

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ. ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-17-00415).

Исследована распространенность редкоземельных элементов в поверхностных водах Амурской области. Установлены уровни содержаний РЗЭ в природных водотоках с разной антропогенной нагрузкой и изучены их корреляционные связи с основными ионами, а также алюминием, железом и марганцем. Показано, что при взаимодействии природных вод с водовмещающими породами происходит фракционирование РЗЭ в ряду от легких к тяжелым, что приводит к накоплению гадолиния и тербия. Расчет основных форм миграции РЗЭ показал, что основной неорганической формой миграции растворенных РЗЭ в поверхностных водах региона являются РЗЭ³⁺.

Ключевые слова: редкоземельные элементы; формы миграции; состав поверхностных вод.

Введение. Вот уже более четверти века геохимия и распространенность редкоземельных элементов (РЗЭ) в поверхностных природных водах являются объектом детального исследования [1], поскольку РЗЭ могут быть использованы в качестве трассеров геохимических процессов, протекающих при взаимодействии природных вод с водовмещающими породами [2]. Возможность использования РЗЭ в качестве маркеров определяется тремя их главными качествами, а именно: абсолютными концентрациями, способностью к фракционированию и аномальным поведением отдельных РЗЭ.

Общеизвестно, что РЗЭ представляют собой группу элементов, которые обладают сходными химическими свойствами, однако их концентрации в геологических объектах различны. В свободном состоянии РЗЭ являются типичными металлами, которые, как правило, трехвалентны (+3), хотя церий, празеодим, тербий могут изменять валентность до +4, а неодим, самарий, европий, туллий, иттербий – до +2. В гипергенных условиях только церий может окисляться до четырехвалентного состояния, всем же остальным РЗЭ присуща валентность +3. Своеобразие РЗЭ состоит в том, что близость химических свойств определяет, на первый взгляд, совершенно одинаковое поведение их в природных процессах [3]. С одной стороны, слабое изменение составов РЗЭ позволяет им сохранять содержание РЗЭ источников исходного вещества, с другой стороны, отличия в химических свойствах РЗЭ постепенно возрастают вместе с ростом заряда ядра [4]. Максимальные различия проявляются у лантана и лютеция, поэтому часто в геологических процессах происходит заметное разделение (фракционирование) легких и тяжелых РЗЭ. Поскольку в ряду РЗЭ два элемента – церий и европий, могут менять свои степени окисления и отделяться от других РЗЭ в зависимости от обстановки (в окислительных или восстановительных условиях) [5], то часто данные о распространенности и поведении РЗЭ на объекте используют для реконструкции окислительно-восстановительных условий среды [6].

В настоящее время опубликовано достаточно много работ, касающихся геохимии и распределения РЗЭ в природных водах по всему земному шару [7]. Исследование речного переноса РЗЭ [8, 9] позволило

установить, что взвешенная форма преобладает во время водной миграции РЗЭ, а также выявило существенные различия в накоплении РЗЭ в различных реках Земли и показало, что содержание РЗЭ во взвеси отдельных рек весьма значительно различается и находится в зависимости от ряда факторов (величины рН, присутствие коллоидных частиц и др.).

В последние годы была проведена большая работа по изучению распространенности и фракционирования РЗЭ в природных водах Дальнего Востока [10], однако все они были выполнены на объектах, расположенных в южной части территории – в Приморском крае [11]. Данных о содержании и поведении РЗЭ в природных поверхностных водах Амурской области практически нет.

Основной целью данной работы являлось исследование распространенности РЗЭ в поверхностных водах Амурской области, выяснение возможности использования РЗЭ для геохимической типизации этих вод, а также их применения при определении областей их питания. Кроме того, в работе приводятся сведения по микроэлементному составу поверхностных вод Амурской области, полученные за последние три года с применением современных аналитических методов.

Объект и методы исследования. В основу работы положены результаты детальных гидрохимических исследований поверхностных водотоков бассейнов трех рек – Амура, Лены и Уды. Всего было изучено более 15 водотоков (рис. 1), период опробования составлял 3 года (2011–2013 гг.). Для исключения процессов разубоживания поверхностных вод атмосферными водами отбор проб производился в наиболее засушливый сезон. Полевое исследование включало в себя описание источника, отбор проб воды на различные виды анализа. Географические координаты определялись GPS-приемником, измерения проводились в системе WGS-84. При проведении полевых исследований и отборе проб нестабильные параметры измерялись непосредственно на месте отбора воды. Проводился сокращенный полевой анализ воды, включающий определения рН, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, CO_3^{2-} , H_2SiO_3 , NH_4^+ , NO_2^- , окисляемости, сухого остатка и физических свойств (температуры, цвета, запаха). Для определения рН, растворенного

кислорода, электропроводности, карбонат-иона и окислительно-восстановительного потенциала ис-

пользовались переносные тест-комплекты (фирмы HANNA).



Рис. 1. Схема района исследования поверхностных вод Амурской области. Жирными точками отмечены места отбора проб

Пробы для анализа катионов и сульфатов отфильтровывались через целлюлозный фильтр (0,45 мкм) на месте отбора для удаления взвеси и были подкислены азотной кислотой. Пробы для анализа анионов также фильтровались и собирались в полиэтиленовые пузырьки (без подкисления).

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 микро- и рассеянные элементы (70 элементов) анализировались с использованием плазменно-оптической эмиссионной спектрометрии (ICP-AES, Plasmaquant-110) и индуктивной плазменной масс-спектрометрии (ICP-MS, Agilent 7500с) в аналитическом центре ЦКП (ПЦЛЭИА) ДВГИ ДВО РАН. Анализ выполнен согласно нормативным документа [12, 13]. Контроль стабильности результатов измерения осуществлялся согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 [14]. Точность определения РЗЭ составляла не менее 5% RSD.

Для расчета неорганических форм миграции РЗЭ был использован подход, детально описанный в работе Джоханессона с соавторами [15]. Важно отметить, что предложенный подход не требует специального

ввода концентраций РЗЭ, поскольку комплексообразование РЗЭ в природных водах происходит точно так же, как комплексообразование у металлов с соответствующими константами устойчивости [16]. Свободные неорганические концентрации лигандов, используемых при моделировании форм миграции (например, $[CO_3^{2-}]$, $[SO_4^{2-}]$), были вычислены из основного состава раствора воды с использованием компьютерной программы PHREEQE [17].

Для проверки правильности полученных результатов применялся программный комплекс Селектор-Windows [18], в котором использовалась база термодинамических данных SUPCRT 2007, содержащая термодинамические параметры для всех РЗЭ. Для удобства сопоставления наших данных с уже опубликованными [19] и упрощения подачи результатов моделирования, для характеристики легких РЗЭ был использован лантан, средних РЗЭ – гадолиний и тяжелых РЗЭ – иттербий.

Результаты исследования. По анионному составу почти все исследованные водотоки гидрокарбонатные, а по катионному – смешанные (рис. 2). Наблюдается отчетливое смещение катионного состава поверхностных вод региона в сторону кальциево-

магниевой составляющей, в то время как атмосферные осадки преимущественно натриево-калиевые. По кислотно-щелочным условиям водотоки около нейтральные, рН раствора варьирует незначительно и

составляет 6,15–6,75. Минерализация изученных рек, за исключением рр. Хайкта (минерализация 434 мг/л) и Талдан (минерализация 274 мг/л), низкая и не превышает 144,7 мг/л (табл. 1).

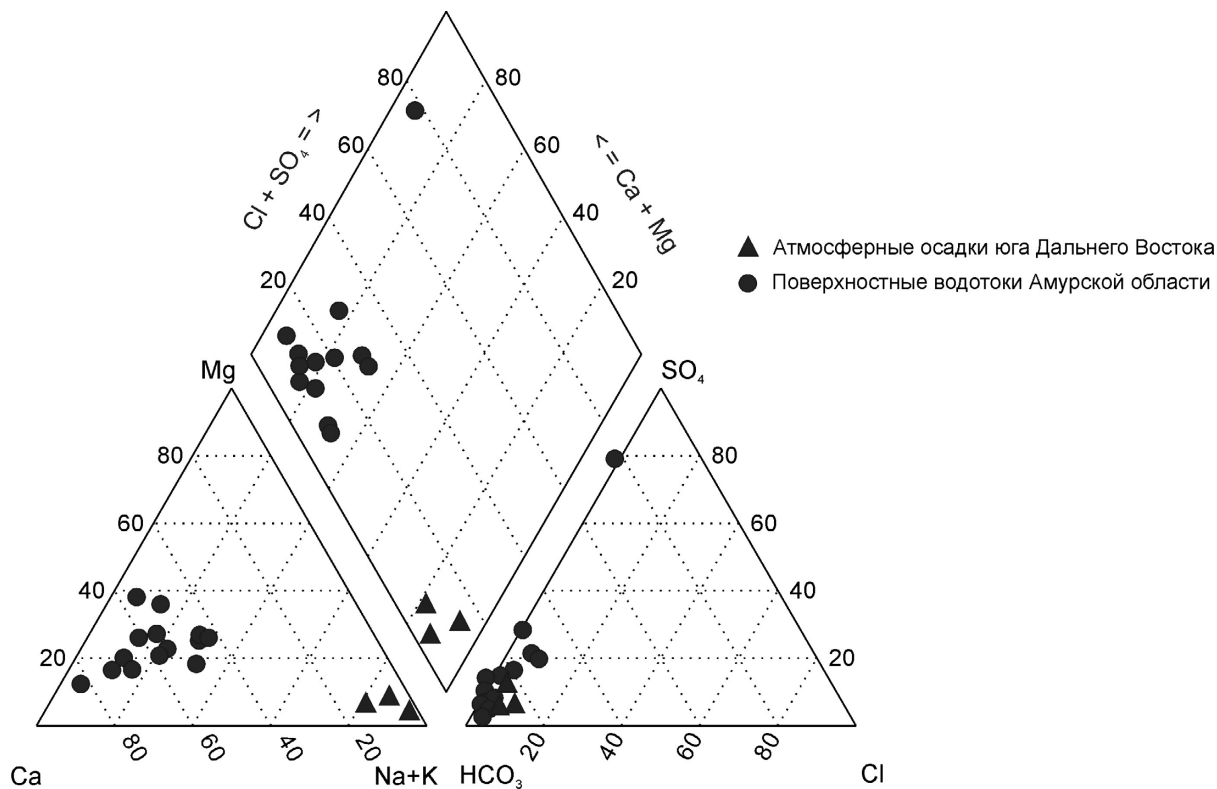


Рис. 2. Соотношение основных ионов в атмосферных осадках и поверхностных водах Амурской области

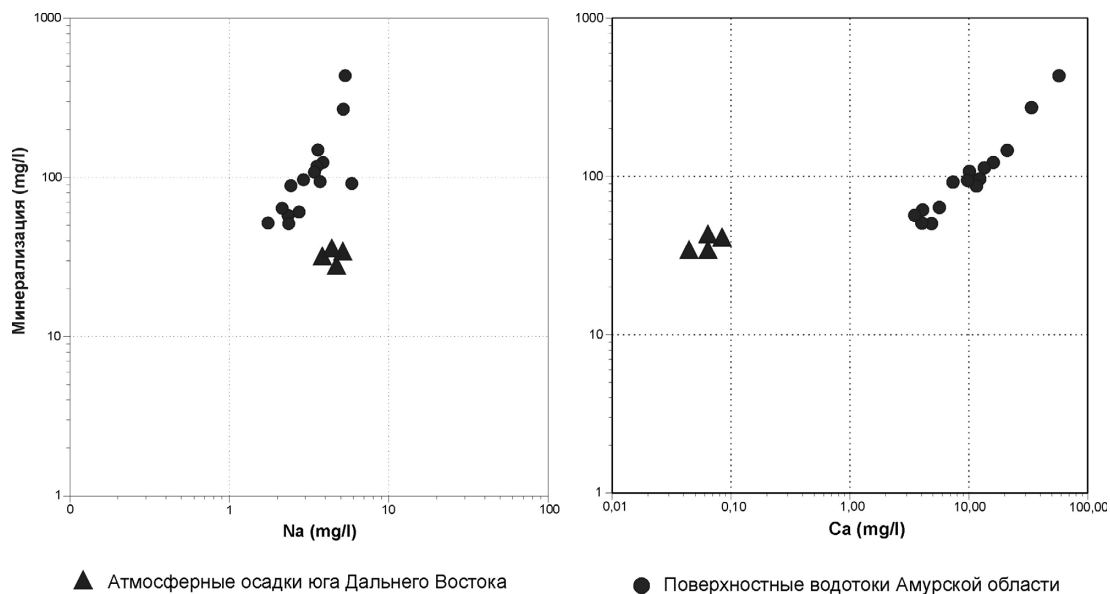


Рис. 3. Зависимость минерализации атмосферных осадков и поверхностных вод Амурской области от содержания в водах катионов натрия и кальция

С увеличением минерализации катионный состав вод не меняется. Содержание сульфат-иона в исследованных водотоках различно, в водах с малой антропогенной нагрузкой концентрации SO_4^{2-} не превышают 8,8 мг/л. В трех водотоках с высокой антропогенной составляющей – в рр. Хайкта и Талдан, а также в

руч. Колбачий – отмечены повышенные содержания сульфат-иона: 172; 17,8 и 13,2 мг/л соответственно. Столь высокое содержание сульфат-иона вызвано активным окислением сульфидных руд, которые непосредственно находятся в контакте с атмосферой, на участках техногенно-нарушенного ландшафта.

Химический состав поверхностных вод Амурской области

Название реки	pH	Минерализация, мг/л	Катионы, мг/л							Анионы, мг/л										
			Li	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻						
Хайкта	6,15	434,00	0	5,5	3,3	1,2	59,8	5,7	0,006	0,7	0,03	89,6	172,3	58						
Руч. Колбачи	6,15	95,07	0,002	3	0,2	1,4	12,6	2	0	0,8	0	117,1	13,2	42,1						
Б. Мадалан	6,20	144,70	0,004	3,7	0,2	1,3	21,8	3,2	0,05	0,9	0	3,3	8,8	84,1						
Ольдой	6,22	114,60	0,004	3,6	0,2	2,1	13,8	3,1	0	1	0	23,8	4,1	66,4						
Невер	6,24	122,90	0,004	3,9	0,1	0,8	15,8	4,3	0	0,8	0	12,1	7,1	71,8						
Керак	6,05	87,90	0,006	2,5	0,1	0,8	11,9	2,3	0,03	0,1	0	2,6	5,3	47,3						
Талдан	6,20	274,00	0,006	5,3	0,3	1,5	35,5	15,5	0,1	2,4	0,1	41,6	17,8	174,1						
Ольга	6,10	107,10	0,003	3,5	0,1	1	10,9	4,86	0,06	0,7	0	2,2	4,5	60,3						
Амур	6,15	93,11	0,005	3,8	0,1	0,7	9,9	2,9	0,1	0,9	0	3,3	6	44,8						
Урка	6,53	56,48	0	2,4	0,2	0,9	3,6	1,3	0,07	0,9	0	8,1	3,2	13,6						
Зея	6,75	63,80	0	2,2	0,1	1,3	5,8	1,5	0,1	0,9	0	2,9	4,1	24,3						
Томь	6,35	60,55	0,002	2,8	0,1	1,1	4,1	1,4	0,08	0,8	0,02	1,8	1,2	27,08						
Завятая	6,51	90,50	0,005	6	0,1	1,6	7,5	2,8	0,09	1,5	0	2,9	2,2	47,8						
Буряя	6,57	50,80	0,002	1,8	0,1	0,8	4,8	1,1	0,07	0,5	0	0,7	2	22,6						
Архара	6,15	51,00	0,002	2,4	0,3	1,5	4,1	0,9	0,1	1,5	0	2,1	3,9	17,7						

Название реки	Микрокомпоненты, мкг/л																				
	Al	B	Va	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	Be	Sc	V	As	Rb	Cs	Th	U
Хайкта	949	0,19	21,8	96,8	19	0,175	83,2	40,3	3470	13,6	22,6	225	13300*	0,527	0,042	0,078	0,342	7,370	0,206	0,034	1,520
Руч. Колбачи	35,6	0,21	12,8	0,313	0,078	0,11	1,15	57,2	8,98	0,347	1,55	73	360	0,005	0,016	0,151	0,257	0,271	<0,002	0,008	0,117
Б. Мадалан	81,1	0,19	17,3	0,164	0,134	0,257	2,34	42,1	23,4	1,43	1,64	125	639	0,011	0,024	0,356	0,523	0,661	0,011	0,011	0,229
Ольдой	441	0,28	35,5	0,182	0,45	1,01	2,71	694	75,2	1,13	1,08	110	622	0,032	0,084	1,700	1,310	1,590	0,066	0,166	0,418
Невер	18,8	0,09	11	0,069	0,107	0,21	0,878	232	52,6	0,685	0,767	108	689	0,007	0,012	0,158	0,501	0,366	0,021	0,005	0,056
Керак	19,8	0,17	19,2	0,042	0,156	0,323	0,756	149	139	0,589	1,51	175	53,4	0,008	0,019	0,217	1,580	0,526	0,014	0,009	0,081
Талдан	9,55	0,11	21,7	0,060	0,464	0,301	0,526	593	425	1,03	0,331	326	201	0,007	0,016	0,440	1,110	1,130	0,079	0,007	1,180
Ольга	27,8	0,10	16,1	0,023	0,241	0,285	1,77	627	65,7	2,53	0,469	113	114	0,009	0,018	0,333	1,590	0,915	0,025	0,009	0,098
Амур	126	0,13	19,7	0,015	0,135	0,816	1,26	231	11,8	0,979	0,315	104	113	0,012	0,019	0,815	1,330	0,727	<0,002	0,010	0,348
Урка	16,9	0,16	25,8	0,041	0,347	0,301	1,57	1480	58	1,36	0,668	64,6	583	0,005	0,024	0,122	1,370	0,506	0,006	0,013	0,013
Зея	68	0,09	12,3	0,015	0,077	0,288	1,47	340	15,6	0,784	0,37	40,2	126	0,012	0,031	0,307	0,460	0,605	0,013	0,035	0,089
Томь	21,9	0,07	11,6	0,059	0,149	0,192	1,98	530	18,8	1,35	0,489	27,4	1470	0,011	0,020	0,338	0,420	0,880	0,014	0,016	0,042
Завятая	43,3	0,03	12,6	0,014	0,724	0,608	1,42	1760	47,3	1,5	0,31	44,7	74,9	0,028	0,031	0,679	1,230	0,721	0,004	0,021	0,030
Буряя	43,8	0,09	6,41	0,003	0,04	0,168	0,411	197	21,1	0,243	0,0669	19,3	17,3	0,012	0,021	0,096	0,252	0,547	<0,002	0,045	0,138
Архара	121	0,03	7,81	0,044	0,129	0,428	1,43	287	11,6	1,01	0,626	19,6	1060	0,048	0,050	0,435	0,354	0,451	0,009	0,131	0,289

Примечание: Определение содержания основных компонентов в водных пробах выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7500 и ионной хроматографии в ЦКП (ПЦЛЭИА) ДВГИ ДВО РАН (аналитик Е.В. Еловский).

Наши данные практически полностью идентичны результатам, полученным ранее [20]. Содержания хлор- и фтор-ионов в поверхностных водах Амурской области невысокие и не превышают 2,4 мг/л. Максимальные значения Ca^{2+} и HCO_3^- отмечаются в рр. Хайкта, Большой Маладан и Талдан, а максимальные значения Na^+ – K^+ – в рр. Хайкта, Талдан и Завятая.

Анализ корреляционных связей отдельных компонентов показал, что как и в поверхностных водотоках Приморского края [21], минерализация поверхностных вод Амурской области напрямую коррелирует с концентрациями в водах катионов натрия и кальция (рис. 3).

Содержание микрокомпонентного состава исследованных рек приведено в табл. 1. Отчетливо видно, что колебания значений микроэлементов в поверхностных водах территории значительны. Тем не менее можно выделить одну общую закономерность – повышенные концентрации практически всех микрокомпонентов (Al, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn, Be, Rb, Cs, U) характерны для рек с высокой антропогенной нагрузкой: Хайкта, Ольдой, Архара, Б. Маладан, Талдан. В пробах воды, отобранной из р. Талдан, обнаружены очень высокие концентрации стронция (до 326 мкг/л) и урана (до 1,18 мкг/л) и повышенные бария (до 21,7 мкг/л), кобальта (0,464 мкг/л), железа (593 мкг/л), марганца (425 мкг/л), цинка (201 мкг/л) и рубидия (1,13 мкг/л). Столь высокие содержания вышеперечисленных элементов вызваны сбросом сточных вод пос. Талдан.

Содержания V, As, Be, Sc, Cs находятся в пределах фоновых значений. Содержание алюминия в водах невелико и лежит в пределах 10–80 мкг/л, только в четырех реках уровень концентрации этого элемента превышает 100 мкг/л, максимальные значения 949 мкг/л зафиксированы в р. Хайкта, что совпадает со значениями, опубликованными ранее [20].

Содержание общего растворенного железа в водах достаточно велико и составляет сотни микрограммов на литр (табл. 1), только в двух водотоках – на р. Хайкта и руч. Колбачи – концентрация $\text{Fe}_{\text{общ}}$ невысокая и составляет первые десятки мкг/л. В пробах воды, отобранных из рр. Урга и Завятая, были определены очень высокие концентрации железа – 1 480 и 1760 мкг/л соответственно. Повышенная железистость данных вод связана не с антропогенным воздействием, а с влиянием природных факторов (растворением железосодержащих минералов почв и горных пород таежных территорий либо подтоком болотных вод и т.д.). Выщелачивание железа из минералов и миграция этого элемента в воде происходит в составе тонкодисперсных фракций почв и осадочных пород и в виде суспензий. Сравнение содержаний железа в р. Амур на участке возле г. Благовещенска с данными опробования реки возле г. Хабаровск, а также на других участках показало их полное соответствие. По данным В.А. Чудаевой [21], большая роль в миграции $\text{Fe}_{\text{раств}}$ в р. Амур принадлежит органической форме (органоминеральные комплексы), которая часто превышает половину его суммарного содержания. Высокая подвижность элемента в водах р. Амур обусловлена торфообразова-

нием и формированием фульватного (кислого) гумуса в горно-таежных почвах.

Миграция марганца в поверхностных водах Амурской области происходит в основном во взвешенной форме и может составлять до 80% суммарного содержания элемента в водотоке. В растворенной форме содержание марганца в исследованных реках соответствует десяткам микрограммов на литр (см. табл. 1). Максимальные значения 3 470 мкг/л отмечены в р. Хайкта и вызваны техногенным загрязнением. Роль органического вещества в миграции растворенной формы марганца не установлена, однако она, видимо, незначительна [8].

Общее содержание всех растворенных форм РЗЭ в исследованных водотоках невелико и находится в диапазоне 0,4–1,1 мкг/л. Исключение составляют три реки: Архара, Ольдой и Хайкта, где содержание всех $\text{РЗЭ}_{\text{раств}}$ многократно увеличено и составляет 4,18; 5,78 и 77,92 микрограммов на литр соответственно. Столь высокие концентрации РЗЭ в трех реках, несомненно, являются результатом активного антропогенного влияния на природные поверхностные воды. Сравнение содержаний РЗЭ в водотоках Амурской области с кларками гидросферы и данными по содержанию РЗЭ в природных водах Хакасии [22] и Приморского края [11, 23, 24] показало их соответствие кларку речной воды и содержанию в водотоках Приморского края, и значительному превышению над концентрациями РЗЭ в водах Хакасии. Сопоставление минерализации природных вод и суммарного содержания РЗЭ в воде показывает, что чем более минерализованные воды, тем выше в них сумма РЗЭ. Однако, поскольку общее количество РЗЭ в воде зависит также (и даже в большей степени) от ряда факторов (рН–Еh раствора, содержания в нем ряда химических компонентов и т.д.), отчетливой корреляционной зависимости минерализации исследованных вод и содержаний в ней РЗЭ выявлено не было. Кроме того, не удалось установить корреляционных связей между содержаниями в воде $\text{Fe}_{\text{раств}}$ и $\text{Mn}_{\text{раств}}$.

Опубликованные ранее работы [23, 24] показали, что основной формой миграции РЗЭ является взвешенная форма (80% – взвешенные РЗЭ), в то время как на долю растворенной формы приходится не более 20% суммарного количества РЗЭ. Наши исследования в целом подтверждают эти данные и позволяют говорить о том, что основную роль в миграции РЗЭ (прежде всего легких редкоземельных элементов) в поверхностных водах региона играют тонкие фракции глинистых частиц, а также органическое вещество, на которых происходит перенос РЗЭ.

В отличие от данных, представленных в работе Н.В. Гусевой с соавт. [22], в исследованных реках наблюдается увеличение концентрации РЗЭ от истока к устью. Например, сумма РЗЭ в пробах воды, отобранных возле г. Благовещенск, составляла 0,86 мкг/л, в то время как пробы, отобранные в реке возле г. Хабаровска, показали значения 1,5 мкг/л. Столь высокое увеличение концентраций РЗЭ вызвано условиями формирования стока р. Амур – основная часть водного стока реки формируется в его среднем течении.

Содержание редкоземельных элементов (мкг/л) в поверхностных водах Амурской области

Название реки	Редкоземельные элементы, мкг/л														Y	LREE	HREE	Сумма
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Р. Хайкта	21,1	35	3,32	11,1	1,55	0,306	2,2	0,29	1,52	0,283	0,707	0,077	0,406	0,06	8,79	72,38	5,543	77,92
Руч. Колбачи	0,28	0,48	0,07	0,251	0,042	0,01	0,044	0,006	0,03	0,005	0,015	0,002	0,012	0,002	0,141	1,124	0,116	1,24
Б. Маладан	0,23	0,44	0,05	0,209	0,04	0,01	0,041	0,006	0,031	0,006	0,018	0,002	0,017	0,003	0,151	0,972	0,124	1,10
Ольдой	1,29	2,48	0,28	1,05	0,179	0,039	0,17	0,021	0,11	0,022	0,064	0,009	0,057	0,009	0,531	5,321	0,462	5,78
Невер	0,09	0,15	0,02	0,093	0,02	0,005	0,021	0,003	0,018	0,004	0,011	0,002	0,009	0,002	0,093	0,377	0,068	0,44
Керак	0,09	0,16	0,02	0,097	0,022	0,007	0,023	0,004	0,022	0,004	0,013	0,002	0,012	0,002	0,111	0,401	0,082	0,48
Талдан	0,1	0,19	0,03	0,11	0,021	0,006	0,023	0,003	0,017	0,003	0,011	0,001	0,009	0,001	0,092	0,461	0,068	0,53
Ольга	0,11	0,21	0,03	0,112	0,023	0,006	0,023	0,003	0,019	0,004	0,012	0,002	0,012	0,002	0,099	0,48	0,077	0,56
Амур	0,19	0,3	0,04	0,181	0,035	0,008	0,034	0,005	0,026	0,005	0,015	0,002	0,014	0,002	0,127	0,755	0,103	0,86
Урга	0,06	0,14	0,02	0,069	0,015	0,005	0,015	0,002	0,012	0,003	0,009	0,001	0,009	0,002	0,067	0,305	0,052	0,36
Зея	0,36	0,54	0,09	0,383	0,073	0,017	0,072	0,01	0,058	0,012	0,034	0,005	0,030	0,005	0,285	1,464	0,224	1,69
Томь	0,18	0,33	0,05	0,197	0,038	0,008	0,039	0,005	0,03	0,006	0,019	0,003	0,018	0,003	0,151	0,797	0,123	0,92
Завятая	0,23	0,47	0,06	0,271	0,057	0,013	0,061	0,009	0,053	0,011	0,035	0,005	0,035	0,006	0,268	1,102	0,213	1,31
Бурая	0,23	0,29	0,07	0,265	0,057	0,009	0,056	0,008	0,05	0,01	0,031	0,004	0,031	0,005	0,258	0,921	0,196	1,12
Архара	0,79	1,45	0,21	0,861	0,188	0,027	0,193	0,028	0,167	0,034	0,106	0,015	0,104	0,017	0,845	3,52	0,665	4,18
Атмосферные осадки	0,01	0,02	0,002	0,007	0,003	0,0003	0,002	0,0003	0,001	0,0003	0,0007	0,0001	0,0007	0,0001	0,008	0,035	0,005	0,049

Примечание. Определение содержания основных компонентов в водных пробах выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7500 в ЦКП (ПЦЭИА) ДВГИ ДВО РАН (аналитик Е.В. Еловский).

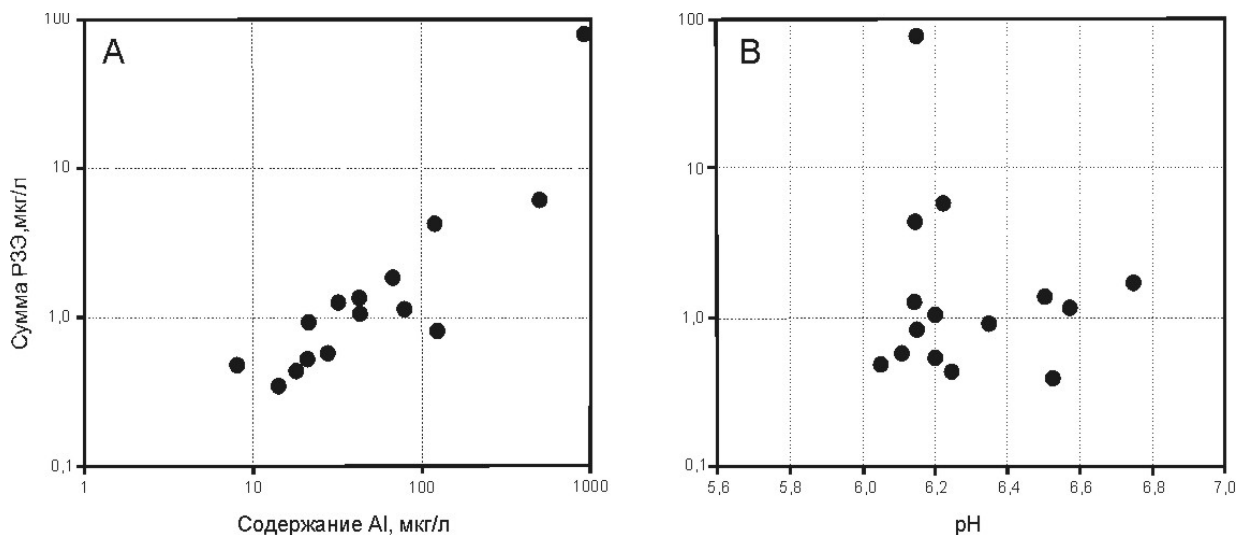


Рис. 4. Соотношение концентраций РЗЭ в поверхностных водах Амурской области с рН и содержанием в них алюминия

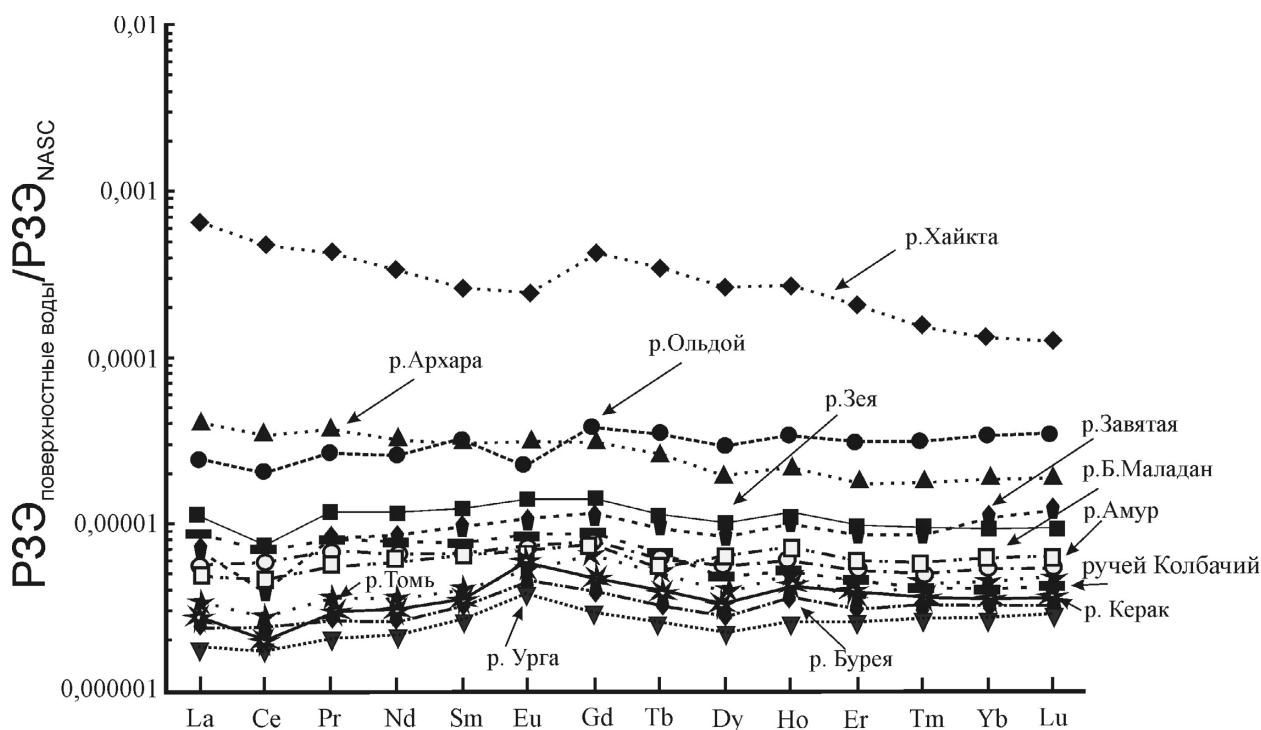


Рис. 5. Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в поверхностных водах Амурской области, нормализованные по отношению к северо-американскому сланцу (NASC)

На этом участке, на протяжении около 1 000 км, в Амур впадают наиболее крупные притоки (Зея, Буря и т.д.), дающие в сумме около 65% амурского стока. Поскольку содержания РЗЭ в водах рр. Зея и Буря выше, чем в истоке Амура (см. табл. 2), следовательно, концентрации РЗЭ увеличиваются вниз по течению.

Во всех исследуемых водах фиксируется слабая отрицательная корреляция редкоземельных элементов и рН (рис. 4, А), что в определенной мере согласуется с литературными источниками [7], демонстрирующими данные о связи содержаний РЗЭ от рН, однако помимо рН (при его безусловном влиянии) на миграцию редкоземельных элементов оказывают влияние и другие факторы (Еh раствора, процессы сорбции / десорбции и т.д.).

Установленная (рис. 4, В) отчетливая корреляция алюминия и РЗЭ свидетельствует о преимущественном переносе РЗЭ в составе глинистых частиц с размером, близким к коллоидным, т.е. меньше 0,45 мкм.

Для всех исследованных водотоков характерно преобладание легких РЗЭ (от лантана до самария) над тяжелыми РЗЭ (от европия до лютеция): доля легких РЗЭ в общем количестве РЗЭ составляет 82–92%.

Профили распределения РЗЭ в водах водотоков Амурской области, нормированные по отношению к северо-американскому сланцу (NASC), относительно однотипны и характеризуются резким преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми (рис. 5). Стоит отметить, что нормирование к NASC используется в данной работе по двум причинам: во-первых, содержание

РЗЭ в NASC в среднем отражает их содержание в земной коре, т.е. является кларком элементов, а во-вторых, для удобства сравнения – в огромном количестве опубликованных работ, представляющих результаты изучения РЗЭ в природных водах, данные традиционно нормируются к NASC. Кроме того, Н.В. Гусева с соавторами [22] показала, что профиль распределения РЗЭ при нормировке на другие значения (кларк пресных вод, морских вод и т.д.) видоизменяется не сильно, однако значительно меняются абсолютные значения, что затрудняет сопоставление данных.

Показатель соотношений La/Yb_{NASC} изменяется в весьма значительных пределах – от 0,56 до 2,20, что отражает весьма неравномерный характер обогащения вод тяжелыми и легкими РЗЭ.

Важной особенностью спектра распределения РЗЭ в этих водах является наличие четко выраженной отрицательной европиевой аномалии ($Eu/Eu_{NASC} = -0,014 \div -0,188$) и положительных аномалий по гадолинию ($Gd/Gd_{NASC} = 0,002-0,124$) и гольмию ($Ho/Ho_{NASC} = 0,029-0,084$).

Как уже отмечалось выше, отчетливой зависимости между содержанием РЗЭ в изученных водах и pH раствора не прослеживается, однако наблюдается прямая корреляционная зависимость от содержания алюминия (рис. 4), что свидетельствует как о поступлении РЗЭ в воды в процессе выщелачивания алюмосиликатов водовмещающих пород, так и о переносе РЗЭ в составе глинистой взвеси.

Хорошо известно, что РЗЭ мигрируют в основном в подвижном, слабосвязанном состоянии [25], причем роль подвижной формы больше для легких и меньше для тяжелых РЗЭ. Ограничения по миграции РЗЭ в природных водах могут быть связаны с образованием труднорастворимых соединений, таких как основные карбонаты, фториды и фосфаты РЗЭ.

Данные по неорганическим формам миграции РЗЭ в природных водах Дальнего Востока России приведены в табл. 3. Для наглядного сопоставления возможного изменения форм миграции РЗЭ в различных природных водотоках при расчете использовались данные по содержанию РЗЭ в атмосферных осадках региона, а также в поверхностных водотоках Приморского края, Амурской области и Камчатского края.

Анализ полученных результатов показывает, что основной неорганической формой миграции РЗЭ в атмосферных осадках является форма металла (REE^{3+}) – содержание данной формы находится в диапазоне значений 85,5–96,6% от всех форм (рис. 6). Второй по распространенности является сульфатная форма ($REE[SO_4]^+$) у лантана и гадолиния, карбонатная $REE[CO_3]^+$ – у иттербия. Отмечается тенденция к увеличению содержания комплексов с карбонат-ионом при движении в сторону от легких РЗЭ к более тяжелым. Стоит отметить, что оба способа расчета форм миграции РЗЭ показали сходные результаты.

В поверхностных водах Амурской области для расчета форм миграции были выбраны три реки: Амур, Бурея и Архара. Во всех трех водотоках формы миграции близки (табл. 3). Наиболее распространен-

ной формой, так же как и в атмосферных осадках, является бескомплексная форма (REE^{3+}) – 46,7% для Yb^{3+} , 69,63% для Gd^{3+} и 80,76 для La^{3+} . Во всех водотоках второй по распространенности формой является $Gd[CO_3]^+$ и $Yb[CO_3]^+$, однако в рр. Амур и Архара преобладает $La[SO_4]^+$, а в р. Бурея – $La[HCO_3]^{2+}$. Количественные соотношения рассчитанных форм представлены на рис. 6.

При сравнении полученных данных с данными по поверхностным водотокам других регионов Дальнего Востока оказалось, что в реках Приморского края (табл. 3) самой распространенной формой миграции является форма карбонат иона $REE[CO_3]^+$, ее содержание колеблется от 89 до 99,15%. Причем, происходит увеличение в процентном содержании при движении в сторону более тяжелых РЗЭ: у лантана форма $LaCO_3^+$ составляет 89%, у гадолиния – 96%, а у иттербия – 99%. Второй по распространенности формой миграции является форма металла REE^{3+} – 0,5–7,9%. Третьей формой – сульфатная форма $REE[SO_4]^+$ у легких и средних РЗЭ, и в виде комплекса с фтором – для тяжелых РЗЭ. Для поверхностных вод Камчатки формы миграции легких РЗЭ отличаются от водотока к водотоку. Так, на р. Водопадная наиболее распространенной формой миграции является La^{3+} (76%), а в р. Ближняя и руч. Медвежьем – $La[CO_3]^+$ (85 и 91% соответственно).

Выявленные различия в комплексобразовании неорганических форм РЗЭ в отдельных водотоках вызваны двумя основными факторами: в первую очередь различием pH поверхностных вод, а во вторых – геохимическим типом воды. Увеличение комплексобразования РЗЭ в пределах одного геохимического типа воды и сходного pH в сторону более тяжелых РЗЭ вызвано, видимо, химическими свойствами группы: тяжелые РЗЭ более легко формируют сильные комплексы и удерживаются в растворе, в то время как легкие РЗЭ легко удаляются из воды, адсорбируясь на взвешенных частицах, т.е. формируют коллоиды. Экспериментально установлено, что способность к сорбированию РЗЭ понижается в ряду: легкие – средние – тяжелые [2].

Хорошо известно, что источником РЗЭ в природных водах могут являться три объекта: либо атмосферные осадки, либо почвенно-растительный слой, либо водовмещающие породы. Вклад атмосферных осадков в общую картину распределения РЗЭ в поверхностных водотоках Амурской области невелик (см. табл. 2), поэтому остается только два источника РЗЭ – почвы или водовмещающие породы. Согласно опубликованным работам [26–28], главными факторами, контролирующими характер распределения и уровень концентраций РЗЭ в донных отложениях и поверхностных водотоках, являются состав пород в области водосбора, а также процессы их выветривания. Соответственно, профиль распределения РЗЭ в воде должен быть подобен профилю распределения РЗЭ в горных породах, где химический состав вод формируется, однако часто этого не происходит вследствие процессов фракционирования РЗЭ [29].

Рассчитанные неорганические формы миграции РЗЭ в поверхностных водах Дальнего Востока России

Атмосферные осадки	$La^{3+} \gggg La[SO_4]^+ > La[CO_3]^+ > La[HCO_3]^{2+} > La[OH]^{2+}$
	$Gd^{3+} \gggg Gd[SO_4]^+ > Gd[CO_3]^+ > Gd[HCO_3]^{2+} > Gd[OH]^{2+}$
	$Yb^{3+} \gggg Yb[CO_3]^+ > Yb[SO_4]^+ > Yb[HCO_3]^{2+} > Yb[OH]^{2+}$
Поверхностные водотоки	
Амурская область	
Река Амур (возле г. Благовещенск)	$La^{3+} \gggg La[SO_4]^+ > La[CO_3]^+ > La[F]^{2+} > La[HCO_3]^{2+} > La[OH]^{2+}$
	$Gd^{3+} \gggg Gd[CO_3]^+ > Gd[SO_4]^+ > Gd[F]^{2+} > Gd[HCO_3]^{2+} > Gd[OH]^{2+}$
	$Yb^{3+} \gggg Yb[CO_3]^+ > Yb[F]^{2+} > Yb[SO_4]^+ > Yb[OH]^{2+} > Yb[HCO_3]^{2+}$
Река Архара	$La^{3+} \gggg La[SO_4]^+ > La[CO_3]^+ > La[F]^{2+} > La[HCO_3]^{2+} > La[OH]^{2+}$
	$Gd^{3+} \gggg Gd[CO_3]^+ > Gd[SO_4]^+ > Gd[F]^{2+} > Gd[HCO_3]^{2+} > Gd[OH]^{2+}$
	$Yb^{3+} \gggg Yb[CO_3]^+ > Yb[F]^{2+} > Yb[SO_4]^+ > Yb[OH]^{2+} > Yb[HCO_3]^{2+}$
Река Буряя	$La^{3+} \gggg La[HCO_3]^{2+} > La[SO_4]^+ > La[F]^{2+} > La[OH]^{2+}$
	$Gd^{3+} \gggg Gd[CO_3]^+ > Gd[SO_4]^+ > Gd[F]^{2+} > Gd[HCO_3]^{2+} > Gd[OH]^{2+}$
	$Yb^{3+} \gggg Yb[CO_3]^+ > Yb[F]^{2+} > Yb[SO_4]^+ > Yb[OH]^{2+} > Yb[HCO_3]^{2+}$
Приморский край	
Река Абрамовка	$La[CO_3]^+ \gggg La^{3+} > La[SO_4]^+ > La[HCO_3]^{2+} > LaF^{2+} > La[OH]^{2+}$
	$Gd[CO_3]^+ \gggg Gd^{3+} > Gd[SO_4]^+ > GdF^{2+} > Gd[HCO_3]^{2+} > Gd[OH]^{2+}$
	$Yb[CO_3]^+ \gggg Yb^{3+} > YbF^{2+} > Yb[SO_4]^+ > Yb[OH]^{2+} > Yb[HCO_3]^{2+}$
Камчатский край	
Река Водопадная	$La^{3+} \gggg La[SO_4]^+ > La[CO_3]^+ > La[F]^{2+} > La[HCO_3]^{2+} > La[OH]^{2+}$
Река Ближняя	$La[CO_3]^+ \gggg La^{3+} > La[SO_4]^+ > La[HCO_3]^{2+} > LaF^{2+} > La[OH]^{2+}$
Ручей Медвежий	$La[CO_3]^+ \gggg La^{3+} > La[SO_4]^+ > La[HCO_3]^{2+} > LaF^{2+} > La[OH]^{2+}$

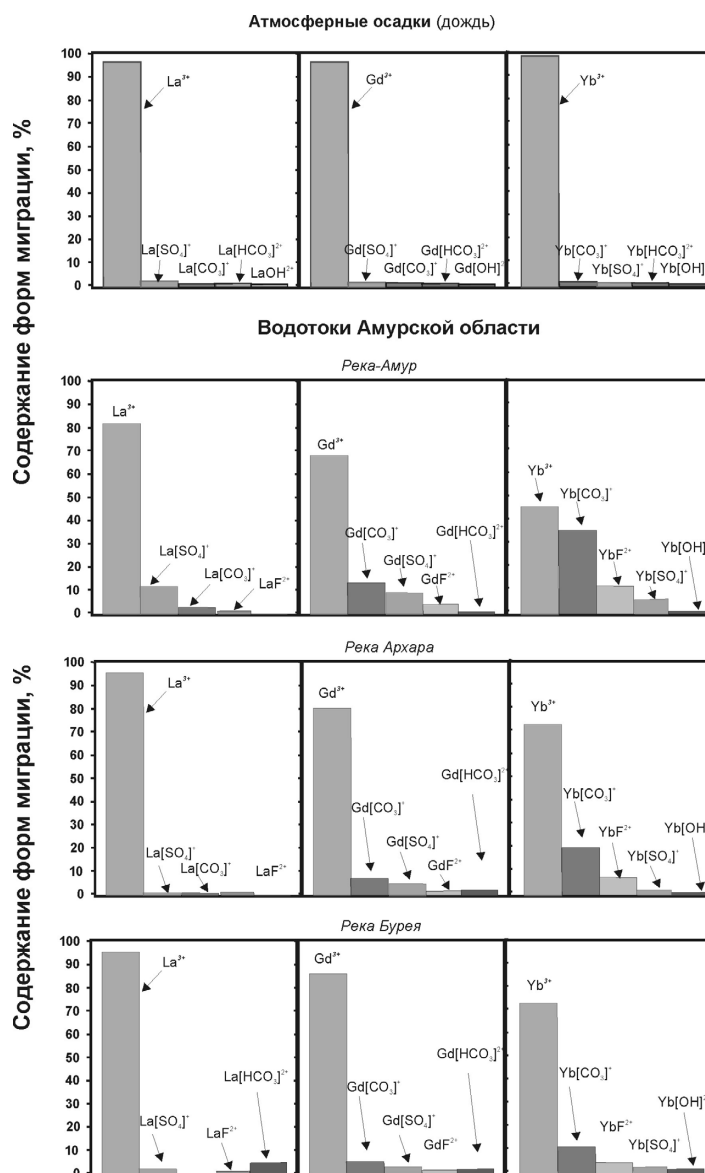


Рис. 6. Формы миграции редкоземельных элементов в атмосферных осадках и поверхностных водотоках Амурской области

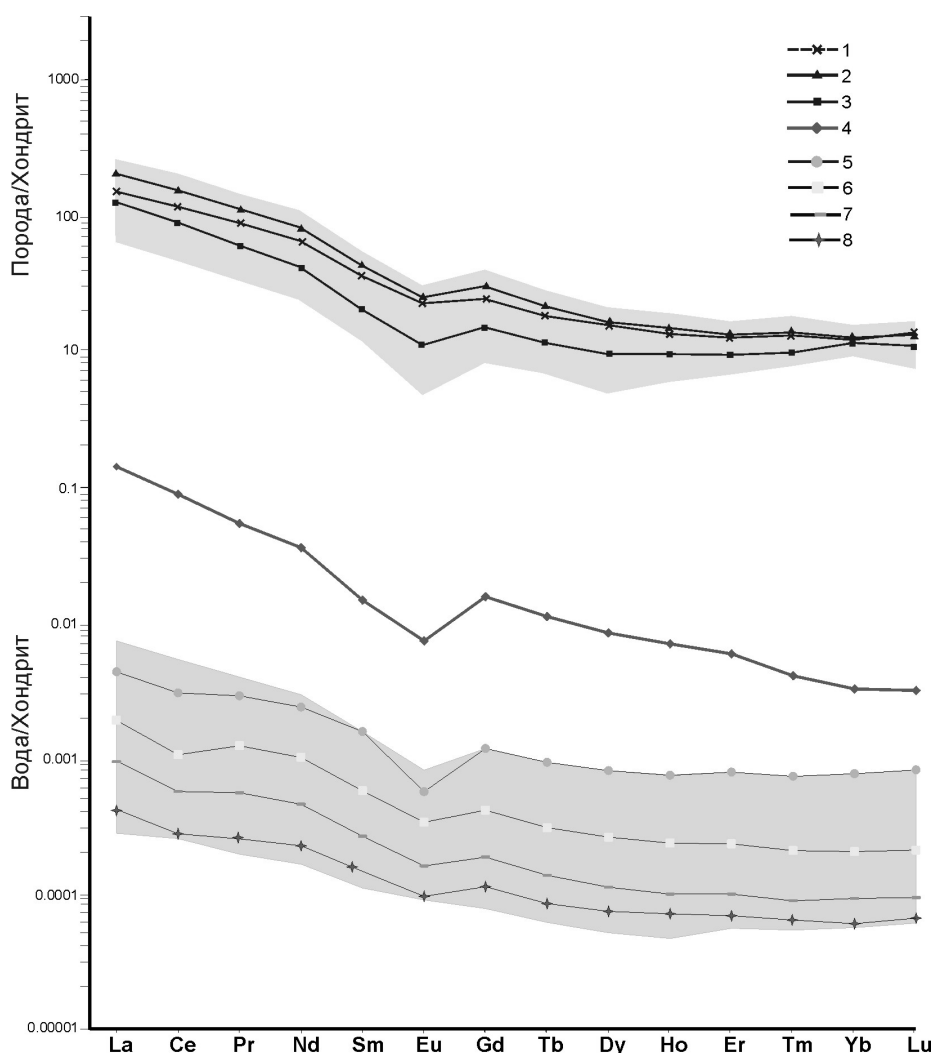


Рис. 7. Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в породах и водных средах Амурской области. Основные типы пород: 1 – порфировидные биотит-роговообманковые граниты Хайкинско-Орогжанского массива (среднее из трех анализов); 2 – метасоматиты турмалин-гранат-мусковит-биотит-ортоклаз-анортит-кварцевого состава, окаймляющие рудоносную зону (среднее из трех анализов); 3 – рудоносные турмалин-гранат-мусковит-кварцевые метасоматиты с золотосодержащей сульфидной минерализацией (среднее из четырех анализов). Поверхностные воды: 4 – р. Хайкта; 5 – р. Архара; 6 – р. Зея; 7 – р. Амур; 8 – р. Невер. Цветом выделено поле изменения концентраций редкоземельных элементов породах

Сравнительный анализ графиков (рис. 7) распределения РЗЭ в поверхностных водах и водовмещающих породах Амурской области свидетельствует о практически полной тождественности, единственное различие заключается только в содержаниях РЗЭ. В целом воды содержат на 5–7 порядков более низкие концентрации РЗЭ, чем водовмещающие породы. Сопоставление наших данных по распределению РЗЭ в водах и водовмещающих породах с данными о концентрациях РЗЭ в почвах и донных отложениях р. Уркан (бассейн р. Амур) [28] показывает идентичность практически по всем компонентам, за исключением европия и церия. Во всех изученных водах наблюдается дефицит церия (Se/Se_{NASC} составляет $-0,5 \div -0,3$), причем в некоторых реках (Невер, Керак, Амур, Зея, Томь, Буряя) отрицательная цериевая аномалия проявлена очень отчетливо. Хорошо известно, что главными факторами, обуславливающими распределение церия между твердой и жидкой фазами, являются рН–Еh условия системы [30]. В случае околонейтральных и слабощелочных растворов (рН 5–7)

наличие отрицательной цериевой аномалии в водах указывает на частичное окисление Se^{3+} до Se^{4+} , который является малорастворимым и, соответственно, активно удаляется из водных растворов совместно с коллоидами (гидрооксидами железа и марганца).

Для водовмещающих пород профиль распределения РЗЭ – более сглаженный, и только европий проявляет слабую отрицательную аномалию. Отсутствие в водах отрицательной европиевой аномалии, в то время как породы проявляют такую аномалию, свидетельствует о дополнительном источнике Eu^{3+} в водном растворе, т.е. Eu^{3+} поступает в воды не только при растворении алюмосиликатов в водовмещающих породах, но и из других источников. Дополнительным источником европия, возможно, являются карбонатные минералы.

Низкое содержание РЗЭ в водах, в сравнении с горными породами и почвами, обусловлено временем циркуляции вод и интенсивностью взаимодействия вода – порода. В случае более агрессивных растворов, как на р. Хайкта (рис. 7), происходит очень интенсив-

ное выветривание водовмещающих пород и концентрации РЗЭ увеличиваются.

Заключение. Таким образом, полученные результаты показывают, что содержание растворенных РЗЭ в природных поверхностных водах Амурской области невелико (до 1,1 мкг/л), однако в водотоках, испытавших сильное антропогенное воздействие, концентрации РЗЭ резко возрастают (до 77,92 мкг/л). Отчетливая корреляция содержаний алюминия и РЗЭ свидетельствует о преимущественном переносе РЗЭ в составе глинистых частиц с размером, близким к коллоидным. Поверхностные воды Амурской области содержат значительно больше легких РЗЭ, чем тяжелых, причем в

общем количестве РЗЭ доля легких РЗЭ составляет 82–92%. Согласно анализу профилей распределения РЗЭ в изученных водах происходит избирательное накопление средних РЗЭ, преимущественно гадолиния и тербия. Характер распределения РЗЭ в природных поверхностных водах Амурской области наследует распределение РЗЭ в породах зоны их питания, в то время как абсолютные содержания РЗЭ в водах обусловлены тремя факторами: временем циркуляции вод, интенсивностью их взаимодействия с вмещающими породами и минеральными формами нахождения РЗЭ в породах (минералах). Основной формой нахождения РЗЭ во всех поверхностных водотоках является РЗЭ³⁺.

ЛИТЕРАТУРА

1. Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Rare earth elements in river waters // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1988. Vol. 89. P. 35–47.
2. Duddy I.R. Redistribution and fractionation of the rare-earth and other elements in a weathering profile // *Chemical Geology.* 1980. Vol. 30. P. 363–381.
3. Челюков Г.А., Харитонова Н.А. Углекислые минеральные воды юга Дальнего Востока России / отв. ред. д.г.-м.н. В.В. Кулаков. Владивосток : Дальнаука, 2008. 165 с.
4. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М. : Наука, 1976. 268 с.
5. Duncan T., Shaw T.J. The mobility of rare earth elements and redox sensitive elements in the groundwater/seawater mixing zone of shallow coastal aquifer // *Aquatic Geochemistry.* 2003. Vol. 9. P. 233–255.
6. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М. : Наука, 2006. 360 с.
7. Sholkovitz E.R. The aquatic chemistry of rare earth elements in river and estuaries // *Aquatic geochemistry.* 1995. Vol. 1. P. 1–34.
8. Чудаева В.А. Миграция химических элементов в водах Дальнего Востока. Владивосток : Дальнаука, 2002. С. 11–132.
9. Савенко В.С. Химический состав взвешенных наносов рек мира. М. : ГЕОС, 2006. 176 с.
10. Вах Е.А., Харитонова Н.А., Вах А.С. Поведение редкоземельных элементов при формировании углекислых гидрокарбонатных минеральных вод Приморья // *Известия высших учебных заведений. Геология и разведка.* 2013. № 4. С. 48–57.
11. Вах Е.А., Харитонова Н.А., Вах А.С. Основные закономерности поведения редкоземельных элементов в поверхностных водах Приморья // *Вестник ДВО РАН.* 2013. № 2. С. 90–97.
12. ГОСТ Р 51309-99. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии. Стандартинформ. 2006. 20 с.
13. ПНД Ф 14.1:2.1-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера (ФР.1.31.2007.03763). ФБУ «ФЦАО». 2004. 20 с.
14. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».
15. Millero F.J. Stability constant for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength // *Geochemica et Cosmochimica Acta.* 1992. Vol. 56. P. 3123–3132.
16. Bruno J. Trace element modeling // *Modeling In Aquatic Chemistry* / eds. by I. Grenthe and I. Puidomenech. 1997. P. 593–621.
17. 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. Geological Survey, Techniques of Water-Resources Investigation, Report. 2000. P. 99–4259.
18. Чудненко К.В., Карпов И.К. Селектор – Windows Программное средство расчета химических равновесий минимизацией термодинамических потенциалов. Краткая инструкция. Иркутск, 2003. 90 с.
19. Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Vakh E.A. Rare earth elements in high pressure CO₂ groundwater from volcanic-sedimentary bedrocks of Sikhote-Alin ridge, Russia // *Global Groundwater Resources and Management* / ed. by B.S. Paliwal. Jodhpur : Scientific Publishers (India), 2010. P. 311–329.
20. Вах Е.А., Вах А.С., Харитонова Н.А. Содержание редкоземельных элементов в водах зоны гипергенеза сульфидных руд Березитового месторождения // *Тихоокеанская геология.* 2013. Т. 32, № 1. С. 105–115.
21. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Особенности химического состава и взвесей рек Приморья // *Тихоокеанская геология.* 2011. Т. 30, № 2. С. 104–122.
22. Гусева Н.В., Копылова Ю.Г., Леушина С.К. Распространенность редкоземельных элементов в природных водах Хакасии // *Известия Томского политехнического университета.* 2013. Т. 322, № 1. С. 141–146.
23. 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.
24. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Поведение редкоземельных элементов в условиях смешения вод разных типов (о. Кунашир, Курильские о-ва) // *Тихоокеанская геология.* 2010. Т. 29, № 2. С. 97–111.
25. Martin J.M., Högdahl O.T., Philippot J.C. Rare elements supply to the ocean // *J. Geophys. Res.* 1976. Vol. 81. P. 3119–3124.
26. Viers J., Dupre B., Gaillardet J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: new insights from a new database // *Science of the Total Environment.* 2009. Vol. 407. P. 853–868.
27. Martin J.M., Meybeck M. Elemental mass balance of material carried by world major rivers // *Marine Chemistry.* 1979. Vol. 7, № 3. P. 173–206.
28. Сорокина О.А., Зарубина Н.В. Содержание химических элементов в аллювиальных почвах и донных отложениях реки Уркан (бассейн реки Амур) // *Почвоведение.* 2013. № 6. С. 681–690.
29. Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Karabitsov 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) // *Applied geochemistry.* 2007. № 22. P. 1764–1776.
30. DeBaar H.J.W., Bacon M.P., Brewer P.G. and Bruland K.W. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1985. Vol. 49. P. 1943–1959.

Статья представлена научной редакцией «Науки о Земле» 14 апреля 2015 г.

RARE EARTH ELEMENTS IN SURFACE WATERS OF PRIAMURYE. FEATURES OF ACCUMULATION AND FRACTIONATION

Tomsk State University Journal, 2015, 396, 232–244. DOI: 10.17223/15617793/396/40

Kharitonova Natalia A., Vakh Elena A. Far East Geological Institute FEB RAS (Vladivostok, Russian Federation). E-mail: tchenat@mail.ru; Adasea@mail.ru

Keywords: rare earth elements (REE); migration forms; fractionation; surface waters.

In the last few decades the geochemistry and distribution of rare earth elements (REEs) in natural surface waters have become increasingly important so REEs are often used as geochemical tracers of the geochemical processes in water-bedrock interaction. The ability to use REEs as a marker is determined by their three main features: absolute content, diffraction manner and abnormal behaviour of some REEs. In the present time there are numerous studies where the REEs geochemistry and distribution in natural waters of the Earth are investigated. This helped establish that the suspended form of REEs prevails during the water migration, however their amount depends on a number of factors (value of pH, occurrence of colloids, etc.). The main goal of this study is to investigate the distribution of REEs in the surface waters of Priamurye, to test REEs applicability for geochemical typification of these waters and for allocating the sources of aqua. In addition, new data about trace elements content in the surface water of the region is presented in this study. The detailed hydrochemical data obtained for the surface streams from three rivers basin (the Amur, the Lena and the Uda) is the framework of this study. More than 15 watercourses were investigated during three years (2011–2013). Main ions were determined by ion-chromatographic methods (HPLC-10AVp, SHIMADZU), minor and trace elements were identified using ICP-AES (Plasmaquant-110) and ICP-MS (Agilent 7500c) methods in the analytical centre of the Far East Geological Institute FEB RAS (Vladivostok). The analytical precision for all REEs was better than 5 % of the relative standard deviation (RSD). The speciation of the REEs was resolved by the approaches outlined in Johannesson et al. (1996). This does not require the input of REE concentration so trace element complexation in solution is controlled by the free concentrations of complexing ligands in the natural aqua along with the corresponding stability constants for the metal-ligand complexes. Free inorganic ligand contents used in the simulation of migration forms were calculated from the main solute composition by the computer program PHREEQE (Parkhurst et al., 1980). For the result verification the computer program SELECTOR-WINDOWS (Chudnenko, Karpov, 2003) was used. The obtained results indicate that the natural surface waters of Priamurye have only a slight content of dissolved REEs (up to 1.1 µg/l), whereas the streams with strong man-made pollution REE concentration increases considerably (up to 77.92 µg/l). A distinct correlation between the content of aluminum and REEs testifies about the preferential water migration of REEs as clay particles sized to colloids. The surface waters of Priamurye have remarkably more light REEs in comparison with heavy REEs, the amount of LREEs makes up 82–92 %. According to REE patterns in the studied waters, there is selective enrichment of middle REEs, mainly gadolinium and terbium. The distribution of REEs in the natural surface waters of Priamurye reflects the REE pattern of bedrocks; however, the absolute values of the REE content differ and depend strongly on the following factors: the residence time, the rate of the water-bedrock interaction and REE-bearing minerals located in the bedrock. The principal dissolved form of REEs in all the studied surface streams is REE³⁺.

REFERENCES

1. Goldstein, S.J. & Jacobsen, S.B. (1988) Rare earth elements in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 89. pp. 35–47. DOI: 10.1016/0012-821X(88)90031-3
2. Duddy, I.R. (1980) Redistribution and fractionation of the rare-earth and other elements in a weathering profile. *Chemical Geology*. 30. pp. 363–381. DOI: 10.1180/claymin.2007.042.3.07
3. Chelnokov, G.A. & Kharitonova, N.A. (2008) *Uglekislye mineral'nye vody yuga Dal'nego Vostoka Rossii* [Carbonic mineral waters of the south of the Far East of Russia]. Vladivostok: Dal'nauka.
4. Balashov, Yu.A. (1976) *Geokhimiya redkozemel'nykh elementov* [Geochemistry of rare earth elements]. Moscow: Nauka.
5. Duncan, T. & Shaw, T.J. (2003) The mobility of rare earth elements and redox sensitive elements in the groundwater/seawater mixing zone of shallow coastal aquifer. *Aquatic Geochemistry*. 9. pp. 233–255. DOI: 10.1023/B:AQUA.0000022956.20338.26
6. Dubinin, A.V. (2006) *Geokhimiya redkozemel'nykh elementov v okeane* [Geochemistry of rare earth elements in the ocean]. Moscow: Nauka.
7. Sholkovitz, E.R. (1995) The aquatic chemistry of rare earth elements in river and estuaries. *Aquatic Geochemistry*. 1. pp. 1–34. DOI: 10.1007/BF01025229
8. Chudaeva, V.A. (2002) *Migratsiya khimicheskikh elementov v vodakh Dal'nego Vostoka* [The migration of chemical elements in the waters of the Far East]. Vladivostok: Dal'nauka.
9. Savenko, V.S. (2006) *Khimicheskii sostav vzheshennykh nanosov rek mira* [The chemical composition of suspended sediment of rivers of the world]. Moscow: GEOS.
10. Vakh, E.A., Kharitonova, N.A. & Vakh, A.S. (2013) Povedenie redkozemel'nykh elementov pri formirovani uglekislykh gidrokarbonatnykh mineral'nykh vod Primor'ya [The behavior of rare earth elements in the formation of carbonic hydrocarbonate mineral water of Primorye]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Geologiya i razvedka*. 4. pp. 48–57.
11. Vakh, E.A., Kharitonova, N.A. & Vakh, A.S. (2013) The principal regularities of behaviour of rare-earth elements in the surface water of Primorye. *Vestnik DVO RAN – Bulletin of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences*. 2. pp. 90–97. (In Russian).
12. GOST [State Standard] R 51309-99. (2006) *Drinking water. Determination of elements content by atomic spectrometry methods*. Moscow: Standartinform. (In Russian).
13. PND [Nature Protection Standard] F 14.1:2.1-95. (2004) *Metodika vypolneniya izmereniy massovoy kontsentratsii ionov ammoniya v prirodnykh i stochnykh vodakh fotometricheskim metodom s reaktivom Nesslera* [Methods of measurement of the mass concentration of ammonium ions in natural and waste waters by a photometric method with Nessler reagent] (FR.1.31.2007.03763). Moscow: FtsAO.
14. GOST [State Standard] R ISO 5725-6-2002 “*Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmereniy*” [“Accuracy (correctness and precision) of measurement methods and results”]. Pt. 6. *Ispol'zovanie znacheniy tochnosti na praktike* [Use of accuracy values in practice]. Moscow: Gosstandart Rossii.
15. Millero, F.J. (1992) Stability constant for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength. *Geochemica et Cosmochimica Acta*. 56. pp. 3123–3132. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90293-R](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(92)90293-R)
16. Bruno, J. (1997) Trace element modeling. In: Grenthe, I. & Puidomenech, I. (eds.) *Modeling In Aquatic Chemistry*. OECD Publications.
17. Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (2000) *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. Geological Survey, Techniques of Water-Resources Investigation, Report.

18. Chudnenko, K.V. & Karpov, I.K. (2004) *Selektor – Windows Programmnoe sredstvo rascheta khimicheskikh ravnovesiy minimizatsiy termodinamicheskikh potentsialov. Kratkaya instruktsiya* [Selector – Windows. A software tool for calculating chemical equilibria minimizing the thermodynamic potentials. Brief instruction]. Irkutsk.
19. Kharitonova, N.A., Chelnokov, G.A. & Vakh, E.A. (2010) Rare earth elements in high pressure CO₂ groundwater from volcanic-sedimentary bedrocks of Sikhote-Alin ridge, Russia. In: Paliwal, B.S. (ed.) *Global Groundwater Resources and Management*. Jodhpur: Scientific Publishers (India).
20. Vakh, E.A., Vakh, A.S. & Kharitonova, N.A. (2013) The presence of REE in the waters of the hypergenetic zone of the sulfide ores, the Beresitovy deposit (Upper Priamurie). *Tikhookeanskaya geologiya*. 32 (1). pp. 105–115. (In Russian).
21. Chudaeva, V.A. & Chudaev, O.V. (2011) Specific features of chemical composition of the water and suspended matter of Primorye rivers (Far East Russia). *Tikhookeanskaya geologiya*. 30 (2). pp. 104–122. (In Russian).
22. Guseva, N.V., Kopylova, Yu.G. & Leushina, S.K. (2013) Abundance of rare earth elements in natural waters of Khakassia. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta – Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. 322 (1). pp. 141–146. (In Russian).
23. Chudaeva, V.A. & Chudaev, O.V. (2011) Accumulation and fractionation of rare earth elements in surface waters of the Russian Far East under the conditions of natural and anthropogenic anomalies. *Geochemistry International*. 49. (5). pp. 498–524.
24. Chudaeva, V.A. & Chudaev, O.V. (2010) Behavior of rare earth elements during mixing of different types of water (Kunashir, the Kurile Islands). *Russian Journal of Pacific Geology*. 4 (2). pp. 171–186.
25. Martin, J.M., Högdahl, O.T. & Philippot, J.C. (1976) Rare elements supply to the ocean. *J. Geophys. Res.* 81. pp. 3119–3124.
26. Viers, J., Dupre, B. & Gaillardet, J. (2009) Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: new insights from a new database. *Science of the Total Environment*. 407. pp. 853–868. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.09.053
27. Martin, J.M. & Meybeck, M. (1979) Elemental mass balance of material carried by world major rivers. *Marine Chemistry*. 7 (3). pp. 173–206.
28. Sorokina, O.A. & Zarubina, N.V. (2013) The content of chemical elements in alluvial soils and bottom sediments of the Urkan River (the Amur River basin). *Eurasian Soil Science*. 46 (6). pp. 644–653.
29. Kharitonova, N.A., Chelnokov, G.A., Karabtsov, A.A. & Kiselev, V.I. (2007) Geochemistry of Na-HCO₃ groundwater and sedimentary bedrocks from the central part of Sikhote-Alin mountain region (Far East of Russia). *Applied Geochemistry*. 22. pp. 1764–1776.
30. DeBaar, H.J.W., Bacon, M.P., Brewer, P.G. & Bruland, K.W. (1985) Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 49. pp. 1943–1959.

Received: 14 April 2015