

Е.А. ВАХ¹, Н.А. ХАРИТОНОВА^{1,2}, А.С. ВАХ^{1,2}

ПОВЕДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ УГЛЕКИСЛЫХ ГИДРОКАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ПРИМОРЬЯ

Приведены обобщенные данные по геохимии и распределению редкоземельных элементов (РЗЭ) в минеральных водах и водовмещающих породах на месторождениях минеральных вод Приморья. Особенности распределения РЗЭ в минеральных водах определяются, с одной стороны, химическими свойствами РЗЭ и характером их поведения в гидрокарбонатной среде, а с другой — составом пород зоны гипергенеза. Общей закономерностью поведения РЗЭ в гидрокарбонатной среде является существенное обогащение минеральных вод тяжелыми РЗЭ. Установлено, что основной формой нахождения РЗЭ в минеральных водах месторождений является гидрокарбонатная форма.

Ключевые слова: месторождения минеральных вод; водовмещающие породы; геохимия; редкоземельные элементы (РЗЭ); взаимодействие вода—порода.

В настоящее время в связи с развитием новых высокоточных методов анализа вещества широко развиваются исследования в области изучения поведения и накопления редкоземельных элементов в водной среде. Выявлено, что характер распределения РЗЭ является важным показателем для понимания природы водных растворов в системе вода—порода, который в ряде случаев, может быть использован для оценки особенностей эволюции вод различного состава.

Постановка задачи

Поведение РЗЭ в подземных и поверхностных водах Дальнего Востока России, в частности, Приморья, мало изучено. Основные особенности накопления растворенных и взвешенных форм РЗЭ в поверхностных водах Приморья, Камчатки и Курильских о-вов приведены в работах В.А. Чудаевой и О.В. Чудаева [9, 10]. Однако многие аспекты поведения РЗЭ в системе вода—порода при формировании пресных и минеральных вод еще мало изучены.

Целью работы является определение содержания и форм миграций РЗЭ в минеральных водах Приморья, а также выявление их основных закономерностей поведения в системе вода—порода при формировании гидрокарбонатных вод. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: определить концентрации РЗЭ и характер распределения РЗЭ в водовмещающих породах месторождений минеральных вод; выявить и изучить основные минеральные формы РЗЭ в водовмещающих породах месторождений углекислых вод; установить основные закономерности фракционирования РЗЭ в системе вода—порода при формировании вод гидрокарбонатного состава.

Исходная информация

В качестве объектов для исследования поведения РЗЭ в гидрокарбонатных углекислых минеральных водах выбраны месторождения Ласточка, Фадеевское, Нижние Лужки и Горноводное (рис. 1). Эти объекты находятся в разных геологических и гидрогеологических структурах Приморья, характеризуются различным составом водовмещающих пород, длительностью контакта вод с



Рис. 1. Схема размещения исследуемых проявлений холодных углекислых минеральных вод Приморья (по данным А.Н. Челнокова, 1994)

породами и степенью насыщения вод углекислым газом, что в конечном итоге и обуславливает разнообразие химического состава минеральных вод. Общие их закономерности формирования детально рассмотрены в [1—3, 5—10].

Месторождение минеральных вод Ласточка расположено на севере Приморского края, в юго-западной части Бикино-Уссурийской низменности, в зоне сочленения Центрально-Сихотэ-Алинской гидрогеологической провинции и Приморского артезианского бассейна. Месторождение приурочено к верхней части зоны тектонического дробления песчаников юрского возраста, мощностью около 50 м. Минерализация минеральных вод 2—5 г/л, содержание свободной углекислоты 1,5—4,0 г/л. По составу воды гидрокарбонатные, магниевые-кальциевые-натриевые, рН 6,7. Для минеральных вод месторождения характерно наличие повышенных содержаний SiO_2 , в среднем 38 мг/л.

Фадеевское месторождение минеральных вод расположено в Чугуевском районе Приморского края, в 10 км восточнее с. Булыга-Фадеево. Месторождение приурочено к активной части крупного субширотного разлома, проходящего по долине руч. Ключ Иванов. Водовмещающие породы представлены трещиноватыми вулканогенно-осадочными образованиями верхней толщи самаркинской свиты (J_3-K_1), состоящими преимущественно из песчаников и риолитов [1]. Воды месторождения являются характерным представителем приморского типа минеральных питьевых лечебно-столовых вод, для которых минерализация изменяется 0,2 до 0,5 г/л, а концентрации HCO_3^- не превышают 240—400 мг/л. По составу минеральные воды углекислые, железистые, кремнистые гидрокарбонатные кальциевые-натриево-магниевые.

Месторождение углекислых минеральных вод Нижние Лужки находится в Чугуевском районе Приморского края, в долине р. Павловка, крупного правого притока р. Усури. Месторождение приурочено к мощной зоне дробления, сопровождающей Яблонево-Ивановский разлом. Минеральные воды локализованы в верхней трещиноватой зоне верхнемеловых вулканогенно-осадочных пород приморской свиты, представленных преимущественно туфами и туфолавами риолитов. Общая минерализация вод составляет 1,0—2,0 г/л, содержание растворенной в воде углекислоты — 1,0—2,5 г/л. По химическому составу данные минеральные воды являются гидрокарбонатными, кальциевыми-натриевыми, железистыми, кремнистыми [2].

Месторождение минеральных вод Горноводное расположено на восточном склоне хребта Сихотэ-Алинь, в 60 км от пос. Ольга, в пределах Восточно-Сихотэ-Алинской гидрогеологической провинции. Месторождение минеральных вод приурочено к мощной зоне дробления пород, которая протягивается вдоль центральной части долины р. Солон-

цовая. Водовмещающие породы месторождения представлены вулканогенными породами приморской серии позднемелового возраста: туфобрекчиями, игнимбритами, туфолавами и туфами кислого состава. Минеральные воды месторождения относятся к трещинно-жильному типу и формируются в зоне активного водообмена при максимальной глубине циркуляции вод несколько сотен метров, что в значительной мере отличает данный объект от других проявлений минеральных вод Приморья [3]. Минеральные углекислые воды месторождения слабокислые (рН 6,0—6,6), с минерализацией от 2 до 3 г/л и содержанием свободного CO_2 до 3200 мг/л. По составу гидрокарбонатно-кальциевые, магниевые-кальциевые, натрий-кальциевые.

Методика решения задачи

Образцы керна из скважин были отобраны с интервалом 5—10 м, максимальная глубина отбора составляла 55 м. В образцах определены содержания основных породообразующих элементов и микроэлементов, в том числе РЗЭ. Основные катионы и микроэлементы были проанализированы с использованием плазменно-оптической эмиссионной спектрометрии (ICP-AES, Plasmaquant-110), также использовался классический химический и эмиссионный спектральный анализы. Для определения минерального состава и структуры пород применялась оптическая световая микроскопия (Amplival), электронный микроскоп (Jeol, JXA-8100) и сканирующий электронный микроскоп CARL ZEISS (модель 50XVP серии EVO). Содержание РЗЭ было определено в Аналитическом сертификационном испытательном центре ВИС (г. Москва) на приборах Optima-4300 (масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой) и Elan-6100 (атомно-эмиссионный спектрометр). Ошибка измерения составляет не более 5 % относительного стандартного отклонения (RSD).

Концентрации РЗЭ в воде определялись в ДВГИ ДВО РАН на масс-спектрометре Agilent 7500 с (аналитик Е.В. Еловский). Ошибка измерения всех РЗЭ не более 5 % RSD. Пробы для анализа на РЗЭ предварительно фильтровались на месте отбора через целлюлозный фильтр (0,45 мкм) и были подкислены азотной кислотой. Пробы для анализа на анионы после фильтрования без подкисления отбирались в полиэтиленовые бутылки.

Полученные результаты

Изучение концентраций и характера распределений РЗЭ в водовмещающих породах месторождений углекислых минеральных вод проводилось как для неизмененных, так и измененных пород зоны гипергенеза, которая выражена в виде интенсивного выветривания пород, мощностью от 20 до

Таблица 1
Содержание редкоземельных элементов в водовмещающих породах месторождений углекислых минеральных вод Приморья (г/т)

Номер п/п	Номер пробы	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	LREE	HREE	LREE, %	HREE, %	La _n /Yb _n	Ce/Ce*	Eu/Eu*
1	Л-1*	53,52	113,20	11,72	н.о.	7,17	0,89	6,52	0,82	4,43	0,90	2,58	0,41	2,88	0,46	205,50	186,50	19,00	90,75	9,25	1,36	0,98	0,61
2	Л-2*	73,80	163,10	17,05	н.о.	11,35	1,34	10,06	1,24	6,48	1,25	3,45	0,52	3,66	0,57	293,87	266,64	27,23	90,73	9,27	1,48	1,00	0,59
3	Л-3*	52,04	106,40	10,74	н.о.	6,14	0,83	5,44	0,69	3,77	0,75	2,08	0,32	2,13	0,32	191,65	176,15	15,50	91,91	8,09	1,79	0,98	0,67
4	Л-7	41,67	82,57	8,78	н.о.	4,92	0,70	4,18	0,51	2,69	0,52	1,44	0,22	1,62	0,22	150,04	138,64	11,40	92,40	7,60	1,89	0,99	0,73
5	Л-8	20,99	41,60	4,49	н.о.	2,65	0,56	2,29	0,32	1,91	0,42	1,29	0,20	1,45	0,21	78,38	70,29	8,09	89,68	10,32	1,06	0,94	1,07
6	Л-9	23,29	45,45	4,94	н.о.	3,06	0,60	2,63	0,37	2,06	0,44	1,27	0,21	1,45	0,23	86,00	77,34	8,66	89,93	10,07	1,18	0,93	0,99
7	Ф-2*	43,00	90,00	9,40	32,00	6,60	1,60	5,60	0,93	4,80	1,00	3,00	0,37	2,60	0,39	201,29	182,60	18,69	90,71	9,29	1,60	0,97	1,19
8	Ф-3	15,00	34,00	3,20	12,00	2,80	0,15	2,30	0,37	2,50	0,54	1,70	0,23	1,80	0,29	76,88	67,15	9,73	87,34	12,66	0,81	1,07	0,27
9	Ф-6*	13,00	32,00	3,30	11,00	2,90	0,19	2,00	0,41	2,40	0,36	1,70	0,29	1,90	0,29	71,74	62,39	9,35	86,97	13,03	0,66	1,06	0,35
10	Ф-10	20,00	49,00	6,40	29,00	8,70	2,30	8,90	1,40	8,30	1,70	5,00	0,67	4,20	0,69	146,26	115,40	30,86	78,90	21,10	0,46	0,94	1,18
11	НЛ-1*	36,31	68,19	7,63	28,02	5,22	0,43	4,98	0,71	4,33	0,85	2,45	0,40	2,54	0,40	162,45	145,79	16,66	89,74	10,26	1,39	0,89	0,38
12	НЛ-2*	42,82	87,94	10,06	37,19	6,90	0,48	6,03	0,82	4,59	0,92	2,67	0,44	2,74	0,41	203,99	185,39	18,60	90,88	9,12	1,52	0,92	0,34
13	НЛ-3*	53,18	100,30	11,65	43,80	7,97	0,54	7,48	1,02	5,86	1,20	3,75	0,57	3,89	0,58	241,79	217,44	24,35	89,93	10,07	1,33	0,88	0,31
14	НЛ-4	91,07	162,50	20,74	76,93	13,92	0,31	11,57	1,41	6,71	1,12	2,99	0,43	2,85	0,39	392,94	365,47	27,47	93,01	6,99	3,09	0,81	0,11
15	НЛ-5	149,50	337,90	40,51	156,40	29,70	0,89	23,80	2,69	12,45	2,06	5,77	0,80	5,20	0,76	768,44	714,90	53,54	93,03	6,97	2,79	0,94	0,15
16	НЛ-6	226,50	407,10	46,49	168,30	27,85	0,37	24,63	3,12	16,85	3,02	7,99	1,06	7,67	1,08	942,03	876,61	65,42	93,06	6,94	2,86	0,86	0,06
17	НЛ-7	138,40	233,60	29,67	105,20	17,16	0,23	13,90	1,52	6,70	1,12	2,80	0,41	2,56	0,38	553,65	524,26	29,40	94,69	5,31	5,24	0,79	0,07
18	Г-1*	30,40	48,48	4,08	21,97	4,41	1,37	4,21	0,67	3,11	0,77	2,30	0,41	2,24	0,30	124,72	110,71	14,01	88,77	11,23	1,31	0,91	1,44
19	Г-2*	31,70	50,28	4,17	22,56	4,26	1,34	3,79	0,57	2,47	0,61	1,80	0,32	1,73	0,23	125,82	114,30	11,52	90,85	9,15	1,77	0,91	1,51
20	Г-4*	33,13	53,47	4,37	23,73	4,40	1,35	4,01	0,58	2,49	0,60	1,77	0,31	1,71	0,23	132,15	120,45	11,70	91,15	8,85	1,88	0,92	1,46
21	Г-6*	28,45	45,91	3,83	20,65	4,10	1,24	3,64	0,56	2,61	0,63	1,97	0,37	2,04	0,27	116,27	104,18	12,09	89,60	10,40	1,35	0,92	1,46
22	Г-10*	28,35	45,83	3,84	20,80	4,01	1,21	3,55	0,54	2,41	0,60	1,78	0,34	1,75	0,23	115,24	104,04	11,20	90,28	9,72	1,57	0,92	1,45
23	Г-15	33,82	54,57	4,50	24,37	4,41	1,20	3,74	0,53	2,36	0,56	1,68	0,32	1,76	0,25	134,07	122,87	11,20	91,65	8,35	1,86	0,92	1,34

Примечание, 1—6 — месторождение Ласточка, песчаники; 7—11 — месторождение Фадеевское (7—8 — песчаники, 9—10 — гранит-порфиры); 11—17 — месторождение Нижние Лужки: рiolиты, туфы рiolитов; 18—23 — месторождение Горноводное: иллиты, туфолиты, туфолиты рiolитов; * — интенсивно измененные породы зоны гипертенза, н.о. — элемент не определяется, анализы выполнены на ИСП-МС спектрометре Agilent 7500 в ДВГИ ДВО РАН (аналитики М.Г. Блохин, Е. В. Еловский).

40 м. В этой зоне в процессе взаимодействия вода—порода—газ формируются минеральные воды. Для минерального состава пород зон гипергенеза характерно широкое развитие гидроксидов железа, вторичных гидрослюдов, глинистых минералов, а также карбонатов. По трещинам часто отмечается развитие вторичных агрегатов кальцита. Для состава пород зоны гипергенеза типично резкое преобладание окисного железа над закисным, что определяется широким развитием в них лимонита и гётита.

Водовмещающие структуры на рассматриваемых объектах представлены осадочными (преимущественно песчаниками — месторождения Ласточка и Фадеевское) и кислыми вулканическими породами (Нижние Лужки и Горноводное).

Содержание РЗЭ в неизменённых и изменённых водовмещающих породах и минеральных водах месторождений приведено в табл. 1. Концентрации РЗЭ в водовмещающих породах рассматриваемых месторождения минеральных вод колеблются в широких пределах, — от 71 до 942 г/т. При этом наиболее низкие содержания РЗЭ типичны для псаммитовых литокристаллокластических туфов риолитов месторождения Горноводное, а наиболее высокие концентрации установлены в туфах кислого состава месторождения Нижние Лужки. Для месторождений Ласточка и Фадеевское, где основная масса водовмещающих пород представлена осадочными породами, содержание РЗЭ от 78 до 293 г/т.

Всем неизменённым и изменённым водовмещающим породам месторождений минеральных вод присуще резкое преобладание доли легких РЗЭ в общем составе РЗЭ (от 79 до 93 %) (рис. 2). При этом в породах зоны гипергенеза соотношение между тяжёлыми и легкими РЗЭ практически не меняется и остается близким к неизменённым породам.

Поведение РЗЭ в зоне гипергенеза месторождений минеральных вод более детально рассмотрено на диаграмме соотношений усреднённых концентраций РЗЭ в системе зона гипергенеза — исходная порода (рис. 3). На приведенной диаграмме отчетливо видно, что для осадочных пород зоны гипергенеза месторождения Ласточка характерно существенное накопление всех РЗЭ, за исключением европия. Для пород зоны гипергенеза месторождения Горноводное, сформированного по вулканическим породам, типична противоположная тенденция, свидетельствующая о выносе большинства РЗЭ и частичном накоплении La. Анализ полученных графиков показывает, что для зон гипергенеза, сформированных по осадочным породам (месторождение Ласточка и Фадеевское), характерно накопление легких РЗЭ и постепенное обеднение тяжёлыми в ряду от Gd до Yb. Для зон гипергенеза месторождений минеральных вод, сформированных по вулканогенным породам кислого состава (Нижние Лужки и Горноводное), отмечается обед-

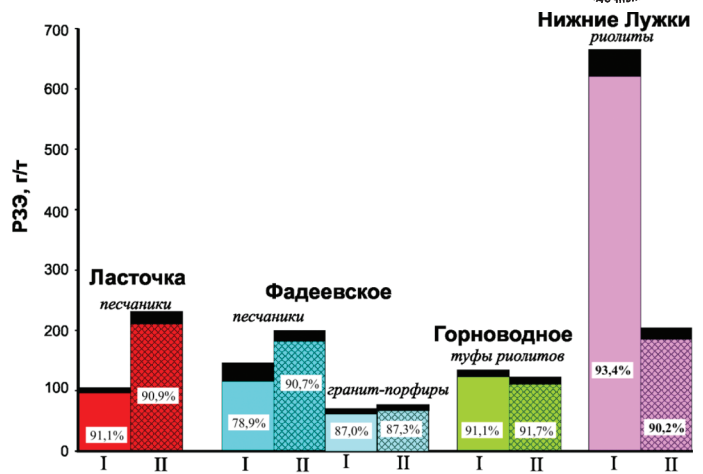


Рис. 2. Содержание редкоземельных элементов в водовмещающих неизменённых (I) и изменённых (II) породах месторождений минеральных вод Приморья; в процентах показана доля легких лантаноидов в общем составе РЗЭ породы

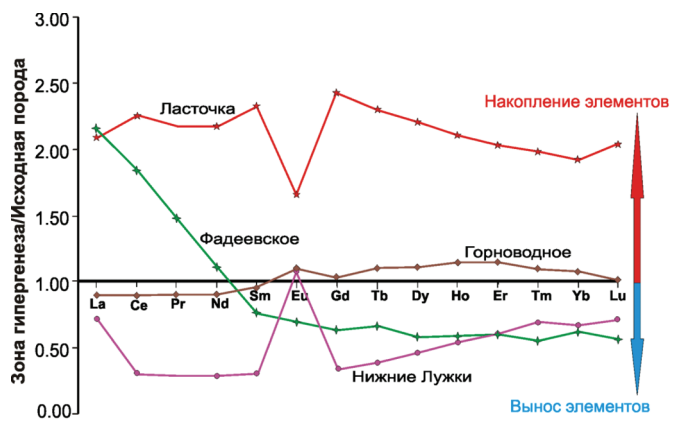


Рис. 3. Соотношение концентраций редкоземельных элементов в зонах гипергенеза к исходным породам месторождений минеральных вод Приморья

нение легкими РЗЭ и обогащение тяжёлыми, с постепенным увеличением соотношений элементов в ряду от Gd до Yb.

Изучение водовмещающих пород показало, что основными минеральными формами РЗЭ в водовмещающих породах месторождений Ласточка, Фадеевское и Горноводное являются фосфатные соединения, где основным минералом выступает цериевый монацит (рис. 4, 5). В составе водовмещающих пород Нижние Лужки выявлены достаточно крупные новообразованные агрегаты минералов фторкарбонатной группы, представленные паразитом — $\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La})_2[\text{CO}_3]_3\text{F}_2$ и бастнезитом — $\text{Ce}[\text{CO}_3](\text{OH}, \text{F})$ (рис. 6).

Распределение РЗЭ в водовмещающих породах рассматриваемых месторождений, нормализованных к северо-американскому сланцу, приведены на рис. 7. Полученные спектры показывают, что водовмещающие породы каждого месторождения имеют специфические характеристики, отражающиеся особенности фракционирования в них РЗЭ.

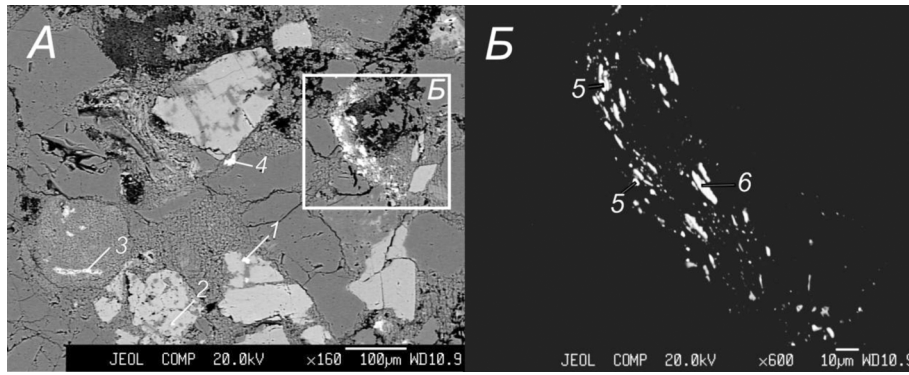


Рис. 4. Форма выделений цериевого монацита в изменённых породах месторождения минеральных вод Ласточка: 1 — пирит; 2 — циркон; 3 — сфен; 4 — рутил; 5 — монацит; 6 — сфалерит; изображение в отраженных электронах, микроанализатор JXA8100, ДВГИ ДВО РАН

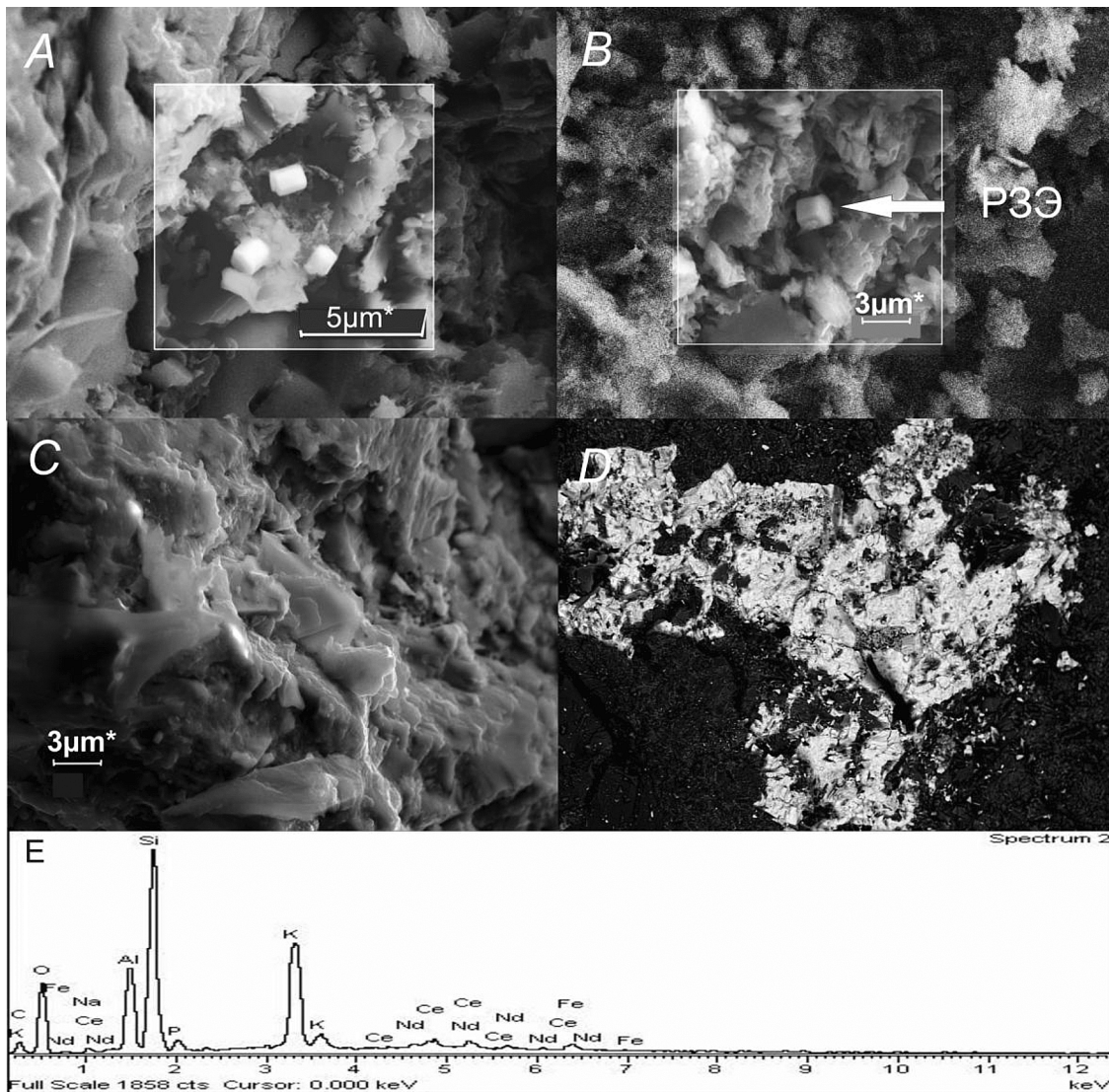


Рис. 5. Форма выделений цериевого монацита в изменённых породах месторождения минеральных вод Фадеевское: *A* — общий вид породы во вторичных электронах; *B* — выделения монацита; *C* — вид образца во вторичных электронах; *D* — общий вид породы в отраженных электронах; *E* — спектр P3Э к фрагменту *B*, фотография получена на сканирующем электронном микроскопе CARL ZEISS, 50XVP, серии EVO

Неизменённым песчаникам месторождения Ласточка свойственен пологий, сглаженный, слабо дифференцированный профиль распределения РЗЭ, с обогащением легких РЗЭ и деплетированием тяжёлых. На спектре отчетливо выделяется отрицательная европиевая аномалия ($Eu/Eu^* 0,86$).

Для неизменных песчаников месторождения Фадеевское типичен слабо дифференцированный профиль распределения РЗЭ, с обеднением легкими и обогащением тяжёлыми РЗЭ ($La/Yb_n 0,46$). Спектр распределения РЗЭ характеризуется наличием слабой положительной европиевой аномалии ($Eu/Eu^* 1,18$). Для песчаников зоны гипергенеза месторождения типично обогащение пород легкими РЗЭ и обеднение тяжёлыми РЗЭ по сравнению с северо-американским сланцем ($La/Yb_n 1,60$).

Водовмещающим вулканогенным породам месторождения Нижние Лужки присущ дифференцированный спектр распределений РЗЭ, с ярко выраженным обогащением легкими РЗЭ и обеднением тяжёлыми ($La/Yb_n 3,21$). Характерная черта профиля распределения РЗЭ — ярко проявленная европиевая аномалия ($Eu/Eu^* 0,10$). Профиль распределения РЗЭ пород зоны гипергенеза во многом схож с профилем неизменённых водовмещающих вулканитов, однако он более пологий и менее дифференцированный ($La/Yb_n 1,40$).

В породах месторождения Горноводное, представленных туфолавами кислого состава, не отмечено существенных различий в профилях распределения РЗЭ в изменённых и неизменённых водовмещающих породах. Эти профили слабо диффе-

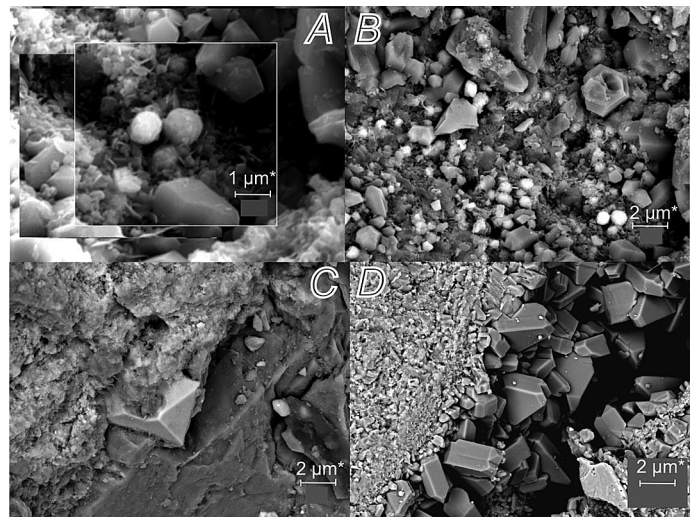


Рис. 6. Основные минералы редкоземельных элементов в изменённых породах месторождения минеральных вод Нижние Лужки: А, В — выделения фосфатов; С, D — выделения карбонатов (С — бастнезит $(Ce, La, Y)CO_3F$; D — паразит $Ca(Ce, La)_2(CO_3)_3F_2$), сканирующий электронный микроскоп CARL ZEISS, 50XVP, серия EVO

ренцированы ($La/Yb_n 1,55—1,86$) и имеют положительную аномалию европия ($Eu/Eu^* 1,34—1,46$).

Полученные результаты показывают, что в большинстве рассмотренных месторождений минеральных вод отчетливо проявлено совпадение профилей распределения РЗЭ в неизменённых и изменённых породах, слагающих зону гипергенеза.

Полученные в процессе исследований данные о содержании РЗЭ в изученных минеральных водах Приморья приведены в табл. 2. Содержания РЗЭ в

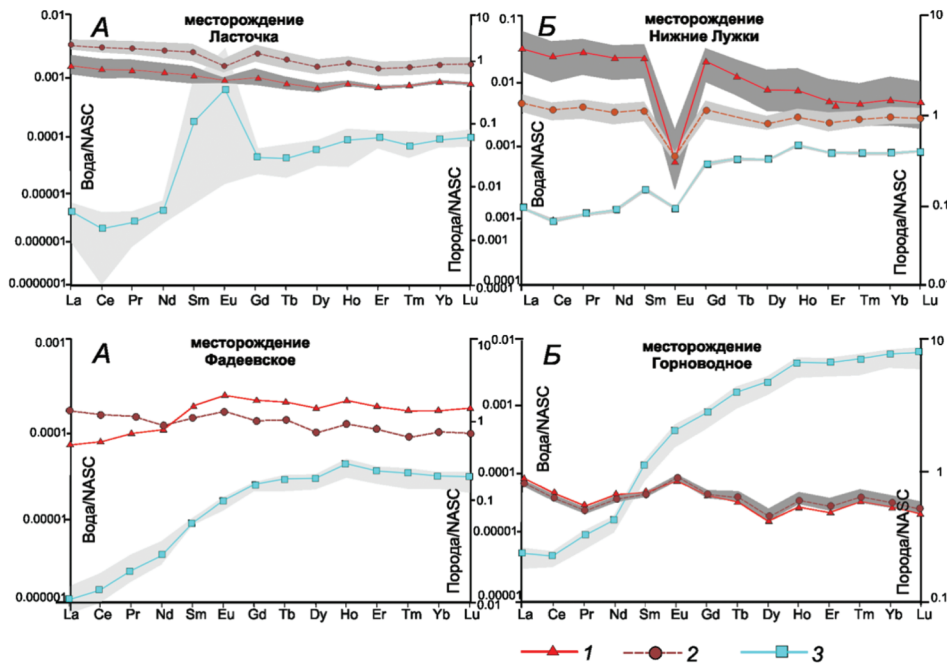


Рис. 7. Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в водовмещающих породах и минеральных водах месторождений Приморья, локализованных в осадочных (А) и вулканогенных (Б) породах: 1 — неизменённые породы; 2 — породы зоны гипергенеза; 3 — высокоминерализованные углекислые воды, серым показано поле изменений концентраций редкоземельных элементов в водах и породах

Содержание редкоземельных элементов в подземных углекислых минеральных водах месторождений Приморья (мкг/л)

Номера проб	Месторождение Ласточка					Месторождение Фадеевское				
	Л-2005	Л-2007	Л-2008	Л-2009	Среднее	Ф-1	Ф-2007	Ф-2009-2	Ф-2009-2	Среднее
Состав вод	Mg-Ca-Na-HCO ₃					Ca-Mg-HCO ₃				
La	0,1310	0,1700	0,0400	0,1385	0,1242	0,1242	0,0442	0,0275	0,0350	0,0245
Ce	0,1839	0,2700	0,0100	0,1345	0,1496	0,1496	0,1351	0,0745	0,0920	0,0708
Pr	0,0241	0,0300	0,0020	0,0214	0,0204	0,0204	0,0225	0,0130	0,0147	0,0124
Nd	0,1493	0,1900	0,0900	0,1192	0,1352	0,1352	0,1262	0,0785	0,0827	0,0760
Sm	0,0700	0,9000	0,0310	0,0667	0,6280	0,6280	0,0368	0,0320	0,0321	0,0319
Eu	0,0317	0,9600	0,1600	0,0127	0,4361	0,4361	0,0093	0,0124	0,0120	0,0124
Gd	0,1537	0,1300	0,0700	0,1957	0,1508	0,1508	0,0626	0,0753	0,0718	0,0756
Tb	0,0226	0,0200	0,0000	0,0371	0,0237	0,0237	0,0102	0,0145	0,0141	0,0145
Dy	0,1849	0,2000	0,1300	0,2958	0,2236	0,2236	0,0718	0,0995	0,0939	0,1001
Ho	0,0497	0,0500	0,0130	0,0800	0,0549	0,0549	0,0162	0,0242	0,0230	0,0243
Er	0,1525	0,1800	0,1800	0,2521	0,2039	0,2039	0,0478	0,0690	0,0659	0,0694
Tm	0,0203	0,0200	0,0010	0,0359	0,0226	0,0226	0,0063	0,0098	0,0094	0,0099
Yb	0,1359	0,1300	0,1600	0,2156	0,1714	0,1714	0,0392	0,0560	0,0536	0,0562
Lu	0,0210	0,0300	0,0200	0,0378	0,0292	0,0292	0,0056	0,0086	0,0083	0,0088
ΣREE	1,3308	6,2800	0,9060	1,6428	2,3734	2,3734	0,6337	0,5948	0,6084	0,5868
LREE	0,5900	0,5200	0,3330	0,4929	1,4934	1,4934	0,3742	0,2379	0,2684	0,2279
HREE	0,7407	0,7600	0,5730	1,1500	0,8800	0,8800	0,2596	0,3569	0,3400	0,3588
LR, %	44,34	37,90	36,75	30,00	62,92	62,92	59,04	40,00	44,12	38,85
HR, %	55,66	62,10	63,25	70,00	37,08	37,08	40,96	60,00	55,88	61,15
La _n /Yb _n	0,09	0,13	0,02	0,06	0,07	0,07	0,11	0,05	0,06	0,04
Eu/Eu*	1,26	6,12	14,11	0,43	5,22	5,22	0,84	1,03	1,03	1,02
Ce/Ce*	0,70	0,81	0,18	0,52	0,63	0,63	0,88	0,81	0,86	0,83
	Месторождение Нижние Лужки					Месторождение Горноводное				
Номера проб	НЛ-2008	НЛ-6а	НЛ-6б	НЛ-2010	Среднее	Г-1а	Г-2009-1	Г-2009-2	Г-2	Среднее
Состав вод	Ca-Na-HCO ₃					Mg-Ca-HCO ₃				
La	4,050	3,9875	3,9540	3,3008	3,9972	0,2170	0,2361	0,2360	0,1486	0,2094
Ce	6,860	6,5950	6,5560	5,6110	6,6703	0,4609	0,4858	0,4966	0,3512	0,4486
Pr	0,870	0,8558	0,8500	0,6963	0,8586	0,0799	0,0828	0,0852	0,0556	0,0759
Nd	3,820	3,9532	3,9132	3,3493	3,8954	0,4861	0,4949	0,5006	0,3463	0,4570
Sm	1,130	1,0703	1,0560	0,8519	1,0854	0,2967	0,3054	0,3036	0,1904	0,2740
Eu	0,150	0,1507	0,1492	0,1244	0,1500	0,1327	0,1445	0,1427	0,0867	0,1267
Gd	1,840	1,8170	1,8000	1,4573	1,8190	0,8922	0,8814	0,8916	0,5641	0,8073
Tb	0,320	0,3270	0,3244	0,2447	0,3238	0,2246	0,2410	0,2359	0,1470	0,2121
Dy	2,150	2,1733	2,1473	1,7249	2,1568	1,9140	2,0500	2,0100	1,3628	1,8342
Ho	0,530	0,5108	0,5012	0,3775	0,5140	0,5477	0,5372	0,5404	0,3506	0,4940
Er	1,480	1,5130	1,4915	1,1473	1,4948	1,7510	1,8440	1,8100	1,2284	1,6584
Tm	0,220	0,2132	0,2110	0,1513	0,2147	0,2965	0,2913	0,2917	0,1852	0,2662
Yb	1,360	1,3154	1,2936	0,9952	1,3230	2,0330	1,9960	1,9830	1,3622	1,8436
Lu	0,220	0,2165	0,2137	0,1490	0,2167	0,3318	0,3263	0,3253	0,2050	0,2971
ΣREE	25,000	24,6984	24,4609	20,1808	24,7198	9,6641	9,9167	9,8526	6,5841	9,0044
LREE	16,880	16,6123	16,4784	13,9337	16,6569	1,6733	1,7495	1,7647	1,1787	1,5916
HREE	8,120	8,0861	7,9825	6,2471	8,0629	7,9908	8,1672	8,0879	5,4054	7,4128
LR, %	67,52	67,26	67,37	69,04	67,38	17,31	17,64	17,91	17,90	17,68
HR, %	32,48	32,74	32,63	30,96	32,62	82,69	82,36	82,09	82,10	82,32
La _n /Yb _n	0,29	0,29	0,30	0,32	0,29	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Eu/Eu*	0,45	0,47	0,47	0,48	0,46	0,99	1,08	1,06	1,02	1,04
Ce/Ce*	0,79	0,78	0,78	0,80	0,78	0,75	0,75	0,75	0,82	0,76

Примечание. Определение содержания элементов в водных пробах выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на ИСП-МС спектрометре Agilent 7500 в ДВГИ ДВО РАН (аналитики М.Г. Блохин, Е.В. Еловский)

углекислых гидрокарбонатных водах рассматриваемых месторождений колеблется от 0,60 до 25 мкг/л. Наиболее низкие содержания РЗЭ характерны для минеральных вод месторождения Фадеевское, а наиболее высокие — для месторождения Нижние Лужки (рис. 8). Уровень концентрации РЗЭ в минеральных водах значительно выше в месторождениях, локализованных в вулканогенных толщах, чем в осадочных комплексах. Особенностью минеральных вод является их обогащение тяжелыми РЗЭ и деплетирование легкими. Доля тяжелых РЗЭ от 32 до 82 %. Наиболее обогащены тяжелыми РЗЭ минеральные воды месторождения Горноводное, наименее — Нижние Лужки.

Профили распределений РЗЭ для минеральных вод различных месторождений, нормализованных к северо-американскому сланцу, имеют относительно сглаженный пологий вид, с подъёмом кривой в область тяжелых РЗЭ, и характеризуют ярко выраженное фракционирование легких и тяжелых РЗЭ (рис. 7). При этом для минеральных вод каждого месторождения отмечаются особенности распределения РЗЭ, указывающие на определённые черты накопления РЗЭ в водной среде при формировании минеральных вод. Так, для минеральных вод месторождения Ласточка характерно наличие ярко проявленной положительной аномалии европия. Природа данной аномалии в минеральных водах во многом неясна, однако предполагается, что её возникновение, вероятней всего, определяется интенсивным растворением альбита в процессе взаимодействия вода—порода и переходом европия в водную фазу [2, 3].

Поведение растворенных форм РЗЭ в гидрокарбонатных средах оценивались по спектрам распределений концентраций РЗЭ, нормированных к водовмещающим породам зон гипергенеза рассматриваемых месторождений (рис. 9). Установлено, что в углекислых минеральных водах подвижность и устойчивость растворимых карбонатных комплексных соединений РЗЭ постепенно растёт от легких к тяжелым, что отражает общую закономерность усиления ионной поляризации трехзарядных ионов РЗЭ при росте их атомного номера. Это свидетельствует о том, что в процессе взаимодействия вода—порода легкие РЗЭ в значительной мере остаются в составе породы и входят в новообразованные минеральные фазы, тогда как тяжёлые РЗЭ поступают в растворенной форме в водные растворы. Выявленная закономерность в определённой мере соответствует литературным данным по исследованию распределений РЗЭ в растворённой форме в природных кислых водах вулканических областей [11—13], в том числе и термальных вод Курильских о-вов [9, 10].

Следует также отметить, что уровень миграционных способностей РЗЭ в определённой мере за-

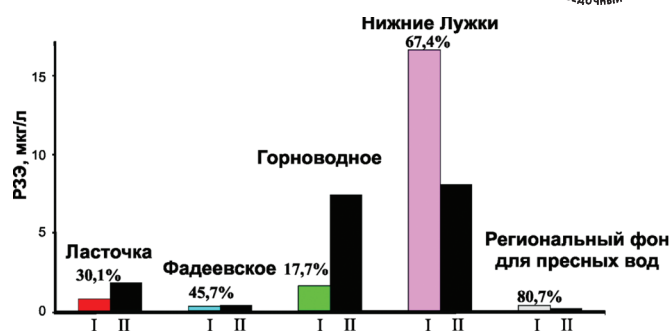


Рис. 8. Содержание легких (I) и тяжелых (II) редкоземельных элементов в углекислых минеральных водах Приморья, в процентах показана доля легких РЗЭ в воде

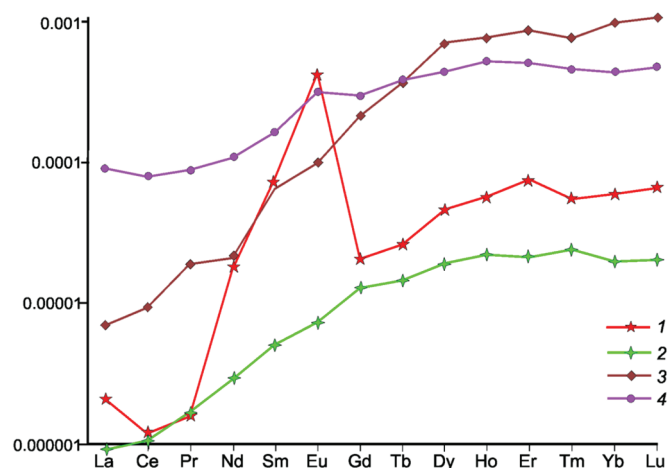


Рис. 9. Спектры распределения коэффициентов концентрации редкоземельных элементов в углекислых минеральных водах месторождений Приморья, нормированных к изменённым водовмещающим породам зоны гипергенеза: 1 — Ласточка; 2 — Фадеевское; 3 — Нижние Лужки; 4 — Горноводное

висит и от состава пород. Приведенные на рис. 9 спектры распределений РЗЭ показывают, что степень миграционных свойств РЗЭ в водной среде зоны гипергенеза значительно выше для минеральных вод, сформированных в водовмещающих вулканогенных породах, чем в осадочных комплексах.

Основные факторы, контролирующие поведение РЗЭ в углекислых водах детально рассмотрены в работе О.В. Чудаева [10]. Установлено, что большую роль в миграции РЗЭ в минеральных водах месторождений Приморья играют комплексы с HCO_3^- , о чем свидетельствует выявленная им положительная корреляция гидрокарбонат-иона с РЗЭ. При этом установлено, что положительная корреляция с РЗЭ характерна как для легких, так и тяжелых РЗЭ. Предполагается, что миграция РЗЭ в углекислых водах осуществляется преимущественно в виде комплекса с гидрокарбонат-ионом и в адсорбированной форме, на тонких коллоидах гидроксидов железа [10]. Однако в эту общую картину зависимости концентраций РЗЭ от гидрокарбо-

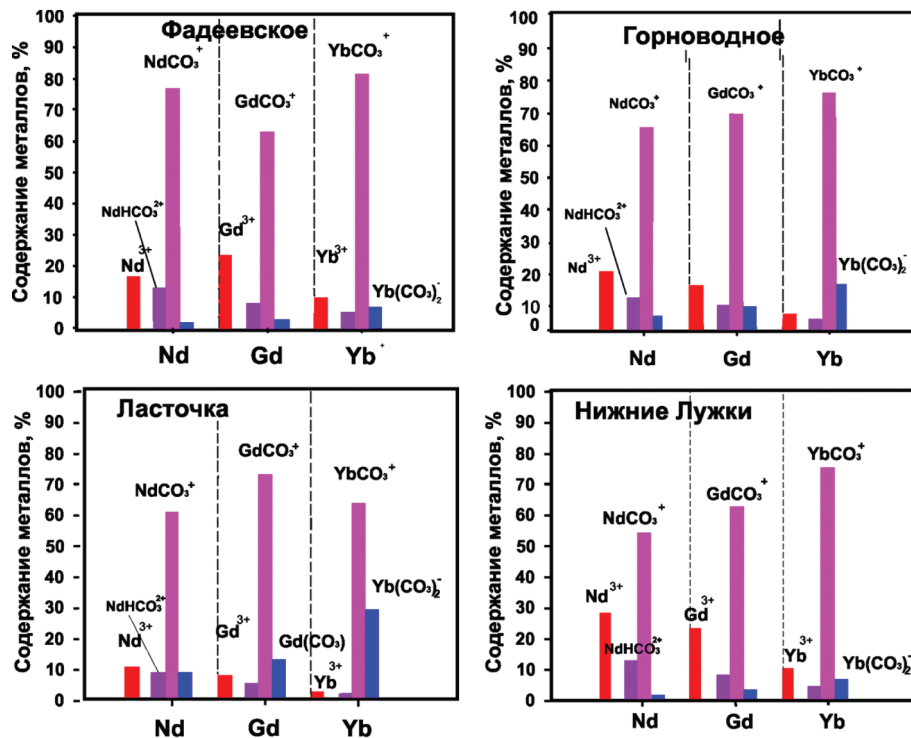


Рис. 10. Формы нахождения редкоземельных элементов в углекислых минеральных водах месторождений Приморья

нат-иона явно не вписываются полученные автором новые данные об аномально высоких концентрациях РЗЭ в минеральных водах месторождения Нижние Лужки.

Форма миграции РЗЭ в водах была определена с помощью метода, описанного в общих чертах в [1–3]. Важно отметить, что данный подход не требует ввода концентраций РЗЭ, потому что комплексообразование рассеянных элементов в природных водах происходит в соответствии с комплексообразованием основных металлов, т. е. контролируется константой стабильности лигандов и металлов. Свободные неорганические концентрации лигандов, используемых при моделировании форм миграции (например, $[\text{CO}_3^{2-}]\text{F}$, $[\text{SO}_4^{2-}]\text{F}$), были вычислены из основного состава раствора воды с использованием компьютерной программы PHREEQE [11]. Полученные данные показывают, что РЗЭ в минеральных водах Приморья, встречаются в основном в форме карбонатных комплексов (рис. 10).

Выводы

1. Уровень и характер накопления РЗЭ в углекислых минеральных водах месторождений определяется особенностями геологического и гидрогеологического строения водовмещающих толщ,

минерализацией воды и содержанием гидрокарбонат-иона, а также степень интенсивности водообмена. При этом минеральные воды каждого месторождения приобретают специфические черты, отражающие особенности распределения в них РЗЭ.

2. Для большинства рассмотренных месторождений минеральных вод отчетливо наблюдается совпадение профилей распределения РЗЭ в неизменённых породах и изменённых водовмещающих породах. Для месторождений минеральных вод, локализованных в осадочных породах, характерно относительное накопление РЗЭ, а в вулканогенных породах — обеднение РЗЭ.

3. Формирование углекислых минеральных вод сопровождается миграцией РЗЭ из вмещающих пород, которая увеличивается от легких к тяжелым. Предполагается, что в процессе взаимодействия вода—порода легкие РЗЭ в значительной мере остаются в составе породы и входят в новообразованные карбонатные минеральные фазы, тогда как тяжелые поступают в водные растворы. Следовательно, поведение растворенных форм РЗЭ в водных средах при образовании углекислых гидрокарбонатных минеральных вод определяется ведущей ролью гидрокарбонат-иона в обогащении вод тяжелыми РЗЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 12-05-31326.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вах Е.А., Харитоновна 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., Харитоновна 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., Харитоновна Н.А. Содержание РЗЭ в минеральных водах и водовмещающих породах Фадеевского месторождения (Приморский край) // Вестник ДВО РАН. 2010. № 1. С. 114—119.
4. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. М.: Недра, 1973. 295 с.
5. Харитоновна Н.А., Челноков Г.А., Вах Е.А. Геохимия углекислых минеральных вод месторождения Нижние Лужки (Приморский край) // Тихоокеанская геология. 2011. Т. 30. № 1. С. 108—118.
6. Харитоновна Н.А., Челноков Г.А., Вах Е.А. Геохимия Фадеевского месторождения минеральных вод // Тихоокеан. геология. 2010. Т. 29. № 1. С. 83—97.
7. Челноков А.Н. Подземные минеральные воды Приморского края. Распространение и особенности формирования. Дис... канд. геол.-мин. наук. Иркутск, 1997. 165 с.
8. Челнокова Г.А., Харитоновна Н.А. Углекислые минеральные воды юга Дальнего Востока России // Монография. Владивосток: Дальнаука, 2008. 165 с.
9. Чудаев О.В., Чудаева В.А., Челноков А.Н. Химический состав минеральных вод Приморья // Геодинамика и металлогения. Владивосток: Дальнаука, 1999. С. 179—189.
10. Чудаев О.В., Чудаева В.А. Микроэлементы и элементы редкоземельной группы в минеральных водах Приморья // Геология и горное дело в Приморье в прошлом, настоящем и будущем. Владивосток: Дальнаука, 2000. С. 93—96.
11. Johannesson K., Stetchenbach K., Hodge V. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. P. 3605—3618.
12. 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 // Proceedings of the 12th international symposium on WRI-12. Bullen & Wang (eds) Taylor & Francis Group, London, 2007. P. 969—972.
13. Moller P., Dulski P. Rare earth elements and uttrium in mineral and geothermal waters. // Proceeding on conference Geochemistry of the Earth's Surface. Balkema. 1999. P. 527—530.
14. Shand P., Edmunds W.M. et al. High pCO₂ cold springs of the Primorye region, Eastern Russia // 8th International symposium of Water -Rock interaction: Abstracts. Vladivostok, 1995. P. 393—396.
15. 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, 2004. P. 161—186.

¹Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
 (690022; г. Владивосток, пр. 100 лет Владивостоку 159;
 e-mail: Adasea@mail.ru)

²Дальневосточный федеральный университет,
 (690091, г. Владивосток, ул. Суханова, 8;
 e-mail: tchenat@mail.ru, vakh@fegi.ru)

Рецензент — А.Б. Лисёнков