15	30.0	70.0	0.06	-0.36	-0.28
0.032	0.262	0.069	0.221	0.030	0.190	0.032	1.7	0.68	1.01	40.2	59.8	0.06	0.94	-0.22
0.003	0.034	0.011	0.041	0.007	0.049	0.008	0.52	0.35	0.17	69.4	30.6	0.06	0.32	0.70
0.007	0.051	0.014	0.044	0.006	0.041	0.007	0.84	0.63	0.21	75.0	25.0	0.39	0.48	-0.09
0.027	0.192	0.048	0.143	0.019	0.116	0.019	1.58	0.87	0.71	57.9	45.1	0.16	0.29	-0.08
0.010	0.072	0.016	0.048	0.006	0.039	0.006	0.63	0.37	0.26	59.0	41.0	0.11	-0.09	-0.06
0.015	0.100	0.024	0.069	0.009	0.056	0.009	0.60	0.24	0.36	40.0	60.0	0.05	0.00	-0.09
0.014	0.094	0.023	0.066	0.009	0.054	0.008	0.61	0.27	0.34	44.1	55.9	0.06	0.01	-0.07
0.210	0.213	0.032	0.240	0.001	0.221	0.027	2.52	1.61	0.91	63.9	36.1	0.13	0.56	-0.26
0.027	0.176	0.042	0.135	0.021	0.142	0.025	2.12	1.36	0.75	64.5	35.5	0.14	0.22	-0.16
0.001	0.103	0.008	0.160	0.001	0.148	0.013	0.71	0.23	0.48	32.4	67.6	0.02	1.05	-0.22
0.029	0.218	0.056	0.173	0.025	0.150	0.026	1.31	0.49	0.82	37.6	62.4	0.05	0.47	-0.21
ТЕРМАЛЬНЫЕ ВОДЫ														
0.0001	0.001	0.0001	0.001	0.0001	0.001	0.0001	0.04	0.03	0.01	85.1	14.9	0.68	-	-0.03
0.020	0.031	0.021	0.021	0.020	0.020	0.020	0.29	0.11	0.18	38.6	61.4	0.10	0.66	-0.76
0.001	0.004	0.001	0.003	0.0004	0.003	0.0003	0.07	0.05	0.02	76.2	23.8	0.42	-	-0.32
0.0002	0.001	0.0003	0.001	0.0002	0.001	0.0001	0.03	0.021	0.006	79.3	20.7	0.61	0.05	-0.35
0.001	0.004	0.0007	0.003	0.0004	0.003	0.0003	0.06	0.040	0.016	71.1	28.9	0.41	0.02	-0.33
0.001	0.005	0.001	0.004	0.001	0.004	0.001	0.11	0.08	0.02	78.4	21.6	0.44	-0.09	-0.19
-	0.001	-	0.001	-	0.001	-	0.02	0.02	0.00	79.4	20.6	0.39	-0.34	-0.12
0.001	0.005	0.001	0.003	0.0004	0.002	0.0003	0.06	0.04	0.02	70.8	29.2	0.39	-0.89	-0.01
0.001	0.005	0.001	0.003	0.0004	0.002	0.0003	0.09	0.076	0.017	82.0	18.0	1.02	0.02	-0.15
0.0004	0.002	0.0005	0.001	0.0004	0.001	0.0002	0.03	0.023	0.007	75.9	24.1	0.45	0.35	-0.19
0.0001	0.002	0.0001	0.001	0.0001	0.001	-	0.04	0.03	0.01	78.0	22.0	0.78	-0.82	-0.41
ВОДЫ С ПОВЫШЕННОЙ СОЛЕНОСТЬЮ														
0.004	0.015	0.004	0.003	0.004	0.01	0.004	0.65	0.51	0.14	79.0	21.0	2.03	0.92	-0.37
0.005	0.023	0.009	0.021	0.005	0.018	0.004	0.92	0.71	0.21	77.4	22.6	1.18	0.73	-0.15
0.002	0.008	0.003	0.0003	0.002	0.002	0.003	0.45	0.41	0.043	90.4	9.6	7.75	0.99	-0.23
0.011	0.021	0.020	0.020	0.010	0.010	0.021	0.34	0.17	0.17	50.0	50.0	0.19	0.57	-0.58
0.001	0.005	0.001	0.004	0.001	0.004	0.001	0.11	0.08	0.02	78.4	21.6	0.44	-0.09	-0.19
0.008	-	0.005	0.036	0.007	0.030	0.005	0.64	0.54	0.10	84.0	16.0	0.16	1.90	-0.33
0.001	-	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.04	0.03	0.01	77.6	22.4	0.22	1.68	-0.70

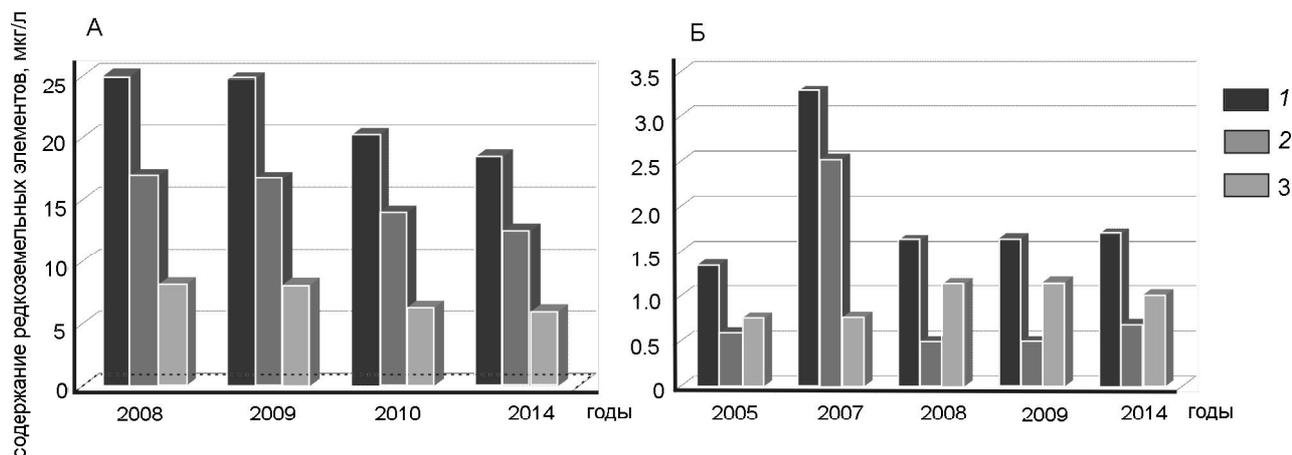


Рис. 3. Изменение концентраций РЭ на месторождениях углекислых минеральных вод Сихотэ-Алиня. 1 – общее количество РЭ, 2 – легкие РЭ, 3 – тяжелые РЭ, А – месторождение Нижние Лужки, Б – месторождение Ласточка.

неральных водах значительно выше для месторождений, формирующихся в вулканогенных толщах, чем в терригенных и интрузивных породах.

Соотношение легких и тяжелых РЭ варьирует в зависимости от месторождения, иногда меняется по времени отбора пробы (табл.). Устойчивым обогащением легкими РЭ (67.3–69.0 %) характеризуются воды месторождений Нижние Лужки и Мухен (Mg–Ca–HCO₃ воды). Воды месторождений Шмаковка и Покровское также имеют более высокие содержания легких РЭ в сравнении с тяжелыми, однако единичные анализы не позволяют выявить временной зависимости. Сравнение результатов анализов РЭ в водах месторождения Нижние Лужки, выполненных в разные годы на одном и том же приборе, показало снижение уровней содержания РЭ (рис. 3) примерно на 26 %, однако графики распределения РЭ остаются идентичными (рис. 4). Значительное повышение концентрации европия в пробе МНЛ-11 до 0.18 мкг/л, в то время как по остальным РЭ фиксируется понижение абсолютных значений, видимо, вызвано аналитической ошибкой при определении Eu. Идентичность профилей распределения РЭ на месторождении Нижние Лужки при разительном снижении концентраций от 25 мкг/л (2008 г., проба МНЛ-8) до 18 мкг/л (2014 г., проба МНЛ-14) косвенно свидетельствует о влиянии эксплуатации месторождения на химический состав воды.

На месторождении Ласточка только в пробе МЛ-16 зафиксировано значительное превышение легких (76.8 %) над тяжелыми РЭ, в остальных пробах отмечается устойчивое обогащение тяжелыми РЭ (55.7–70.0 %). Такие различия в значениях обусловлены, скорее всего, ошибкой в определении Eu, содержание которого в пробе МЛ-16 составляет 0.96 мкг/л.

Сопоставление результатов анализа РЭ в водах месторождения Ласточка (рис. 4) от времени отбора проб показывает, что именно в этой пробе определены экстремально высокие содержания РЭ. В целом, сумма всех РЭ в водах месторождения, за исключением пробы МЛ-16, варьирует в диапазоне значений (1.34–1.69 мкг/л) и наблюдается незначительное увеличение общего содержания РЭ в течение 10 лет эксплуатации месторождения. Прирост в содержании РЭ с момента первого опробования (2005 г., проба МЛ-15) составляет более 30 %. По нашему мнению, обогащение РЭ вод месторождения Ласточка вызвано снижением интенсивности водоотбора на скважине, что способствует более длительному взаимодействию воды с водовмещающими породами и более глубокой их переработке. Нормализованный спектр распределения РЭ на месторождении остается стабильным в процессе мониторинга, за исключением вариаций в содержаниях Tb (проба МЛ-17) и Eu.

На месторождении Шмаковка (на обоих участках) отмечается значительное обогащение легкими РЭ (69.39–75%) в сравнении с тяжелыми РЭ. Присутствует отчетливая положительная европиевая аномалия – Eu/Eu* составляет 0.32 для вод участка Медвежий (проба МШМ-20) и 0.48 – для вод участка Восточно-Уссурский (проба МШВУ-21). Положительная Eu аномалия в водах месторождения, вероятно, вызвана активным растворением основного породообразующего минерала (плагиоклаза) водовмещающих пород. Для вод участка Медвежий фиксируется отчетливая положительная цериевая аномалия (Ce/Ce* – 0.70), которая не характерна для подземных вод региона. Подобные положительные аномалии типичны для минеральных вод Чехии (регион Богемия), формирующихся в гранитных массивах с высоким процентом железистых

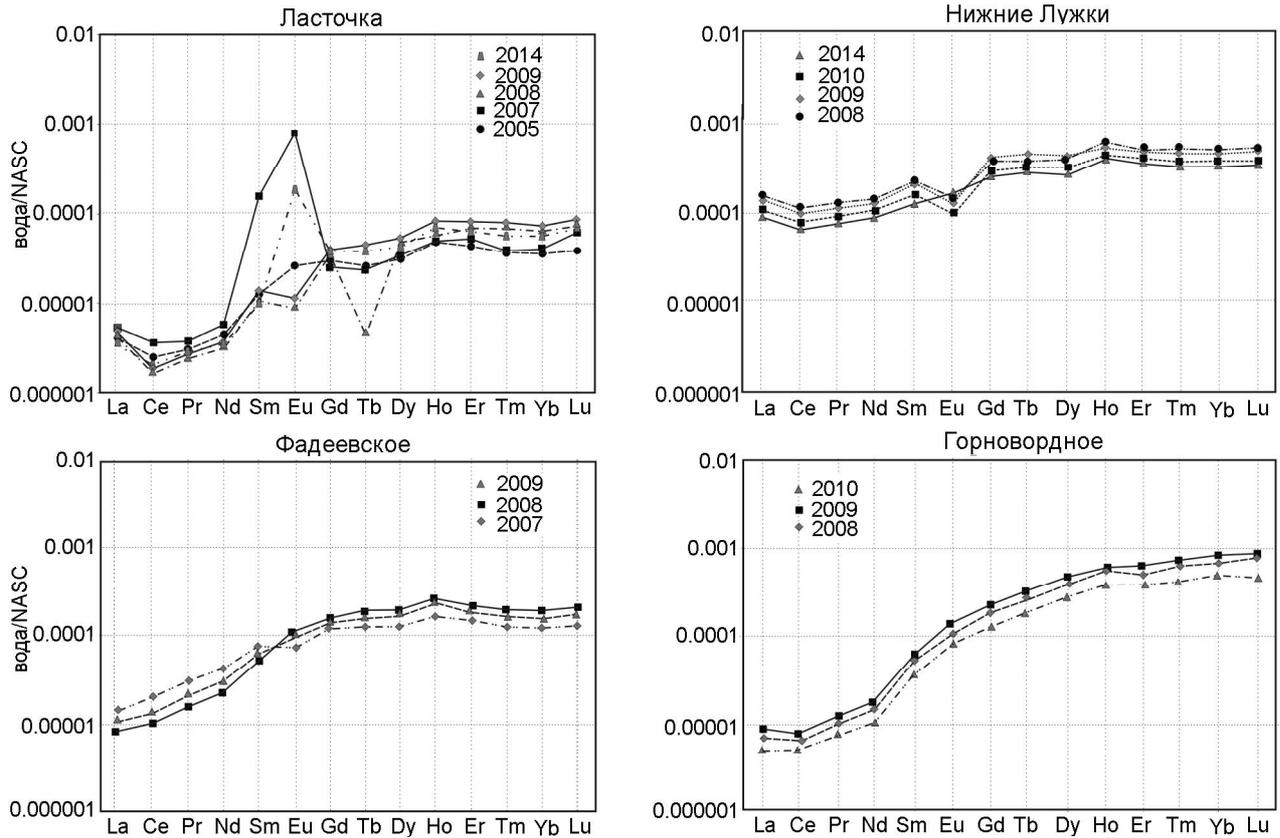


Рис. 4. Временные тренды вариаций содержаний РЗЭ на месторождениях углекислых минеральных вод Сихотэ-Алиня.

минералов [37]. Углекислые воды участка Медвежий тоже формируются в гранитных породах, однако содержание растворенного железа в водах невысокое и составляет 2.2 мг/л. К сожалению, недостаток данных не позволяет проследить тренд изменения концентраций РЗЭ.

На месторождении Горноводное общая концентрация РЗЭ достаточно высокая и составляет 6.58–9.85 мкг/л. Воды месторождения обогащены тяжелыми РЗЭ в сравнении с легкими, сумма тяжелых РЗЭ составляет примерно 82 %. Графики распределения сглаженные с устойчивым обогащением в сторону тяжелых РЗЭ, отношение La^*/Yb^* стабильно за весь период наблюдения и составляет 0.01 (рис. 4). Отмечается незначительное колебание в содержании РЗЭ в зависимости от года отбора водной фазы, однако характер распределения РЗЭ не меняется.

На месторождении Мухен данные о концентрациях РЗЭ были получены для двух различных по катионному составу углекислых вод, залегающих в разных водоносных горизонтах. Углекислые воды первого горизонта пресные, с минерализацией до 540 мг/л, pH = 5.5–5.9, принадлежат к Mg-Ca-HCO₃ типу, а воды второго горизонта значительно более минера-

лизованные до 10–14 г/л, pH – 6.5–7.5 и Na-HCO₃ типа. Содержания РЗЭ определялись в водах месторождения дважды: в 2002 и 2015 гг. (табл.). Более высокие концентрации РЗЭ обнаружены в менее минерализованных водах – сумма РЗЭ в Mg-Ca-HCO₃ водах составляет 2.1–2.5 мкг/л, а в Na-HCO₃ – почти в два раза ниже (0.71–1.31 мкг/л). Бросается в глаза различие в содержании легких и тяжелых РЗЭ для обеих вод – в низкоминерализованных водах (пробы ММ-26 и ММ-27) преобладают легкие РЗЭ (около 64 %), а в более минерализованных (пробы ММ-28 и ММ-29) – тяжелые (62–67 %). Нормализованные графики показывают устойчивый подъем в сторону тяжелых РЗЭ, соотношение La^*/Yb^* в водах различается примерно на порядок и составляет 0.1 для Mg-Ca-HCO₃ вод и 0.02 для Na-HCO₃. Отрицательная Ce аномалия характерна для обоих типов вод, однако Na-HCO₃ воды проявляют большую амплитуду. Аномалия Eu положительная, отчетливо выраженная, с Eu/Eu^* значениями 0.03–0.47 и 0.22–0.54 для Na-HCO₃ и Mg-Ca-HCO₃, соответственно.

Содержание РЗЭ в углекислых водах месторождения Покровское (проба МП-22) близко по своим абсолютным значениям концентрациям РЗЭ на место-

рождении Ласточка и составляет 1.58 мкг/л (табл.). Количество легких РЗЭ незначительно превышает количество тяжелых РЗЭ: 57.9 % (LREE) и 45.1 % (HREE). Нормализованный график распределения РЗЭ достаточно ровный, за исключением положительной аномалии европия, с устойчивым подъемом в сторону тяжелых РЗЭ. Соотношение La^*/Yb^* составляет 0.16. Незначительно проявлена отрицательная аномалия церия, и отчетливо фиксируется положительная аномалия европия. Значения Ce/Ce^* и Eu/Eu^* составляют – 0.08 и 0.29, соответственно.

Для всех исследованных углекислых вод выявлена положительная корреляция гидрокарбонат-иона с РЗЭ, которая свидетельствует о том, что в миграции РЗЭ углекислых вод большую роль играют карбонатные комплексы. Также обнаружены корреляционные связи между содержаниями в водах РЗЭ и ионов железа и марганца.

Термальные воды. Данные о содержании РЗЭ в термальных водах, полученные в разные годы, приведены в таблице. Как видно из представленных результатов, концентрации РЗЭ в этих водах имеют очень низкие значения, что обусловлено высоким рН термальных вод – воды щелочные с рН, имеющим диапазон значений 8.5–9.1. В целом, уровень концентрации РЗЭ в термальных водах составляет 0.02–0.09 мкг/л, что на порядок ниже, чем содержание РЗЭ в пресных подземных водах и на несколько порядков ниже, чем в углекислых. Более высокими значениями концентраций РЗЭ характеризуются только две пробы 1994 г. (МТЧ-31 и МТБ-35), вероятно, в них присутствует аналитическая ошибка (табл.). Во всех изученных термальных водах, за исключением пробы МТЧ-31, наблюдается обогащение легкими РЗЭ в сравнении с тяжелыми: доля LREE колеблется в диапазоне от 75 до 85 % от общего содержания РЗЭ. Нормализованные спектры распределения РЗЭ показывают незначительный подъем в сторону средних РЗЭ, а затем тяжелых (рис. 2). Отношение La^*/Yb^* составляет 0.1–1. Так же как и в других типах вод региона, наблюдается незначительная отрицательная цериевая аномалия, значения Ce/Ce^* лежат в диапазоне –0.02 – –0.3, свидетельствующая об окислительных условиях формирования вод. Значения Eh термальных вод региона находятся в диапазоне значений +190 – +350 mV.

Единой картины в поведении европия в термальных водах региона выявить не удалось: в источниках Святая Елена и Банный фиксируется отчетливая отрицательная европиевая аномалия, в источниках Горячий ключ, за исключением пробы МТГ-31, и Чистоводное – положительная. Значения Eu/Eu^* составляют 0.02–0.66 для ист. Чистоводное, –0.89–0.35 для

ист. Горячий ключ, –0.82 – для ист. Святая Елена, и –0.34 – –0.09 – для ист. Банный. Расхождения в поведении европия в изученных термальных водах, видимо, отражают различие в петрологическом составе водовмещающих источники пород [13]. Кроме того, видимо присутствует и аналитическая ошибка, вызванная низкими концентрациями РЗЭ.

Для источников Чистоводное и Горячий ключ была предпринята попытка проследить тренд изменения концентрации РЗЭ во времени, а также сравнить абсолютные значения содержаний РЗЭ, полученные на двух различных ИСП масс-спектрометрах (Agilent 7500 и ELEMENT XR). При сравнении результатов анализа РЗЭ в водах источника Чистоводное, анализированных с использованием одного и того же прибора (ИСП МС Agilent 7500), наблюдается незначительное уменьшение абсолютных значений РЗЭ, в то время как для ист. Горячий ключ выявлен рост содержаний РЗЭ. Сравнение результатов анализа концентраций РЗЭ, полученных из одной пробы на разных приборах, выявляет большой разброс в абсолютных величинах, однако нормализованные спектры распределения РЗЭ практически идентичны по форме.

Воды повышенной солености. Абсолютные концентрации РЗЭ в водах повышенной солености были определены на двух проявлениях данного типа вод (месторождения Речица и Лотос), локализованных в южной части Дальневосточного региона (побережье залива Петра Великого). В целом, сумма всех РЗЭ в соленых водах почти на порядок выше, чем в термальных, и лежит в диапазоне значений 0.11–0.92 мкг/л (табл.). Так же как термальные воды региона, воды повышенной солености обогащены легкими РЗЭ в сравнении с тяжелыми. Доля легких РЗЭ составляет 50–79 %, отношение La^*/Yb^* находится в диапазоне значений 0.19–7.75. Нормализованный тренд распределения РЗЭ характеризуется быстрым поднятием в ряду от легких к средним РЗЭ с соотношением La^*/Sm^* 0.04–2.85, которое сменяется достаточно ровным снижением по направлению к тяжелым РЗЭ (рис. 2). Соотношение Gd/Tb^* составляет 0.89–6.85.

Для всех исследованных вод характерно наличие отрицательной цериевой аномалии с различной амплитудой значений. Наиболее отчетливо цериевая аномалия проявляется в пробе МСЛ-44. В целом, значения Ce/Ce^* находятся в диапазоне значений –0.15 – –0.70, что, видимо, свидетельствует об окислительной обстановке. Значения окислительно-восстановительного потенциала вод данного типа имеют положительные значения +58 – +290 mV [20]. Аномалия европия – положительная и зафиксирована практически

во всех исследованных пробах, кроме МСЛ-45. Значения Eu/Eu^* варьируют от 0.57 до 1.90. По нашему мнению, отчетливо выраженная положительная аномалия в этих водах отражает интенсивные процессы растворения полевых шпатов, которые являются основным породообразующим минералом водовмещающих толщ. Основной характерной чертой данного типа вод является отрицательная аномалия эрбия, которая отчетливо проявляется практически во всех пробах, за исключением МСЛ-46. Значения Er/Er^* изменяются от -0.11 в образце МСЛ-45 до -1.60 в образце МСР-43. Природа этой аномалии непонятна и нуждается в дальнейших исследованиях.

Формы миграции редкоземельных элементов

Моделирование форм миграции РЗЭ было проведено для фактического состава подземных вод в условиях атмосферного давления и измеренной температуры. Основными параметрами, на которых базировалась модель, являлись pH и Eh водной фазы, а также ее макрокомпонентный состав. В случае несоответствия физико-химических параметров модельных растворов с реально измеренными проводилась калибровка модели до достижения соответствия расчетных и измеренных значений pH и Eh. Соответственно, формы нахождения РЗЭ с переменной валентностью (2 и 4) регулировались в системе ее окислительно-восстановительными параметрами.

Результаты расчетов свидетельствуют (рис. 5), что основной формой миграции РЗЭ в водах региона всех типов является комплекс с карбонат-ионом $\text{REE}[\text{CO}_3]^+$, однако его количество (%) варьирует от источника к источнику.

В пресных водах, так же как в поверхностных водотоках Сихотэ-Алинской складчатой области, общее содержание $\text{REE}[\text{CO}_3]^+$ составляет 92–95 %, но происходит постепенное увеличение процентного соотношения при движении от легких РЗЭ в сторону более тяжелых РЗЭ: LaCO_3^+ – 92 %, $\text{Nd}[\text{CO}_3]^+$ – 96 %, $\text{Yb}[\text{CO}_3]^+$ – 99 %. Второй по распространенности формой миграции является бескомплексная форма REE^{3+} – 0.5–8 %. Третьей формой – сульфатная форма $\text{REE}[\text{SO}_4]^+$ в случае легких и средних РЗЭ, и в виде комплекса с фтором – для тяжелых РЗЭ.

В углекислых минеральных водах $\text{REE}[\text{CO}_3]^+$ является доминирующей формой миграции (рис. 5), расчет, выполненный для четырех месторождений – Фадеевское, Горноводное, Ласточка и Нижние Лужки, – показал, что содержание $\text{REE}[\text{CO}_3]^+$ находится в диапазоне значений 55–82 % и меняется от месторождения к месторождению. Наиболее высокие содержания $\text{REE}[\text{CO}_3]^+$ определены для месторождения Нижние Лужки. Отчетливо выражено обогащение

комплексами с карбонат-ионом при движении от легких РЗЭ в сторону более тяжелых РЗЭ. Второй по распространенности формой является форма REE^{3+} , составляющая первые десятки процентов. Количество бескомплексной формы уменьшается в сторону утяжеления РЗЭ. Третий по распространенности комплекс – это сульфатный комплекс ($\text{REE}[\text{SO}_4]^+$) в случае лантана и гадолиния, и фосфатный комплекс (REEF^{2+}) в случае иттербия. Остальные комплексы находятся в подчиненном количестве и их суммарное содержание не превышает 1 %. Проведенные нами расчеты форм миграции РЗЭ практически полностью соответствуют данным, представленным в более ранних работах [34, 40].

В термальных водах (источник Банный) отмечено резкое преобладание $\text{REE}[\text{CO}_3]^+$, его содержание лежит в диапазоне значений 99.1–99.5 %, все остальные комплексы находятся в подчиненном количестве. Столь высокое преобладание карбонатной формы в термальных водах вызвано геохимическим типом воды и pH раствора 8.8–9.1.

В водах повышенной солености основной формой миграции лантана является La^{3+} , содержание которого составляет 50 %, а гадолиния и иттербия – карбонатная форма. Также наблюдается обогащение $\text{REE}[\text{CO}_3]^+$ при утяжелении РЗЭ, если у гадолиния форма $\text{Gd}[\text{CO}_3]^+$ составляет 88.9 %, то у иттербия – уже 96 %. Вторая по распространенности – форма гидрокарбоната в случае лантана и ионно-растворенная у гадолиния и иттербия (рис. 5). В данном типе вод достаточно большое значение имеют комплексы РЗЭ с фтором и хлором, что отражает геохимический тип воды и его pH.

Накопление и фракционирование редкоземельных элементов

Известно, что величина пика цериевой аномалии [17] косвенно свидетельствует о времени взаимодействия в системе вода-порода. Сравнение исследованных вод по величине Ce/Ce^* не подтверждает данный факт. Действительно, при сравнении величины цериевой аномалии в углекислых и термальных водах, а также в водах повышенной солености наблюдается отчетливое увеличение пика от более молодых (углекислые) к более длительно циркулирующим (термальные) водам. Однако в грунтовых пресных водах неглубокой циркуляции с небольшим периодом водообмена (около 15 лет) [10] фиксируется значительная отрицательная цериевая аномалия. Видимо, для молодых вод («возрастом» до 100 лет) величину пика цериевой аномалии невозможно использовать для определения времени циркуляции подземных вод, а распределение церия между твердой и жидкой фаза-

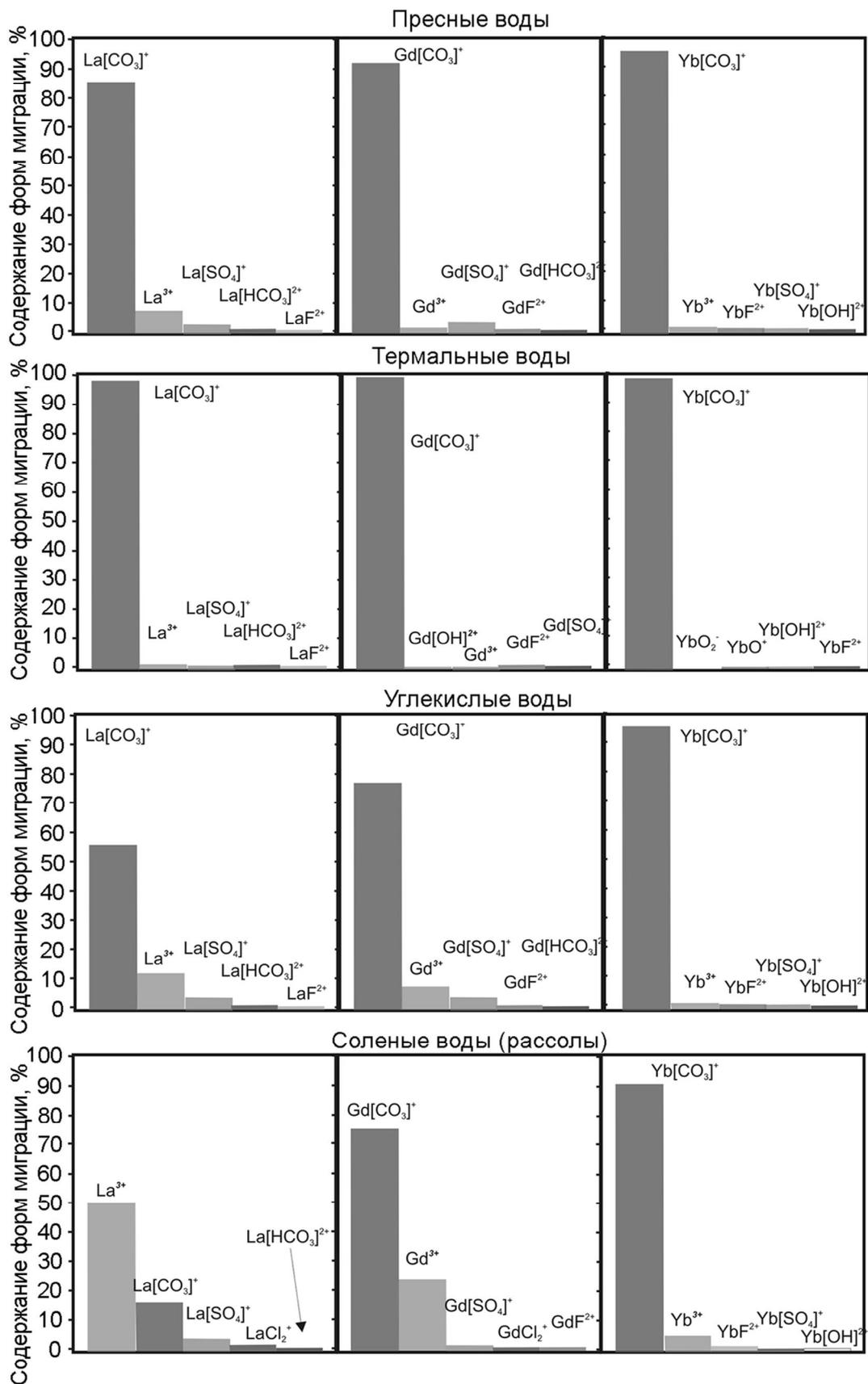


Рис. 5. Неорганические формы миграции РЗЭ в природных водах Сихотэ-Алинской складчатой области.

ми главным образом зависит от рН-Eh условий системы [22, 23]. Наличие отчетливой цериевой аномалии в подземных водах региона указывает на частичное окисление Ce^{3+} до Ce^{4+} , высоко чувствительного к реакции водной среды, миграция которого происходит, главным образом, в виде комплексных соединений, коллоидов и взвесей [16]. Наблюдается отчетливая корреляция для всех типов вод между содержаниями $\text{Fe}_{\text{общ.}}$, Mn и суммой РЗЭ.

Источником РЗЭ в природных водах являются почвы и водовмещающие породы, вследствие этого график распределения РЗЭ в воде должен быть подобен графику распределения РЗЭ в почвах и породах, где происходит формирование химического состава воды [36, 38]. Установлено, что почвенный горизонт наследует характер распределения РЗЭ водовмещающих пород [4], соответственно РЗЭ в подземных водах, а до некоторой степени и в поверхностных водотоках, должны наследовать распространенность РЗЭ в породах, определяющих химический состав водной компоненты. К сожалению, часто процессы фракционирования в системе вода-порода сильно видоизменяют спектр распределения РЗЭ.

Основными пороодообразующими минералами во всех исследованных типах вод являются алюмосиликаты, и именно их растворение способствует поступлению преобладающей части РЗЭ в воду. Важнейшими пороодообразующими минералами пород Сихотэ-Алиня являются кварц, полевые шпаты и слюды. Содержание РЗЭ в кварце низкое, и он является устойчивым минералом в низкотемпературном гидротермальном процессе, слюды содержат значительное количество РЗЭ, но находятся в резко подчиненном количестве (до 5 % по массе породы), соответственно именно полевые шпаты, содержание которых достигает 70 %, поставляют основную массу РЗЭ в воду. Наблюдающаяся во многих типах воды положительная аномалия Eu вызвана, видимо, именно растворением полевых шпатов, в которых установлено замещение Sr^{2+} на Eu^{2+} [4, 34].

Интенсивность растворения водовмещающих пород сильно зависит от типа пород: базальты и туфы изменяются более интенсивно, чем граниты и гранодиориты.

Сопоставление графиков распределения РЗЭ в атмосферных, подземных водах и водовмещающих породах Сихотэ-Алинской складчатой области представлены на рисунке (рис. 6). Для водовмещающих пород график сглаженный, за исключением аномалий по европию, с устойчивым деплетированием в сторону тяжелых РЗЭ. Наличие отрицательной аномалии Eu характерно для многих пород континентальной коры [4], и природа ее не ясна. Очевидно, наличие

отрицательной аномалии Eu не является следствием выветривания водовмещающих пород, а отражает процессы химического фракционирования внутри континентальной коры, связанной с образованием гранитов, богатых калием. В песчаниках наблюдается отчетливая положительная аномалия европия, обусловленная их минеральным составом.

Анализ спектров распределения РЗЭ водовмещающих пород и подземных вод показывает, что в целом графики распределения РЗЭ поверхностных вод региона и исследованных пресных вод до некоторой степени схожи, если не учитывать аномалии по церию и европию (рис. 6). В термальных водах наблюдается схожая картина – графики пологие, за исключением отрицательной цериевой аномалии, с незначительным обогащением в сторону средних РЗЭ. В водах повышенной солености общий тренд распределения РЗЭ напоминает спектр РЗЭ в водовмещающих породах, однако отчетливо фиксируются три аномалии: отрицательные – по церию и эрбию, положительная – по европию. В углекислых минеральных водах наблюдается противоположная картина – спектры распределения РЗЭ в водовмещающих породах и водах разительно отличаются (рис. 6). В углекислых водах наблюдается значительное обогащение тяжелыми РЗЭ, что, вероятно, связано с интенсивным образованием комплексов тяжелых РЗЭ с карбонат-ионом. Ни в одном другом типе вод, за исключением вод повышенной солености, не наблюдается столь значительного различия в % содержании $\text{REE}[\text{CO}_3]^+$ в легких и тяжелых РЗЭ, как в углекислых водах. Кроме того, именно в углекислых водах происходит интенсивное удаление легких РЗЭ из вод во время соосаждения в виде коллоидов с железом, марганцем и органическим веществом. Таким образом, в процессе формирования углекислых минеральных вод происходит фракционная миграция РЗЭ из вмещающих пород, которая определяется увеличением миграционных способностей РЗЭ от легких к тяжелым. Это свидетельствует о том, что в процессе взаимодействия вода-порода легкие РЗЭ в значительной мере остаются в составе породы и входят в состав новообразованных карбонатных минеральных форм, тогда как тяжелые поступают в растворенной форме в водные растворы. Наличие таких минеральных форм отмечалось ранее авторами при изучении минерального состава водовмещающих пород месторождения Нижние Лужки [3]. Выявленная закономерность в определенной мере соответствует литературным данным по исследованию распределений РЗЭ в растворенной форме в природных кислых водах вулканических областей [27, 29], в том числе и в термальных водах Курильских островов [14].

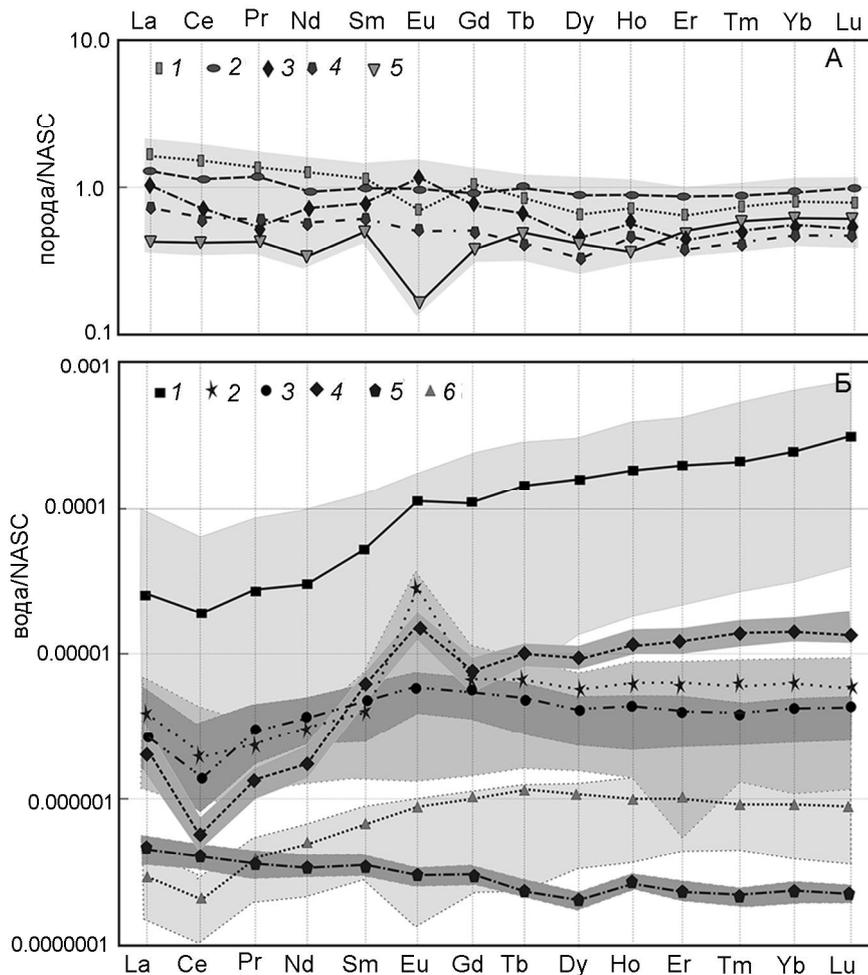


Рис. 6. Нормализованные графики распределения РЗЭ в водовмещающих породах и природных водах Сихотэ-Алиня. Тренды показывают средние значения, серым выделены диапазоны значений.

А – породы: 1 – песчаники измененные, 2 – гранитоиды, 3 – риолиты, 4 – песчаники неизмененные, 5 – граниты; Б – воды: 1 – углекислые минеральные, 2 – повышенной солености, 3 – поверхностные, 4 – пресные подземные, 5 – атмосферные осадки, 6 – термальные воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование геохимии РЗЭ в подземных водах Сихотэ-Алинской складчатой области показало, что их содержания, распространенность и фракционирование разнообразны в различных типах подземных вод и определяются комплексом факторов: геологическим и гидрогеологическим строением зоны циркуляции вод, физико-химическими параметрами подземных вод (рН, Eh, минерализацией водного раствора), интенсивностью переработки водовмещающих пород и скоростью водообмена. В целом, характер распределения РЗЭ в подземных водах, за исключением углекислых минеральных вод, до некоторой степени наследует распределение РЗЭ в породах зоны их питания, в то время как абсолютные содержания РЗЭ в водах обусловлены временем циркуляции вод, интенсивностью их взаимодействия с водовмещающими породами и минеральными формами нахождения РЗЭ в породах (минералах). Поступление РЗЭ в воды месторождений происходит, главным образом, за счет растворения первичных алюмо-

силикатов водовмещающей породы (плагиоклазов, калиевых полевых шпатов и пироксенов).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект № 14-17-00415.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вах Е.А., Харитонов Н.А. Геохимия и распределение редкоземельных элементов в подземных водах и водовмещающих породах Фадеевского месторождения минеральных вод // Региональная геология и металлогения. 2010. № 43. С. 106–113.
2. Вах Е.А., Харитонов Н.А. Геохимия и распределение редкоземельных элементов в подземных водах и водовмещающих породах месторождения минеральных вод Нижние Лужки // Инженерная геология. 2010. № 4. С. 60–67.
3. Вах Е.А., Харитонов Н.А., Вах А.С. Поведение редкоземельных элементов при формировании углекислых гидрокарбонатных минеральных вод Приморья // Изв. вузов. Геология и разведка. 2013. № 4. С. 48–58.
4. Тейлор С.Р., МакЛеннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 371 с.
5. Харитонов Н.А., Челноков Г.А., Кулаков В.В., Зыкин Н.Н. Геохимия минеральных вод и газов месторождения Мухен

- (Хабаровский край) // Тихоокеан. геология. 2008. Т. 27, № 6. С. 82–92.
6. Харитоновна Н.А., Челноков Г.А., Вах Е.А., Карабцов А.А., Зыкин Н.Н. Геохимия углекислых минеральных вод Фадеевского месторождения (Приморский край) // Тихоокеан. геология. 2010. Т. 29, № 1. С. 84–98.
 7. Харитоновна Н.А., Челноков Г.А., Вах Е.А., Горячев В.А. Геохимия углекислых минеральных вод месторождения Нижние Лужки (Приморский край) // Тихоокеан. геология. 2011. Т. 30, № 1. С. 108–118.
 8. Харитоновна Н.А., Челноков Г.А. Формирование углекислых минеральных вод месторождения Горноводное (Приморский край, Россия) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2011. № 6. С. 486–502.
 9. Харитоновна Н.А., Челноков Г.А., Брагин И.В., Вах Е.А. Изотопный состав природных вод юга Дальнего Востока России // Тихоокеан. геология. 2012. № 2. С. 75–87.
 10. Харитоновна Н.А. Углекислые минеральные воды северо-востока Азии: происхождение и эволюция: Автореф. дис.... д-ра геол.-минер. наук. Томск, 2013. 46 с.
 11. Челноков Г.А., Харитоновна Н.А. Углекислые минеральные воды юга Дальнего Востока России / Отв. ред. В.В. Кулаков. Владивосток: Дальнаука, 2008. 165 с.
 12. Челноков Г.А., Харитоновна Н.А., Васильева М.К. Геохимия и генезис подземных рассолов северо-восточной части Уссурийского залива (Приморский край) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2012. № 4. С. 310–319.
 13. Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 203 с.
 14. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Особенности накопления и фракционирования редкоземельных элементов в поверхностных водах Дальнего Востока в условиях природных и антропогенных аномалий // Геохимия. 2011. № 5. С. 523–549.
 15. Чудненко К.В., Карпов И.К. Селектор – Windows. Программное средство расчета химических равновесий минимизацией термодинамических потенциалов / Краткая инструкция. Иркутск, 2003. 90 с.
 16. Bau M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxides: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. 63. P. 67–77.
 17. Biddau R., Cidu R., Frau F. Rare earth elements in waters from albitite – bearing granodiorites of Central Sardinia, Italy // *Chem. Geol.* 2002. V. 182. P. 1–14.
 18. Byrne R.N., Kim K.N. Rare earth elements scavenging in seawater // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1990. N 54. P. 2645–2656.
 19. Byrne R.H., Sholkovitz E.R. Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides / A.Jr. Gschneidner, L.R. Eyring (eds) // *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Amsterdam: Elsevier, 1996. V. 23. P. 497–59.
 20. Chelnokov G., Kharitonova N., Bragin I., Chudaev O. Geochemistry of mineral water and gases of the Razdolnoe spa (Primorye, Far East of Russia) // *Appl. Geochem.* 2015. V. 59. P. 147–154. doi:10.1016/j.apgeochem.2015.05.001.
 21. De Baar H.J.W., German C.R., Elderfield H., van Gaans P. Rare earth element distributions in anoxic waters of the cariacó trench // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1988. V. 52, P. 1203–1219. doi:10.1016/0016-7037(88) 90275-X
 22. De Baar H.J.W., Schijf J., Byrne R.H. Solution chemistry of the rare earth elements in seawater // *Eur J Solid State Inorg. Chem.* 1991. V. 28. P. 357–373.
 23. Duncan T., Shaw T.J. The mobility of rare earth elements and redox sensitive elements in the groundwater/seawater mixing zone of a shallow coastal aquifer // *Aquat Geochem/* 2003. V. 9. P. 223–255. doi: 10.1023/B:AQUA.0000022956.20338.26
 24. Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1990. V. 54. P. 971–991. doi:10.1016/0016-7037(90)90432-K
 25. Erel Y., Stolper E.M. Modeling of rare-earth element partition between particles and solutions in aquatic environments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1993. V. 57. P. 513–518.
 26. Gimeno M.J., Auque L.F., Nordstrom D.K. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effect of aluminum // *Chem. Geol.* 2000. V. 165. P. 167–180.
 27. Gosselin D.C., Smith M.R., Lepel E.A., Lau J.C. Rare earth elements in chloride-rich groundwater, Palo Duro Basin, Texas, USA // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1992. V. 56. P. 1495–1505. doi:10.1016/0016-7037(92) 90219-9
 28. Johannesson K.H., Lyons W.B., Yelken M.A. et al. Geochemistry of rare earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: complexation behavior and middle rare-earth element enrichments // *Chem. Geol.* 1996. V. 133. P. 125–144.
 29. Johannesson K., Stetzenbach K., Hodge V. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61. P. 3605–3618.
 30. Johannesson K.H., Farnham I.M., Guo C., Stetzenbach K.J. Rare earth element fractionation and concentration variations along a groundwater flow path within a shallow, basin-fill aquifer, southern Nevada, USA // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63. P. 2697–2708. doi:10.1016/S0016-7037(99)00184-2
 31. Johannesson K.H., Hendry M.J. Rare earth element geochemistry of groundwaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2000. V. 64. P. 1493–1509. doi: 10.1016/S0016-7037(99)00402-0
 32. Johannesson K.H., Zhou X., Guo C., Stetzenbach K.J., Hodge V.F. Origin of rare earth element signatures in groundwaters of circumneutral pH from southern Nevada and eastern California, USA // *Chem. Geol.* 2000. V. 164. P. 239–257. doi:10.1016/S0009-2541(99)00152-7
 33. Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Vakh E.A. Rare earth elements geochemistry of sedimentary bedrock and groundwater from Lastochka spa (northern part of Primorye, Russia) // *Proc. 12th Int. symp. on WRI-12 / Bullen & Wang (eds) Taylor & Francis Group. London, 2007. P. 969–972.*
 34. Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Karabtsov A.A., Kiselev V.I. Geochemistry of Na-HCO₃ groundwater and sedimentary bedrocks from the central part of Sikhote-Alin mountain region (Far East of Russia) // *Appl. geochem.* 2007. N 22. P. 1764–1776.
 35. Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Vakh E.A., Zarubina N.V. Content and distribution of REEs in high pCO₂ spas from Sikhote-Alin ridge (Far East of Russia) / Birkler & Torres-Alvarado (eds.) // *Water-Rock Interaction*. 2010. P. 473–476.

36. Lawrence M.G., Greig A., Collerson K.D., Kamber B.S. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways // *Aquat. Geochem.* 2006. V. 12. P. 39–72. doi:10.1007/s10498-005-4471-8
37. Möller P., Morteani G., Fuganti A., Dulski P., Gerstenberger H. Rare earth elements, yttrium and H, O, C, Sr, Nd, and Pb isotope studies in mineral waters and corresponding rocks from NW Bohemia, Czech Republic // *Appl. Geochem.* 1998. V. 13. P. 975–994.
38. Möller P., Dulski P., Salameh E., Geyer S. Characterization of the sources of thermal spring and well water in Jordan by rare earth elements and yttrium distribution and stable isotopes of H₂O // *Acta Hydrochem. Hydrobiol.* 2006. V. 34. P. 101–116.
39. Nelson B.J., Wood S.A., Osiensky J.L. Rare earth element geochemistry of groundwater in Palouse basin, northern Idaho-eastern Washington // *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis.* 2004. V. 4. P. 227–241.
40. Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations // U.S. Dept. of the Interior, U.S. Geol. Surv., Techniques of Water-Resources Investigation, Report. 2000. P. 99–4259. 312 pp.
41. Shand P., Edmunds W.M. et al. High pCO₂ cold springs of the Primorye region, Eastern Russia // 8th Int. symp. of water-rock interaction: Abstracts. Vladivostok, 1995. P. 393–396.
42. 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.* Springer, 2005. P. 161–186.
43. Sholkovitz E.R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // *Aquat. Geochem.* 1995. V. 1. P. 1–34. doi:10.1007/BF01025229
44. Tchepkaia N.A., Chelnokov G.A., Karabtsov A.A., Tarasenko I.A. Hydrochemical characteristics of Lastochka Spa (Primorye, Far East of Russia) // *J. Geochem. Exploration.* 2006. V. 88. P. 148–152.

Рекомендована к печати А.И. Ханчуком

N.A. Kharitonova, E.A. Vakh, G.A. Chelnokov, O.V. Chudaev, I.A. Alexandrov, I.V. Bragin

Geochemistry of rare earth element patterns in the groundwaters of the Sikhote-Alin fold area (Far East of Russia)

Distribution and fractionating of rare earth elements in the groundwaters of the Sikhote-Alin fold area has been investigated. It was established that REE contents, their geochemistry and ability to fractionate are varied in different types of groundwaters and determined by a complex of factors, especially pH-Eh solution, their mineralization and bedrock composition. The REE concentration in the groundwaters of the area has been monitored during 10 years and the variation range of REE contents was specified. REE migration with inorganic forms was modeled in all geochemical types of studied natural waters: atmospheric precipitation, surface and groundwaters.

Key words: groundwaters, rare earth elements, migration forms, Sikhote-Alin.