

На правах рукописи

**ВАХ
Елена Александровна**

**РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ВОДАХ
ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ**

Специальность 25.00.09 – геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук**

Томск – 2012

Работа выполнена в Дальневосточном геологическом институте Дальневосточного отделения Российской академии наук

Научный руководитель: Харитоновна Наталья Александровна,
кандидат геолого-минералогических наук.

Официальные оппоненты: Арбузов Сергей Иванович,
доктор геолого-минералогических наук,
профессор, Национальный исследовательский
Томский политехнический университет,
профессор кафедры ГЭГХ ИПР

Домрочева Евгения Витальевна,
кандидат геолого-минералогических наук,
Томский филиал Института нефтегазовой
геологии и геофизики СО РАН,
научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное Государственное автономное
образовательное учреждение «Дальневосточный
федеральный университет»

Защита состоится «27» марта 2012 г. в 16³⁰ часов на заседании диссертационного совета ДМ212.269.03 ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 5, корпус 20, аудитория 504.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автореферат разослан « » февраля 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат геолого-минералогических наук

 Лепокурова Олеся Евгеньевна.

Актуальность исследования. Традиционно в геологии, данные по геохимии группы редкоземельных элементов, активно используют для реконструкции условий образований и эволюций различных геологических процессов. Интерес в изучении содержаний и характера распределения РЗЭ внутри пород вызван их особыми свойствами (вся группа элементов имеет очень близкий ионный радиус) которые определяют их миграционную способность в природных процессах (Henderson, 1984). В последние годы, аналитические методы исследования сделали большой скачок вперед, и появилась возможность прямого анализа РЗЭ в водах. Соответственно резко возросло количество исследований по указанной проблеме, и оказалось, что в водах РЗЭ могут быть использованы для выяснения процессов происхождения и эволюции подземных вод (Smedley, 1991; Banks et al., 1999), поверхностных вод (Scholkovitz, 1995; Dupre et al., 1999; Ingri et al., 2000) и морских вод (Alibo & Nozaki, 1999; Nozaki et al., 1999; Дубинин, 2006).

Поведение РЗЭ в подземных и поверхностных водах юга Дальнего Востока изучено в незначительном объеме. Основные особенности накопления растворенных и взвешенных форм РЗЭ в поверхностных водах Приморья, Камчатки и Курильских островов приведены в работах В.А. Чудаевой и О.В. Чудаева (1999, 2000, 2001, 2003, 2010, 2011). Однако многие аспекты поведения РЗЭ в системе «вода-порода» при формировании пресных и минеральных вод остаются еще мало изученными.

Механизм и характер поведения РЗЭ в минерализованных техногенных водах сульфатного состава, формирующихся в зонах гипергенеза сульфидных руд юга Дальнего Востока, практически не изучен.

Таким образом, актуальность проблемы определяется слабой изученностью механизма миграции РЗЭ в различных по составу природных и техногенных водах Дальнего Востока, а также особенностей накопления РЗЭ в зонах гипергенеза при формировании вод различного состава.

Цель и задачи исследования. Цель работы – определение содержаний и форм миграций РЗЭ в водах Дальневосточного региона, а также выявление основных закономерностей их поведения в системе «вода-порода» при формировании гидрокарбонатных и сульфатных вод Дальнего Востока России. Для ее достижения необходимо было решать следующие задачи:

1. Установить региональный (фоновый) уровень накопления и характер распределения РЗЭ в поверхностных водотоках различных физико-географических областей Приморья;
2. Определить концентрации РЗЭ и характер распределения РЗЭ в водовмещающих породах месторождений минеральных вод и сульфидных руд;
3. Выявить и изучить основные минеральные формы проявления РЗЭ в водовмещающих породах месторождений углекислых вод и сульфидных руд;
4. Установить основные закономерности фракционирования РЗЭ в системе «вода-порода» при формировании вод гидрокарбонатного и сульфатного составов.

Объект исследования. Основными объектами исследования являлись: природные воды поверхностных водотоков различных физико-географических областей Приморья; месторождения углекислых вод Приморья, локализованные в различных гидрогеологических обстановках; природные и техногенные воды Березитового золотополиметаллического месторождения Верхнего Приамурья.

Фактический материал и личный вклад автора. В основу диссертации положены личные результаты исследований автора, проведенные в лаборатории океанического литогенеза и рудообразования ДВГИ ДВО РАН. В работе использованы результаты полного химического анализа 189 образцов воды и 87 образцов породы. Для изучения особенностей минерального состава водовмещающих пород было исследовано более 80 аншлифов и шлифов. Образцы вод и пород для исследований были отобраны при участии автора в полевых исследованиях в 2005-2010 гг. на месторождениях Приморья и Амурской области. В процессе работы также привлекались материалы производственных отчетов.

Основные катионы, микроэлементы были проанализированы с использованием плазменно-оптической эмиссионной спектрометрии (ICP-AES, Plasmaquant-110), PЗЭ проанализированы на ICP-MS (Agilent, 7500с). Для определения минерального состава и структурных особенностей пород применялась световая микроскопия. Исследование поверхностей зерен первичных и вторичных минералов было проведено на универсальном сканирующем электронном микроскопе CARL ZEISS (модель 50XVP серии EVO).

Основные катионы и анионы воды определялись методом жидкой хроматографии (HPLC-10AVp, SHIMADSU) и плазменно-оптической эмиссионной спектрометрией. Для определения микрокомпонентного состава вод и содержаний PЗЭ использовалась масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, Agilent, 7500).

Нестабильные параметры (pH, Eh, CO₂, HCO₃⁻) замерялись непосредственно на объектах исследования.

Автор принимал непосредственное участие в проведении мониторинга химического состава поверхностных и подземных вод, а также анализе, обработке и интерпретации полученных данных, подготовке публикаций.

Научная новизна исследования. Получены новые оригинальные данные по содержанию и распределению PЗЭ в поверхностных водах различных областей Приморья, и определены основные закономерности их поведения. Установлены аномально высокие концентрации PЗЭ в рудничных водах Березитового месторождения и определены основные формы миграции. Проведено сопоставление особенностей поведения и характера накопления PЗЭ в системе «вода–порода» при формировании гидрокарбонатных и сульфатных вод.

Практическая значимость исследования. Основные закономерности накопления PЗЭ в природных и техногенных водах различного состава могут использоваться для решения практических задач в области геохимических методов поисков полезных ископаемых, определения источника и степени загрязнения поверхностных и подземных вод, а также оценки достоверности розлива природных минеральных вод. Высокие концентрации PЗЭ в сульфатных водах позволяют предполагать, что рудничные воды зон гипергенеза сульфидных руд могут в перспективе рассматриваться как жидкое полезное ископаемое для получения PЗЭ.

Апробация работы и публикации. Результаты исследований и основные научные положения работы докладывались и обсуждались на секциях Ученого совета ДВГИ ДВО РАН (2007, 2011), а также на различных российских и международных конференциях и школах: Всероссийское совещание по подземным водам Востока России с международным участием «XIX Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока» (г. Тюмень, 2009); I-я, II-я, III-я молодежные конференции «Современные проблемы геологии, геохимии и геоэкологии Дальнего Востока» (Владивосток, 2006; 2008; 2010); XXII Всероссийская молодежная конференция «Строение литосферы и геодинамика», (Иркутск, 2007); V Международная научная конференция студентов и аспирантов, посвященная 90-летию Днепродзержинского национального университета «География, геоэкология, геология: опыт научных исследований», Украина (г. Днепродзержинск, 2008); WORKSHOP ON GROUNDWATER AND WATERS QUALITY OF CIRCUM PACIFIC COUNTRIES. FEGI, (Vladivostok, 2008); I Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов, посвященная памяти академика А.П. Карпинского. ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург, 2009); конкурсы работ молодых ученых и специалистов ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток, 2010; 2011); Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых (г. Владивосток, 2010); Третья всероссийская конференция с международным участием «Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов» (г. Барнаул, 2010); 38-ое совещание «Международной ассоциации гидрогеохимиков» «International Association of Hydrogeochemists, IAH» (г. Краков, Польша, 2010); Всероссийская научная конференция с международным участием «Проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии», посвященной 80-летию кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии ИПР ТПУ (г. Томск, 2010); Гольд-

шмидтовская конференция «Goldschmidt: Earth, life and fire» (г. Прага, Чехия, 2011); I Дальневосточная междисциплинарная молодежная научная конференция «Современные методы научных исследований» (г. Владивосток, 2011).

Основные результаты проведенной работы изложены в 29 публикациях, в том числе в 6 статьях опубликованных в центральных рецензируемых изданиях, включенных в перечень ВАК.

Исследования по данной тематике были поддержаны 2008-2011 гг. грантами (руководитель гранта) ДВО РАН.

Благодарности. Автор благодарен научному руководителю Н.А. Харитоновой за высокие требования, ценные советы, оказанную помощь и содействие в выполнении работы. Автор признателен коллегам д.г.-м.н. О.В. Чудаеву, д.г.-м.н. Ю.Г. Волохину за консультации и обсуждение полученных результатов, а также Н.В. Зарубиной, к.г.-м.н. А.А. Карбцову, к.б.н. М.Г. Блохину, к.х.н. Г.А. Бахарева, М.Н. Безродновой, И.Г. Стрельченко за аналитическую обработку первичного материала и техническое оформление работы. Автор выражает свою благодарность ведущим ученым ДВГИ д.г.-м.н. О.В. Авченко, д.г.-м.н. С.В. Высоцкого, д.г.-м.н. В.Г. Гоневчука и д.г.-м.н. Л.П. Плюснину за обсуждение рукописи и высказанные критические замечания. За действенную помощь в проведении полевых работ на Березитовом месторождении автор благодарит генерального директора А.Г. Голованова, главного геолога О.В. Можарова и геологический персонал ООО «Березитовый Рудник» Северсталь. Автор выражает глубокую благодарность главному геологу «Приморской геологической экспедиции» С.В. Коваленко за консультации по вопросам геологии Приморья.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературных источников. Она изложена на 160 страницах и включает 12 таблиц, 43 рисунка. Список литературы содержит 196 наименований отечественных и зарубежных публикаций.

ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ИХ ОБОСНОВАНИЕ

Положение 1. *Фоновый уровень содержания РЗЭ в поверхностных водах юга Дальнего Востока неоднороден и варьируется от 0,1 до 1,3 мкг/л. Наиболее высокие концентрации РЗЭ (0,48-1,3 мкг/л) характерны для рек Восточно-Сихотэ-Алинской и Центрально-Сихотэ-Алинской области, водосборные бассейны которых расположены в пределах Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса. Наиболее низкие концентрации РЗЭ отмечены в водах Западно-Сихотэ-Алинской области (0,09 мкг/л). Профиль распределения РЗЭ в пресных водах различных областей региона однотипен и характеризуется дефицитом Се, а также обогащением РЗЭ средней группы.*

Изучены концентрации и характер распределения РЗЭ в пресных водах поверхностных водотоков Приморья, которые по физико-географическому положению территории условно разделены на пять областей: Восточно-Сихотэ-Алинская, Центрально-Сихотэ-Алинская, Западно-Сихотэ-Алинская, Южно-Приморская, Приханкайская. Каждая из выделенных областей характеризуется развитием определенных типов пород. Восточно-Сихотэ-Алинская область расположена в пределах восточной части хребта Сихотэ-Алинь и характеризуется развитием позднемезозойских-раннекайнозойских вулканогенных пород преимущественно кислого состава, слагающих Сихотэ-Алинский вулканогенный пояс. Центрально-Сихотэ-Алинская область, расположенная к северо-западу от водораздела Сихотэ-Алинь хребта, характеризуется развитием мезозойских вулканогенно-осадочных пород преимущественно мелового возраста. Западно-Сихотэ-Алинская область, включающая в себя территорию западных отрогов хр. Сихотэ-Алинь и Нижне-Бикинской равнины, представлена преимущественно протерозойскими гранитогнейсами и мезозойскими осадочными породами. Южно-Приморская область сложена терригенными осадочными и магматическими породами палеозойского и мезозойского возраста, а также молодыми базальтами, слагающими крупные плато. Приханкайская область находится в пределах

Приханкайской низменности и сложена древними образованиями Ханкайского массива, которые на значительной территории перекрыты четвертичными, неогеновыми и палеогеновыми рыхлыми отложениями мощностью до 1500 м.

Обобщенные результаты изучения РЗЭ в водотоках различных областей Приморья показывают, что региональный уровень концентраций растворенных форм в пресных поверхностных водах изменяется от 0,092 до 1,297 мкг/л (табл. 1).

Таблица 1. Средние содержания растворенных форм редкоземельных элементов в пресных поверхностных водотоках различных областей Приморья (мкг/л).

Элементы	I	II	III	IV	V	VI
La	0,0883	0,2300	0,0216	0,0598	0,0688	0,0856
Ce	0,0878	0,2990	0,0175	0,0808	0,0625	0,0985
Pr	0,0285	0,0750	0,0052	0,0160	0,0167	0,0252
Nd	0,1274	0,3290	0,0230	0,0719	0,0689	0,1111
Sm	0,0329	0,0822	0,0052	0,0159	0,0139	0,0265
Eu	0,0060	0,0173	0,0025	0,0050	0,0052	0,0065
Gd	0,0350	0,0875	0,0052	0,0180	0,0135	0,0283
Tb	0,0050	0,0119	0,0007	0,0022	0,0018	0,0038
Dy	0,0279	0,0683	0,0040	0,0118	0,0099	0,0213
Ho	0,0056	0,0132	0,0008	0,0025	0,0020	0,0042
Er	0,0162	0,0380	0,0025	0,0067	0,0057	0,0122
Tm	0,0023	0,0054	0,0004	0,0009	0,0009	0,0017
Yb	0,0147	0,0348	0,0026	0,0063	0,0053	0,0112
Lu	0,0024	0,0054	0,0005	0,0009	0,0009	0,0018
ΣREE	0,4800	1,2970	0,0916	0,2986	0,2759	0,4378
LREE	0,3709	1,0326	0,0750	0,2494	0,2361	0,3534
HREE	0,1091	0,2644	0,0166	0,0492	0,0399	0,0844
LREE, %	77,27	79,61	81,93	83,52	85,56	80,73
HREE, %	22,73	20,39	18,07	16,48	14,44	19,27
La _n /Yb _n	0,58	0,64	0,81	0,92	1,25	0,74
Eu/Eu*	0,80	0,92	2,22	1,34	1,72	1,07
Ce/Ce*	0,38	0,49	0,36	0,57	0,40	0,46
Ho/Ho*	1,16	1,15	1,15	1,23	1,16	1,17

Примечание. ΣREE – общая сумма РЗЭ; LREE – сумма легких РЗЭ; HREE – сумма тяжелых; La_n/Yb_n – отношение, нормированное к стандартному северо-американскому сланцу (Gromer et al., 1984); Eu/Eu* = 2(Eu_n)/(Sm_n + Cd_n); Ce/Ce* = 2(Ce_n)/(La_n + Pr_n); Ho/Ho* = 2(Ho_n)/(Dy_n + Er_n); I – Восточно-Сихотэ-Алинская (р. Таежная, р. Рудная, р. Кема, р. Максимовка, р. Джигитовка, р. Минеральная); II – Центрально-Сихотэ-Алинская (р. Арсеньевка, р. Павловка, 2008 и 2009 гг.); III – Западно-Сихотэ-Алинская (руч. Агава, правый приток р. Малиновка; руч. Михайловский, левый приток р. Малиновка); IV – Южно-Приморская (р. Пинканка, р. Шкотовка, р. Лобога, р. Бол. Рудневка, р. Артемовка, р. Волчанка, р. Суходол, р. Петровка); V – Приханкайская (р. Репьевка, р. Абрамовка, р. Григорьевка, оз. Благодатное; руч. Криничный); VI – среднее для Приморья. Анализы выполнены на ИСП-МС спектрометре Agilent 7500 в ДВГИ ДВО РАН (аналитики М. Г. Блохин, Е. В. Еловский).

Наиболее высокие концентрации РЗЭ характерны для рек Восточно-Сихотэ-Алинской и Центрально-Сихотэ-Алинской областей, водосборные бассейны которых расположены в пределах Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса. Наиболее низкие концентрации РЗЭ отмечены в водах Западно-Сихотэ-Алинской области. Во всех изученных водотоках концентрации легких РЗЭ в значительной степени выше, чем тяжелых, и колеблутся от 77 до 86% от суммы всех РЗЭ. При этом наиболее обеднены легкими РЗЭ воды Восточно-Сихотэ-Алинской области, а наиболее обогащены – водотоки Приханкайской низменности (см. табл. 1).

Профили распределения РЗЭ в водах водотоков различных областей Приморья, нормированные по отношению к северо-американскому сланцу, однотипны и сопоставимы между собой по своей конфигурации (рис. 1). Они имеют полого-выпуклую форму с резко выраженным обогащением РЗЭ в области средней группы РЗЭ. Все спектры вод Приморья имеют четко выраженную отрицательную цериевую аномалию (Ce/Ce* – 0,26-0,50) и слабую аномалию гольмия (Ho/Ho* – 1,03-1,17).

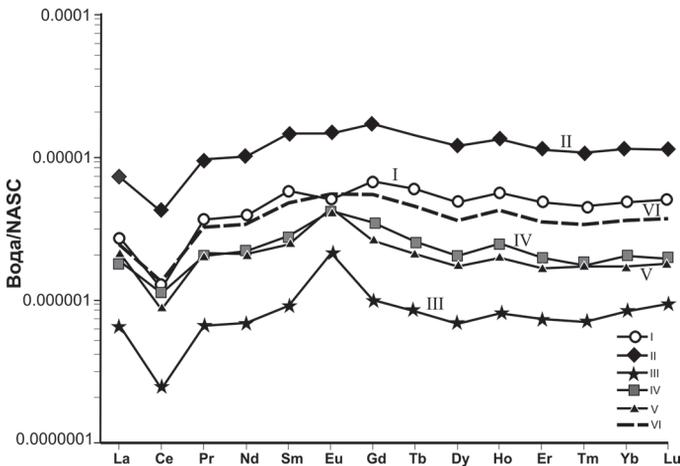


Рис. 1. Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в поверхностных водотоках различных областей Приморья, нормализованные по отношению к северо-американскому сланцу (NASC). Области: 1 – Восточно-Сихотэ-Алинская; 2 – Центрально-Сихотэ-Алинская; 3 – Западно-Сихотэ-Алинская; 4 – Южно-Приморская; 5 – Приханкайская; 6 – среднее по водотокам Приморья.

Основные различия в профилях нормализованных распределений РЗЭ вод различных областей Приморья определяются наличием в составе спектров либо положительной, либо отрицательной аномалии европия. При этом отрицательная европиевая аномалия характерна для водотоков с наиболее высокими концентрациями РЗЭ, которые расположены в пределах Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса ($Eu/Eu^* - 0,80-0,92$).

Таким образом, выявленный характер распределения растворенных форм РЗЭ в поверхностных водах различных областей Приморья свидетельствует о том, что они могут являться маркерами пород, через которых происходит питание поверхностных вод. При этом уровень содержания растворенных РЗЭ в поверхностных водах, вероятней всего, определяется концентрациями РЗЭ в породах водосборного бассейна и временем взаимодействия. Эти особенности поведения РЗЭ в пресных поверхностных водах позволяют корректно подойти к оценке регионального фона содержаний РЗЭ в растворенном речном стоке отдельных областей Приморья.

Европий является единственным элементом в составе пресных вод Приморья, который образует как отрицательные, так и положительные аномалии по отношению к северо-американскому сланцу. Предполагается, что степень концентрации Eu в поверхностных водах определяется его концентрациями в составе пород водосборного бассейна и косвенно отражает общий геохимический фон концентраций РЗЭ в зоне гипергенеза определенных территорий.

Положение 2. *Уровень и профиль распределения РЗЭ в углекислых минеральных водах определяется составом водовмещающей породы и содержанием в воде гидрокарбонат-иона. Присутствие HCO_3 вызывает избирательное накопление тяжелых РЗЭ по отношению к легким РЗЭ. Основной формой миграции РЗЭ в водах данного типа является $PЗЭ(CO_3)^+$.*

В качестве объектов исследования выбраны 4 основные месторождения углекислых минеральных вод Приморья: Ласточка, Фадеевское, Нижние Лужки, Горноводное, которые находятся в различных гидрогеологических обстановках и характеризуются разными типами водовмещающих пород. Месторождение Ласточка приурочено к северо-западному окончанию Центрально-Сихотэ-Алинского гидрогеологического массива; Фадеевское

и Нижние Лужки – юго-западному окончанию Центрально-Сихотэ-Алинского гидрогеологического массива; месторождение Горноводное располагается в пределах Восточно-Сихотэ-Алинского гидрогеологического массива. Геологическое строение и геохимия вод данных месторождений детально рассмотрено в работах А.Н. Челнокова и Б.И. Челноковой (1994), В.А. Чудаевой с соавторами (1999), О.В. Чудаева и др. (2000, 2001, 2003), Г.А. Челнокова и Н.А. Харитоновой (2008), Е.А. Вах (2009, 2010) и других исследователей.

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 порядка 50 м. Минеральные воды имеют минерализацию 2-5 г/л и содержание свободной углекислоты 1,5-4,0 г/л. По составу воды гидрокарбонатные, магниевые-кальциево-натриевые, рН равен 6,7. Для минеральных вод месторождения характерно наличие повышенных содержаниях SiO_2 , в среднем 38 мг/л.

Фадеевское месторождение минеральных вод расположено в Чугуевском районе Приморского края, в 10 км восточнее с. Булыга-Фадеево и приурочено к активной части крупного субширотного разлома, проходящего по долине ручья Ключ Иванов. Водовмещающие породы представлены трещиноватыми вулканогенно-осадочными образованиями верхней толщи самаркинской свиты (J_3 - K_1), состоящими преимущественно из песчаников и риолитов. Формирование минеральных вод происходит в верхней зоне пород глубиной до 30 м. Воды месторождения является 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 кальциево-натриево-магниевые, с рН 5,1-6,1.

Месторождение углекислых минеральных вод *Нижние Лужки* находится в Чугуевском районе Приморского края, в долине р. Павловка, крупного правого притока р. Уссури. Месторождение приурочено к мощной зоне дробления, сопровождающей Яблоневый разлом. Минеральные воды локализованы в верхней трещиноватой зоне верхнемеловых вулканогенно-осадочных пород приморской свиты сложенных 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, кальциево-натриевыми, железистыми, кремнистыми.

Месторождение минеральных вод *Горноводное* расположено на восточном склоне хребта Сихотэ-Алиня, в 60 км от п. Ольга, в пределах Восточно-Сихотэ-Алинской гидрогеологической провинции. Месторождение приурочено к мощной зоны дробления пород, которая протягивается вдоль центральной части долины р. Солонцовая. Водовмещающие породы месторождения представлены вулканогенными породами приморской серии позднемелового возраста: туфобрекчиями, игнимбритами, туфолавами и туфами кислого состава. Минеральные воды месторождения относится к трещинно-жильному типу и формируется в зоне активного водообмена при максимальной глубине циркуляции вод до первых сотен метров (А.Н. Челноков, 1997). 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. Для минеральных вод месторождения характерно наличие в их составе в повышенных количествах ряда микроэлементов: В, Li, Be, Ga, Ge, Sr и др. (Чудаева и др., 1999).

Приведенная краткая характеристика месторождений минеральных вод Приморья показывает, что водовмещающие структуры на рассматриваемых объектах представлены осадочными (преимущественно песчаниками – месторождение Ласточка и Фадеевское) и кислыми вулканическими породами (Нижние Лужки и Горноводное).

На всех месторождениях отчетливо проявлена зона гипергенеза, выраженная в виде

интенсивного выветривания пород, мощностью от 20 до 40 м. В этих пределах, в процессе взаимодействия вода–порода–газ формируются минеральные воды. Для минерального состава пород зон гипергенеза характерно широкое развитие гидроокислов железа, вторичных гидрослюд, глинистых минералов, а также карбонатов. По трещинам часто отмечается развитие вторичных агрегатов кальцита. Для состава пород зоны гипергенеза характерно резкое преобладание окисного железа над закисным, что определяется широким развитием в них лимонита и гетита.

Содержания РЗЭ в неизменных и измененных водовмещающих породах и минеральных водах месторождений приведены в таблице 2 и на рисунке 2. Концентрации РЗЭ в водовмещающих породах рассматриваемых месторождения минеральных вод колеблются в весьма широких пределах, – от 71 до 942 г/т. При этом наиболее низкие содержания РЗЭ характерны 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, содержания РЗЭ колеблется от 78 до 293 г/т.

Для всех неизменных и измененных водовмещающих пород месторождений минеральных вод характерно резкое преобладание доли легких РЗЭ в общем составе РЗЭ, доля которых колеблется от 79 до 93%. При этом в породах зоны гипергенеза соотношение между тяжелыми и легкими РЗЭ практически не меняется и остается близким к исходным неизменным породам.

Изучение водовмещающих пород показало, что основными минеральными формами проявления РЗЭ в водовмещающих породах месторождений Ласточка, Фадеевское и Горноводное являются фосфатные соединения, где основным минералом является монацит-

Таблица 2. Среднее содержание редкоземельных элементов в водовмещающих породах (г/т) и углекислых водах (мкг/л) месторождений минеральных вод Приморья.

	Месторождения углекислых минеральных вод											
	Ласточка			Фадеевское			Нижние Лужки			Горноводное		
	Порода	Вода		Порода	Вода		Порода	Вода		Порода	Вода	
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
n	3	3	4	2	2	4	4	3	4	2	5	4
La	28,65	59,79	0,1242	20,00	43,00	0,0245	151,37	44,10	3,9972	33,82	30,41	0,2094
Ce	56,54	127,57	0,1496	49,00	90,00	0,0708	285,28	85,48	6,6703	54,57	48,79	0,4486
Pr	6,07	13,17	0,0204	6,40	9,40	0,0124	34,35	9,78	0,8586	4,50	4,06	0,0759
Nd	н.о.	н.о.	0,1352	29,00	32,00	0,076	126,71	36,34	3,8954	24,37	21,94	0,457
Sm	3,54	8,22	0,628	8,70	6,60	0,0319	22,16	6,70	1,0854	4,41	4,24	0,274
Eu	0,62	1,02	0,4361	2,30	1,60	0,0124	0,45	0,48	0,15	1,20	1,30	0,1267
Gd	3,03	7,34	0,1508	8,90	5,60	0,0756	18,48	6,16	1,819	3,74	3,84	0,8073
Tb	0,40	0,92	0,0237	1,40	0,93	0,0145	2,19	0,85	0,3238	0,53	0,58	0,2121
Dy	2,22	4,89	0,2236	8,30	4,80	0,1001	10,68	4,93	2,1568	2,36	2,62	1,8342
Ho	0,46	0,97	0,0549	1,70	1,00	0,0243	1,83	0,99	0,514	0,56	0,64	0,494
Er	1,33	2,70	0,2039	5,00	3,00	0,0694	4,89	2,96	1,4948	1,68	1,92	1,6584
Tm	0,21	0,42	0,0226	0,67	0,37	0,0099	0,68	0,47	0,2147	0,32	0,35	0,2662
Yb	1,51	2,89	0,1714	4,20	2,60	0,0562	4,57	3,06	1,323	1,76	1,89	1,8436
Lu	0,22	0,45	0,0292	0,69	0,39	0,0088	0,65	0,46	0,2167	0,25	0,25	0,2971
ΣREE	104,81	230,34	2,37	146,26	201,29	0,59	664,26	202,75	24,72	134,07	122,84	9,00
LREE	95,42	209,76	1,49	115,40	182,60	0,23	620,31	182,88	16,66	122,87	110,74	1,59
HREE	9,38	20,58	0,88	30,86	18,69	0,36	43,95	19,88	8,06	11,20	12,10	7,41
LREE, %	91,05	91,07	32,92	78,90	90,71	38,85	93,38	90,20	67,38	91,65	90,15	17,68
HREE, %	8,95	8,93	67,08	21,10	9,29	61,15	6,62	9,80	32,62	8,35	9,85	82,32
La/Yb _n	1,84	2,00	0,07	0,46	1,60	0,04	3,21	1,40	0,29	1,86	1,56	0,01
Eu/Eu*	0,86	0,60	5,22	0,94	1,19	1,03	0,10	0,34	0,46	1,34	1,46	1,04
Ce/Ce*	0,93	0,99	0,63	1,18	0,97	0,83	0,86	0,90	0,78	0,92	0,91	0,76

Примечание: I – неизменные водовмещающие породы; II – измененные водовмещающие породы зоны гипергенеза. N – количество анализов. н.о. – элемент не определялся. Анализы выполнены на ИСП-МС спектрометре Agilent 7500 в ДВГИ ДВО РАН (аналитики М.Г. Блохин, Е.В. Еловский).

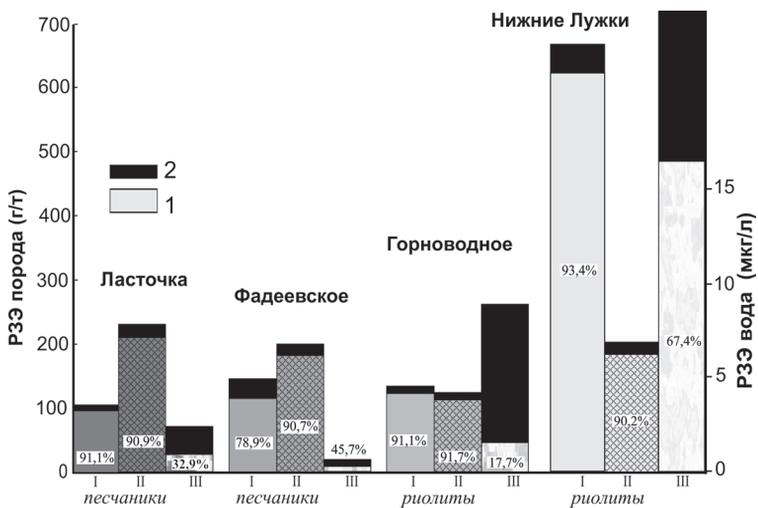


Рис. 2. Содержание легких (1) и тяжелых (2) редкоземельных элементов в водовмещающих неизменных (I) и измененных (II) породах и минеральных водах (III) месторождений Приморья. В процентах показана доля легких лантаноидов в общем составе РЗЭ породы.

Се. В составе водовмещающих пород Нижние Лужки выявлены достаточно крупные новообразованные агрегаты минералов фторкарбонатной группы, представленных паразитом – $\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La})_2[\text{CO}_3]_3\text{F}_2$ и бастнезитом – $\text{Ce}[\text{CO}_3](\text{OH}, \text{F})$.

Распределение РЗЭ в водовмещающих породах рассматриваемых месторождений, нормализованных к северо-американскому сланцу, приведены на рисунке 3. Полученные спектры показывают, что водовмещающие породы каждого месторождения имеют свои специфические характеристики, отражающиеся особенностями фракционирования в них РЗЭ.

Неизменные песчаники месторождения Ласточка имеют пологий сглаженный слабо дифференцированный профиль распределения РЗЭ с обогащением легких РЗЭ и деплетированием тяжелых. На спектре отчетливо выделяется отрицательная европиевая аномалия ($\text{Eu}/\text{Eu}^* - 0,86$).

Для неизменных песчаников месторождения Фадеевское характерен слабо дифференцированный профиль распределения РЗЭ, с обеднением легких и обогащением тяжелых РЗЭ ($\text{La}/\text{Yb}_n - 0,46$). Спектр распределения РЗЭ характеризуется наличием слабой положительной европиевой аномалии ($\text{Eu}/\text{Eu}^* - 1,18$). Для песчаников зоны гипергенеза месторождения характерно обогащение пород легкими РЗЭ и обеднением тяжелыми РЗЭ по отношению к северо-американскому сланцу ($\text{La}/\text{Yb}_n - 1,60$).

Водовмещающие вулканогенные породы месторождения Нижние Лужки характеризуются довольно дифференцированным спектром распределений РЗЭ, с ярко выраженным обогащением легкими РЗЭ и обеднением тяжелыми ($\text{La}/\text{Yb}_n - 3,21$). Характерной чертой профиля распределения РЗЭ является ярко проявленная европиевая аномалия ($\text{Eu}/\text{Eu}^* - 0,10$). Редкоземельный профиль распределения РЗЭ пород зоны гипергенеза во многом схож с неизменными водовмещающими вулканитами, однако он более пологий и менее дифференцирован ($\text{La}/\text{Yb}_n - 1,40$).

Для пород месторождения Горноводное, представленных туфолитами кислого состава, не наблюдается существенных различий в профилях распределения РЗЭ в измененных и неизменных водовмещающих породах. Профили пород слабодифференцированы ($\text{La}/\text{Yb}_n - 1,55-1,86$), имеют положительную аномалию европия ($\text{Eu}/\text{Eu}^* - 1,34-1,46$).

Полученные результаты показывают, что для большинства рассмотренных месторож-

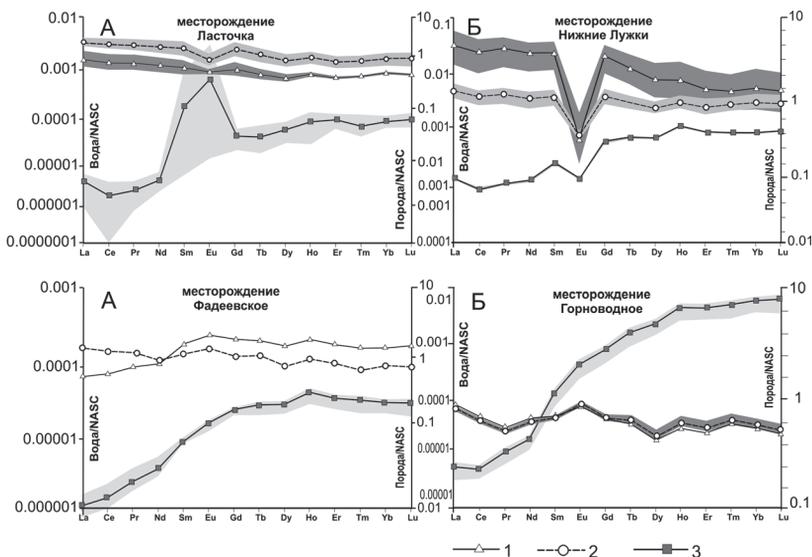


Рис. 3. Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в водовмещающих породах и минеральных водах месторождений Приморья, локализованные в осадочных (А) и вулканогенных (Б) породах: 1 – исходные неизменные породы; 2 – породы зоны гипергенеза; 3 – высокоминерализованные углекислые воды. Серым показано поле изменений концентраций редкоземельных элементов в водах и породах.

дений минеральных вод отчетливо наблюдается совпадение профилей распределения РЗЭ в неизменных и измененных породах, слагающих зону гипергенеза (рис. 3.). На месторождениях минеральных вод, формирующихся по осадочным породам, происходит существенное накопление РЗЭ. В зонах гипергенеза вулканогенных пород месторождений минеральных вод Горноводное и Нижние Лужки, наблюдается обеднение верхних горизонтов водовмещающих пород РЗЭ. Соотношение РЗЭ в зонах гипергенеза, по отношению к исходным неизменным породам показывает, что зоны гипергенеза, сформированных по осадочным породам (месторождение Ласточка и Фадеевское), характеризуются накоплением легких и выносом тяжелых РЗЭ. Для зон гипергенеза месторождений минеральных вод, сформированных по вулканогенным породам кислого состава (Нижние Лужки и Горноводное), отмечается обеднением группой легкими и обогащение тяжелыми РЗЭ.

Содержания РЗЭ в углекислых гидрокарбонатных водах рассматриваемых месторождений колеблется в весьма широких пределах, от 0,60 до 25 мкг/л. Наиболее низкие содержания РЗЭ характерны для минеральных вод месторождения Фадеевское, а наиболее высокие – для месторождения Нижние Лужки (см. рис. 2). Уровень концентрации РЗЭ, в минеральных водах значительно выше для месторождений, локализованных в вулканогенных толщах, чем в осадочных комплексах. Характерной особенностью минеральных вод является их обогащение тяжелыми РЗЭ и деплетирование легкими. Доля тяжелых РЗЭ колеблется от 32 до 82%. Наиболее обогащены тяжелыми РЗЭ минеральные воды месторождения Горноводное, наименее – минеральные воды Нижние Лужки.

Профили распределений РЗЭ для минеральных вод различных месторождений, нормализованных к северо-американскому сланцу, имеют относительно сглаженный пологий вид с подъемом кривой в область тяжелых РЗЭ, и характеризуют ярко выраженное фракционирование легких и тяжелых РЗЭ (рис. 3). При этом для минеральных вод каждого месторождения отмечаются определенные специфические особенности распределения РЗЭ,

указывающие на определенные особенности 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 ее возникновение вероятней всего определяется интенсивным растворением альбита в процессе взаимодействия вода-порода и переводом европия в водную фазу (Челноков, Харитонов, 2008).

Поведение растворенных форм РЗЭ в гидрокарбонатных средах оценивались по спектрам распределений концентраций РЗЭ, нормированных к водовмещающим породам зон гипергенеза рассматриваемых месторождений (рис. 4). Установлено, что в углекислых минеральных водах подвижность и устойчивость растворимых карбонатных комплексных соединений РЗЭ постепенно растет от легких к тяжелым, что отражает общую закономерность усиления ионной поляризации трехзарядных ионов РЗЭ при увеличении 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 состав новообразованных минеральных форм, тогда как тяжелые поступают в растворенной форме в водные растворы. Выявленная закономерность в определенной мере соответствует литературным данным по исследованию распределений РЗЭ в растворенной форме в природных кислых водах вулканических областей (Johannesson et al., 1996; Gammons et al., 2003; Zozau, 2004; и др.), в том числе и термальных вод Курильских островов (Чудаева, Чудаев, 2003, 2004, 2010).

Форма миграции РЗЭ в водах была определена с помощью метода, обрисованного в общих чертах в работе Болла и др. (Ball et al., 1991). 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 в моделировании форм миграции (например, 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 (Johannesson, 1996; Shand, Chudaev, 2005). Полученные результаты показывают, что РЗЭ в минеральных водах Приморья находятся в основном в форме карбонатных комплексов.

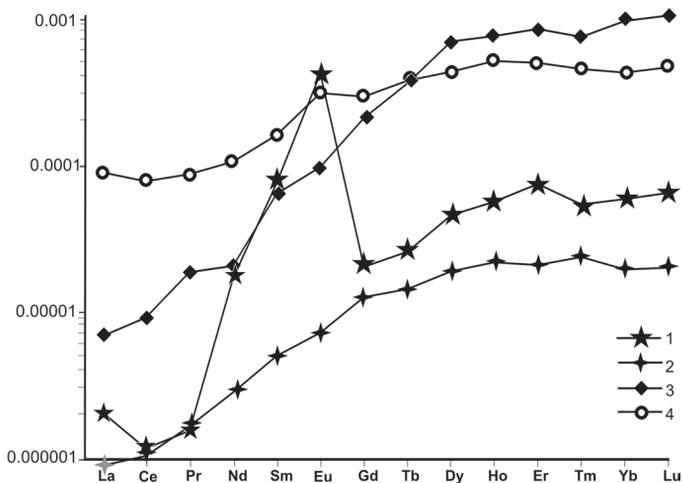


Рис. 4. Спектры распределения коэффициентов концентрации редкоземельных элементов в углекислых минеральных водах месторождений Приморья, нормированные к водовмещающим породам зоны гипергенеза. Месторождения: 1 – Ласточка; 2 – Фадеевское; 3 – Горноводное; 4 – Нижние Лужки.

Таким образом, особенности распределений РЗЭ в минеральных водах определяются, с одной стороны, химическими свойствами РЗЭ и характером их поведения в гидрокарбонатных средах, а с другой – составом пород зоны гипергенеза. Общей закономерностью поведения РЗЭ в гидрокарбонатных средах является существенное обогащение минеральных вод тяжелыми РЗЭ. При этом минеральные углекислые воды каждого месторождения имеют свои характерные черты распределения РЗЭ, отражающие основные особенности гидрогеологического строения месторождения и состава пород.

Выявленные закономерности поведения РЗЭ в пресных и минеральных водах могут служить научной основой для разработки новой методики точной идентификации источника розлива бутилированных минеральных вод. Проблема подтверждения подлинности генезиса минеральных лечебных и лечебно-столовых минеральных вод определяется тем, что в последние годы, в связи с ростом номенклатуры разливаемых минеральных вод и объемов производства, неуклонно возрастает количество фальсификаций данной продукции. Действующая в настоящее время законодательная база по оценке качества минеральных вод (ГОСТ 13273-88 и др.) устарела и не учитывает изменившиеся в последние годы особенности технологии производства минеральных вод, что позволяет производителям в значительной мере ее фальсифицировать. В настоящее время широко развивается производство «искусственных» минеральных вод, изготовленных с помощью технологических методов с целью имитации химического состава природных минеральных вод.

Автором был изучен состав РЗЭ трех марок бутилированных минеральных вод: – Ласточка, Горноводное и Шмаковское, и проведено их сопоставление с природными водами указанных выше месторождений. Установлено, что уровень концентраций РЗЭ в бутилированных минеральных водах составляет от 0,17 до 0,54 мкг/л, что значительно ниже, чем в природных минеральных водах. Однако, несмотря на низкие концентрации в них РЗЭ, профили распределений РЗЭ в бутилированных водах определенных марок в значительной мере сопоставимы с профилями РЗЭ природных месторождений углекислых минеральных вод (рис. 5). Полученные результаты показывают, что характер распределения РЗЭ в бутилированных водах может рассматриваться в виде надежного критерия для идентификации их природного происхождения и соответствия источнику, который используется для розлива минеральных бутилированных вод.

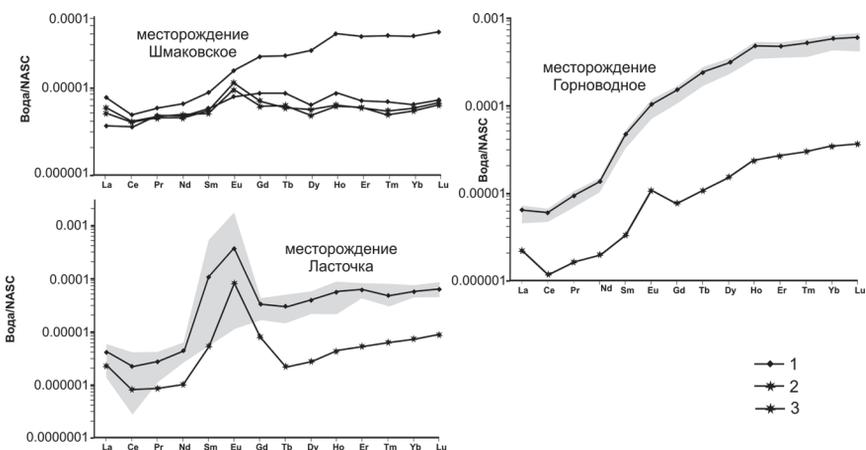


Рис. 5. Спектры распределения концентрации редкоземельных элементов в природных и бутилированных минеральных водах месторождений Приморского края. 1 – природные минеральные воды; 2-3 – бутилированные минеральные воды.

Положение 3. Формирование кислых рудничных вод в зоне окисления сульфидных руд сопровождается интенсивным выносом РЗЭ из водовмещающих пород и формированием в водах аномально высоких концентраций РЗЭ (до 16 мг/л), представленными растворимыми сульфатными комплексными соединениями, обогащенными РЗЭ средней группы.

Изучение характера поведения РЗЭ в сульфатных водах проводилось на разрабатываемом Березитовом золото-полиметаллическом месторождении, которое находится в Тындинском районе Амурской области. Месторождение расположено в верховьях ручья Константиновский – мелкого левого притока нижнего течения р. Хайкта, правого притока р. Большой Ольдой. Месторождение залегает в порфировидных гранитах Хайктинско-Орогжанского массива палеозойского возраста и представляет собой крутопадающее воронкообразное тело, сложенное однородными мусковит-кварцевыми рудоносными метасоматическими породами, в составе которых в значительных количествах (до 1%) находится вкрапленность граната и турмалина. На поверхности рудное тело образует вытянутую линзовидную зону, длина которой 950 метров, а мощность – от 10-15 м до 110 м.

Золотосодержащие руды распределены относительно равномерно в метасоматитах месторождения в виде сложного сульфидного штокверка, отчетливо заполняя многочисленную систему сложных трещин, часто цементируя обломки вмещающих их метасоматитов. Наиболее распространенными рудными минералами месторождения являются галенит, сфалерит, пирит, пирротин, магнетит.

По вещественному составу руды месторождения относятся к малосульфидному и умеренносульфидному типу с содержаниями сульфидов от 5 до 15%, и к золото-свинцово-цинковому минеральному типу, со средними содержаниями основных полезных компонентов сульфидных руд: Au – 4 г/т, Ag – 15 г/т, Pb – 0,6% и Zn – 0,9%.

Зона окисления сульфидных руд на месторождении развита незначительно. Ее мощность не превышает 5-7 м. Вторичные минералы зоны окисления сульфидных руд представлены преимущественно лимонитом, гидрогетитом, ковеллином, мелантеритом, малахитом, халькантитом, смитсонитом и церруситом.

Содержания РЗЭ в порфировидных гранитах Хайктинско-Орогжанского массива и в рудоносных метасоматитах месторождения примерно одинаковы (табл. 3) и близки к уровню средних концентраций РЗЭ для гранитов верхней части континентальной коры (Григорьев, 2003). Для всех пород месторождения отмечается преобладание легких РЗЭ цериевой группы. На диаграмме распределений концентраций РЗЭ, нормированных к хондриту, породы месторождения образуют серию сближенных однотипных пологих кривых спектров (рис. 6). Для них характерно слабо фракционированное распределение РЗЭ с обогащением легкими и обеднением тяжелыми лантаноидами, а также наличие четко выраженной отрицательной европиевой аномалии (Eu/Eu* – 0,43-0,78).

Основным редкоземельным минералом в гранитах является алланит (ортит), который представлен в породах единичными идиоморфными однородными по составу агрегатами, реже – гидротированными разностями, содержащие в себе участки с высокими и низкими концентрациями РЗЭ. В метасоматических породах редкоземельная минерализация представлена в основном алланитом и монацитом, а также весьма редкого минерала из группы арсеносиликатов – червандонита-(Ce) (Вах и др., 2010). Среди монацитов часто встречаются отдельные разновидности, содержащие в своем составе до 1-2% As.

Основные гидрогеологические особенности месторождения определяются наличием мощной зоны развития многолетнемерзлых пород (глубиной до 180 м), интенсивностью и характером проявления тектонических процессов в гранитах и рудоносных метасоматитах. На месторождении выделяются грунтовые, трещинно-жильные и рудничные подземные воды. Наиболее распространены трещинно-жильные воды, которые приурочены к многочисленным разрывным нарушениям. По химическому составу трещинно-

Таблица 3. Содержание растворимых форм редкоземельных элементов в породах (г/т), подземных и поверхностных водах (мкг/л) Березитового месторождения.

Элементы	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
La	35,78	37,92	5,51	1441,87	348,66	98,36	298,79	193,40	0,88	4,68	0,80
Ce	72,14	72,30	6,11	5691,57	1021,30	210,20	693,94	486,23	1,31	8,02	1,48
Pr	8,19	7,70	0,51	842,20	134,23	21,84	70,25	63,32	0,23	0,83	0,20
Nd	29,98	27,24	1,89	4247,04	628,00	82,10	262,16	264,77	0,87	2,90	0,77
Sm	5,33	4,46	0,20	1053,91	128,17	13,03	44,08	51,61	0,15	0,45	0,13
Eu	1,27	0,96	0,04	179,70	21,92	2,41	8,05	8,94	0,03	0,09	0,03
Gd	4,86	4,31	0,42	993,81	134,95	15,50	51,00	55,44	0,13	0,56	0,15
Tb	0,66	0,57	0,05	142,25	18,23	1,93	6,47	7,51	0,02	0,07	0,02
Dy	3,87	3,09	0,25	775,75	96,55	9,52	33,24	38,70	0,09	0,36	0,10
Ho	0,73	0,65	0,05	125,40	16,34	1,66	5,59	6,60	0,02	0,07	0,02
Er	2,03	1,77	0,12	329,60	41,16	3,98	13,65	15,98	0,04	0,17	0,05
Tm	0,32	0,29	0,01	37,16	4,75	0,44	1,47	1,87	0,01	0,02	0,01
Yb	1,96	1,94	0,05	226,62	27,70	2,32	8,07	10,46	0,04	0,11	0,04
Lu	0,34	0,30	0,01	31,13	3,85	0,34	1,11	1,52	0,01	0,02	0,01
REE	167,47	163,49	15,21	16118,00	2625,82	463,63	1497,85	1206,36	3,82	18,34	3,79
LREE, %	91,17	92,10	93,77	83,49	86,92	92,30	91,95	88,55	90,81	92,50	89,84
HREE, %	8,83	7,90	6,23	16,51	13,08	7,70	8,05	11,45	9,19	7,50	10,16
(La/Yb) _n	12,40	13,28	74,86	4,32	8,55	28,80	25,15	12,56	14,95	28,90	13,59
Eu/Eu*	0,75	0,66	0,41	0,53	0,50	0,52	0,52	0,51	0,64	0,55	0,65
Ce/Ce*	0,98	0,97	0,69	1,22	1,14	1,05	1,12	1,06	0,69	0,91	0,87

Примечание: I – граниты Хайктинско-Орогжанского массива (среднее из 3 анализов); II – рудоносные метасоматиты (среднее из 7 анализов); III – подземные трещинно-жильные воды из разлома «Центральный»; IV-VI – рудничные воды (IV – шт. № 5; VI – шт. № 2, пробы 2009 г., среднее из 3 анализов; VI – шт. № 2, проба 2010 г.); VII-VIII – поверхностные воды руч. Константиновский (VII – пробы 2009, среднее из 2 анализов; VIII – пробы 2010 г., среднее из 3 анализов); IX-X – поверхностные воды р. Хайкта (IX – выше по течению устья руч. Константиновского; X – ниже по течению устья руч. Константиновского); XI – подземные воды долины р. Хайкта. Показатели (La/Yb)_n, Eu/Eu*, Ce/Ce* рассчитаны по отношению к хондриту. Определение содержаний 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).

жильные воды сульфатно-гидрокарбонатные, натриево-кальциевые. Общая минерализация составляет 0,1-0,5 г/л. Воды слабощелочные (pH – 7,3-8,0), с общей жесткостью 0,8-1,7 мг-экв/л. В микрокомпонентном составе вод отмечаются повышенные концентрации следующих элементов (мг/л): Mn – 9; Zn – 10; Sr – 1,3; Cu – 0,08; Cd – 0,06; Ba – 0,05.

Рудничные воды месторождения техногенной природы формируются в штольневых подземных горных выработках месторождения, пройденных в конце XX века в процессе геологической разведки рудного объекта. Они представлены растворами желтого, бурого-желтого цвета, которые содержат в своем составе большое количество взвешенных частиц. По химическому составу они кислые (pH 3,6-5,0), существенно сульфатные, магниевые-кальциевые-кальциевые, с общей минерализацией до 10 г/л. Характеризуются высокими концентрациями рудных элементов (мг/л): Al – 4300; Fe – 1600; Zn – 1670; Mn – 520; Cu – 52; Cd – 5,5; Co – 5; Ni – 2,6; U – 1,2.

Вытекая из штольневых горизонтов рудничные воды, смешиваясь с поверхностными грунтовыми водами и дождевыми осадками, попадают в верхнюю и среднюю часть руч. Константиновского, а также в систему р. Хайкта.

В рудничных сульфатных водах месторождения, а также в поверхностных водах руч. Константиновского, установлены высокие концентрации РЗЭ (табл. 3). Наиболее высокие содержания РЗЭ, до 16 мг/л, характерны для рудничных вод штольни № 5. По отношению к поверхностным водам р. Хайкта уровень превышения фоновых концентра-

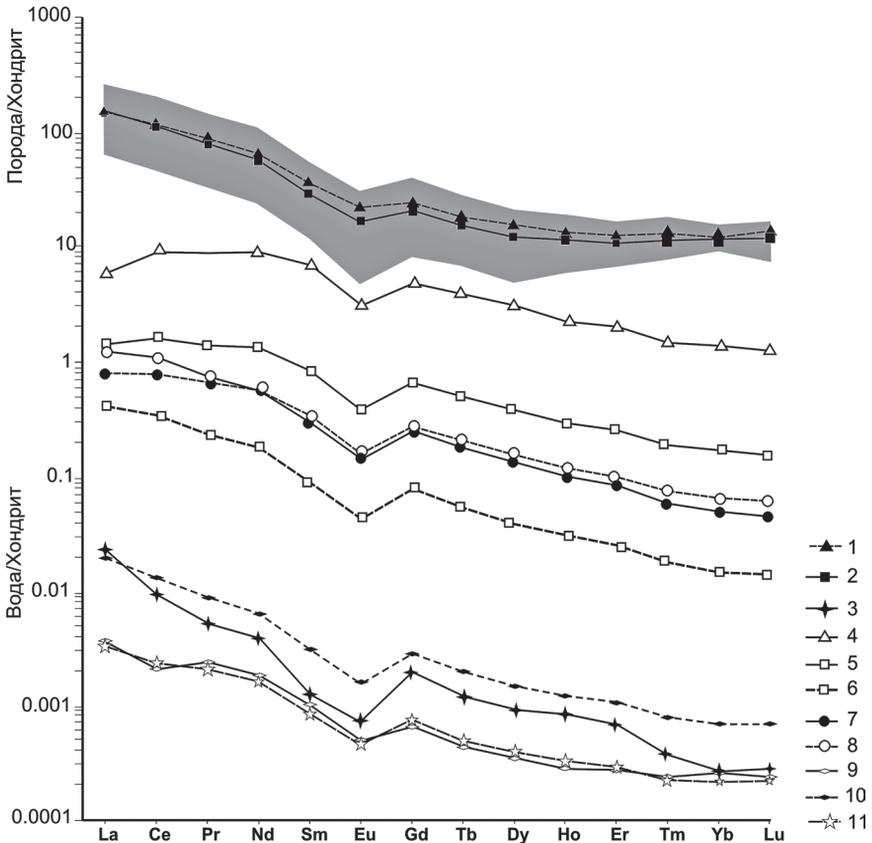


Рис. 6. Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в породах и водных средах Березитового месторождения, нормированные к хондриту (McDonough, 1995). 1 – порфировидные граниты Хайтинско-Орогжанского массива (среднее из 3 анализов); 2 – рудоносные метасоматиты с золотосодержащей сульфидной минерализацией (среднее из 7 анализов); 3 – подземные трещинно-жильные воды из разлома «Центральный»; 4 – рудничные воды центральной части месторождения (штольня № 5); 5-6 – рудничные воды вытекающие из штольни № 2 (5 – среднее из 3 анализов, пробы 2009 г., 6 – проба 2010 г.); 7-8 – поверхностные воды руч. Константиновский (7 – среднее из 2 анализов, пробы 2009; 8 – среднее из 3 анализов, пробы 2010 г.); 9-10 – поверхностные воды р. Хайкта (9 – выше по течению от устья руч. Константиновского, 10 – ниже по течению от устья руч. Константиновского); 11 – подземные воды долины р. Хайкта. Серым показано поле изменения концентрации редкоземельных элементов в породах и рудах Березитового месторождения.

ций РЗЭ в рудничных водах штольни № 5 превышает порядка 4 000 раз. Для рудничных вод штольни № 2, выходы которой расположены в 1 км от рудного тела, установлены более низкие концентрации РЗЭ, что обусловлено значительной степенью их разбавления трещинно-жильными водами, приуроченными к зонам дробления в гранитах. Для трещинно-жильных вод месторождения характерны крайне низкие содержаниями РЗЭ. Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс обогащения водных сред месторождения РЗЭ обусловлен формированием кислых сульфатных рудничных вод.

Таким образом, в процессе формирования кислых сульфатных вод в зоне окисления

сульфидных руд происходит значительный вынос РЗЭ из водовмещающих пород и руд месторождения, что способствует образованию в водных средах аномально высоких концентраций РЗЭ в растворенных формах.

Изучение характера распределений растворимых форм РЗЭ в подземных и поверхностных водах, нормированных к хондриту, показывает, что спектры распределений РЗЭ в породах и водах по конфигурации сопоставимы между собой (рис. 6). Некоторые особенности характера распределения РЗЭ в водных средах по отношению к породам определяются наличием более выраженной европиевой аномалии ($Eu/Eu^* - 0,50-0,64$), а также значительным разбросом соотношений между легкими и тяжелыми РЗЭ ($La_n/Yb_n - 4,32-74,86$). При этом наиболее существенные отличия в характере распределения РЗЭ характерны для высокоминерализованных рудничных вод, в составе которых отмечается увеличение доли тяжелых РЗЭ, а также наиболее слабая степень фракционирования РЗЭ. При этом спектр распределения в области легких РЗЭ характеризуется преобладанием Ce, Nd, Pr и Sm над La. По мере уменьшения содержаний РЗЭ в водных средах, связанных с разбавлением рудничных вод грунтовыми водами и атмосферными осадками, спектр распределений элементов в этой области принимает стандартный вид с постепенным уменьшением концентраций от La к Eu.

Особенности накопления и миграции РЗЭ в поверхностных и подземных водах зоны гипергенеза сульфидных руд рассмотрены по соотношениям их концентраций в системе вода-порода. Анализ полученных результатов показывает, что в рудничных водах месторождения происходит селективное накопление следующих наиболее легкоподвижных элементов: $Mn < REE < Cu < Y < Zn < Cd < Ni < U < Co$. При этом накопление в составе рудничных вод Cd, Ni и Co связано с растворением сфалерита (Cd), пирита и пирротина (Co и Ni), где эти элементы являются ведущими элементами-примесями в составе данных минералов. По степени миграционных способностей РЗЭ сопоставимы с такими элементами, как Cu и Zn, которые в кислой среде формируют легкоподвижные комплексные соединения.

Спектры распределений коэффициентов концентраций редкоземельных элементов, нормированных к рудоносным породам месторождения, показывают, что в процессе формирования кислых рудничных вод происходит фракционированная миграция РЗЭ из вмещающих пород, приводящая к обогащению средней части спектра (рис. 7).

Выявленная закономерность особенности накопления РЗЭ и их перераспределения в ходе формирования кислых рудничных вод в значительной степени отличается от приведенных в литературе данных (Чудаева, 2010) о характере фракционирования РЗЭ в растворенной форме в кислых термальных водах о. Кунашира. Для последних характерно закономерное нарастание значений накопления от группы легких к группе тяжелых РЗЭ. В тоже время в литературе отмечаются аналогичные примеры обогащения кислых вод средней части спектра РЗЭ (Gimeno, 2000; Johannesson, 1996).

Высокие значения концентраций для группы средних и тяжелых РЗЭ, несомненно, отражают их более высокую миграционную способность в водных средах, которая характерна как для высокоминерализованных кислых вод, так и для нейтральных пресных вод, со слабой степенью минерализации. Полученные данные подтверждают выявленную рядом авторов (Чудаева, 2010; Gimeno, 2000; Sholkovitz, 1995) закономерность о более слабых миграционных способностях в водных средах группы легких РЗЭ (Дубинин, 2006).

Выявленные закономерности накопления и миграции РЗЭ в водных средах месторождения объясняются особенностями их химических свойств. Все РЗЭ, по растворенным формам миграции химических элементов, относятся к 8-электронным элементам-комплексобразователям, которые характеризуются низкой степенью растворимости своих гидроокисных соединений, но способны к образованию растворимых комплексных соединений с ведущими катионами вод, где в первую очередь преобладает Fe, Mn и Zn (Крайнов, 1992). Их концентрация в водных растворах зависит от кислотно-щелочных

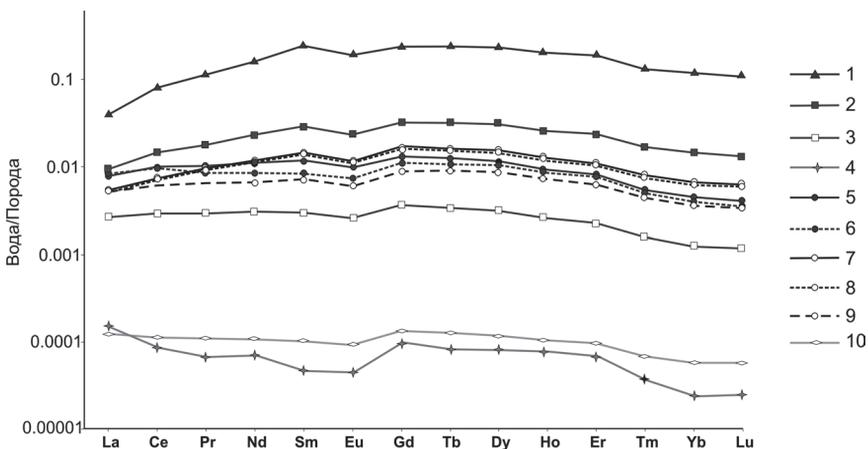


Рис. 7. Спектры распределения коэффициентов концентрации редкоземельных элементов, нормированных по отношению к рудоносным метасоматитам, в подземных и поверхностных водах Березитового рудного поля. 1 – рудничные воды штольни № 5, 2 – рудничные воды штольни № 2 (отбор 2009 г.), 3 – рудничные воды штольни № 2 (отбор 2010 г.); 4 – трещинно-жильные воды из разлома «Центральный»; 5-6 – руч. Константиновский в верхней (5) и среднем (6) течении (отбор 2009 г.); 7-9 – руч. Константиновский в верхнем (7), среднем (8) и нижнем (9) течении (отбор 2010 г.); 10 – р. Хайкта, ниже впадения руч. Константиновского.

условий среды и наличия лигандов, способных образовывать с РЗЭ различные комплексные соединения. В кислотных средах наибольшее сродство с РЗЭ имеет лиганд $(\text{SO}_4)^{2-}$, который образуется при растворении сульфидных руд, что в значительной степени и определяет высокие концентрации РЗЭ в кислых сульфатных водах месторождения. Устойчивость 8-электронных элементов-комплексообразователей в водных средах увеличивается с ростом заряда иона элемента, его ионного потенциала и электроотрицательности. Поэтому с увеличением порядкового номера элемента в ряду La-Lu увеличивается накопление РЗЭ в водной среде и в тоже время возрастает их способность к образованию комплексов, более устойчивых по своим миграционным способностям. Эта закономерность в целом выдерживается для водных сред зоны гипергенеза сульфидных руд месторождения, но вместе с тем полностью не объясняет выявленную специфику селективного накопления элементов средней части ряда РЗЭ. Вероятно, это определяется тем, что ионы тяжелых РЗЭ могут быть малоустойчивыми в сульфатных комплексных соединениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования в области гидрогеохимии РЗЭ позволяют сделать следующие основные выводы, отражающие основные закономерности накопления и миграции РЗЭ в пресных и кислых минерализованных водах гидрокарбонатного и сульфатного состава Дальнего Востока России:

1. В ряду пресные гидрокарбонатные – углекислые минеральные гидрокарбонатные – кислые минерализованные сульфатные воды, по мере уменьшения pH среды и увеличения степени минерализации вод, отмечается общая тенденция нарастания концентраций и подвижности РЗЭ в водных средах, что определяется увеличением миграционных свойств РЗЭ в системе «вода-порода» при формировании вод определенного состава. При этом уровень концентраций и подвижность РЗЭ в водных средах сульфатного состава значительно выше, чем в кислых гидрокарбонатных.

2. Общей закономерностью поведения РЗЭ в пресных и кислых водах является их обеднение легкими РЗЭ. Низкие миграционные свойства легких РЗЭ и их низкая устойчивость в водных средах различного состава обусловлены: во-первых – их более значительными сорбционными свойствами к глинистым минералам зоны гипергенеза; во-вторых – способностью легких РЗЭ входить в структуру новообразованных гипергенных карбонатных минералов, что в значительной степени определяется близостью атомного радиуса легких РЗЭ (187-181 нанометр) и кальция (191 нанометр).

3. Отмечается существенные различия в поведении РЗЭ в кислых гидрокарбонатных и сульфатных водных средах. В углекислых минеральных водах подвижность и устойчивость растворимых карбонатных комплексных соединений РЗЭ постепенно растет от легких к тяжелым, что отражает общую закономерность усиления ионной поляризации трехзарядных ионов РЗЭ при увеличении их атомного номера. В сульфатных водных средах наиболее подвижными и устойчивыми являются РЗЭ средней группы. Вероятней всего это определяется тем, что ионы тяжелых РЗЭ являются малоустойчивыми в сульфатных комплексных соединениях.

4. Уровень и характер накопления отдельных РЗЭ (особенно европия) в углекислых минеральных водах отдельных месторождений определяется особенностями геологического строения водовмещающих толщ, гидрогеологическими и прочими условиями, что в конечном итоге усложняет общую картину миграции РЗЭ в системе «вода–порода» зон гипергенеза. При этом минеральные воды каждого месторождения приобретают определенные специфические черты, отражающие особенности распределения в них РЗЭ.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Центральные издания, входящие в перечень ВАК

1. Харитоновна Н.А., Челноков Г.А., Вах Е.А., Карабцов А.А., Зыкин Н.Н. Фадеевское месторождение углекислых минеральных вод Приморья // Тихоокеанская геология. – 2010. – № 1. – С. 83–96.

2. 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.

3. Вах Е.А., Еловский Е.В. Содержание РЗЭ в минеральных водах и водовмещающих породах Фадеевского месторождения (Приморский край) // Вестник ДВО РАН. – 2010. – № 1. – С. 114–119.

4. Вах Е.А., Харитоновна Н.А. Геохимия и распределение редкоземельных элементов в подземных водах и водовмещающих породах месторождения минеральных вод Нижние Лужки // Инженерная геология. – № 4. – 2010. – С.60–67.

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., Брагин И.В., Вах Е.А. // Изотопный состав (природных) вод юга Дальнего Востока России. – Тихоокеанская геология. – 2012. – Т. 31. – № 2. – С. 75–86.

ИЗДАНИЯ ЗА РУБЕЖОМ

7. 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. – pp. 969–972.

8. Вах Е.А. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах и водовмещающих породах месторождений минеральных вод Приморья // Материалы V Международной научной конференции студентов и аспирантов, посвященной 90-летию Днепропетровского национального университета «География, геоэкология, геология: опыт научных исследований». Украина. – г. Днепропетровск. – 2008. – С. 69–73.

9. Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., **Vakh E.A.** Rare earth elements in water from sedimentary bedrocks of Sikhote-Alin ridge, Russia // Volume of Abstract of 33 International Geological Congress. – Norway – 2008 – pp. 345–346.

10. 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 Editor: B.S. Paliwal Scientific Publishers (India). – Jodhpur. – 2009. – pp. 311–329.

11. Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., **Vakh E.A.** REEs in high pCO₂ groundwater from volcanic-sedimentary bedrocks of Sikhote-Alin ridge (Russia) // *Geochemica et Cosmochimica Acta. Special Supplement.* – 2009. – Volume: 7. – Issue: 13. – pp. A646–A646

12. Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., **Vakh E.A.** Geochemistry and origin of mineral groundwater from Fadeevka SPA (Far East of Russia) // International Association of Hydrogeochemists, IAH 2010. – г. Краков (Польша). – 2010. – pp. 605–606.

13. 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). // *Water-Rock Interaction – Birkler & Torres-Alvarado (eds).* – 2010. – pp. 473–476.

14. **Vakh E.A.**, Vakh A.S., Kharitonova N.A. The first data about the concentrations REEs in waters from weathering zone of Berezitovoe gold deposit (Primurye, Russia) // *Goldschmidt 2011 Earth, Life and Fire, Prague.* – Czech Republic. – 2011. – 168 p.

Другие издания

15. **Вах Е.А.**, Тарасенко А.И., Чепкая Н.А. Экологическое состояние месторождения минеральных вод «Ласточка» и оценка воздействия на него Лучегорского разреза ЗАО «ЛуТЭК» // Научные школы Сибири: Взгляд в будущее. Труды третьей междисц. интеграц. конф. молодых ученых СО РАН и высшей школы. Иркутск. – 2005. – Т. I. – С. 47–53.

16. **Вах Е.А.**, Чепкая Н.А. Прогноз возможного воздействия Лучегорского разреза ЗАО «ЛуТЭК» на качество месторождения минеральных вод «Ласточка» // Современные проблемы геологии, геохимии и геоэкологии Дальнего Востока России. ДВГИ ДВО РАН. – Владивосток. – 2006. – С. 77–79.

17. **Вах Е.А.**, Харитонов Н.А. Проблема сохранения качества минеральных вод месторождения «Ласточка» // Региональная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике. ДВГУ. – Владивосток. – 2006. – С. 146–147.

18. **Вах Е.А.**, Харитонов Н.А. Динамика изменения качества минеральных вод месторождения «Ласточка» // Материалы XXII Всероссийской молодежной конференции «Строение литосферы и геодинамика». ИЗК СО РАН. – Иркутск. – 2007. – С. 182–183.

19. **Вах Е.А.**, Харитонов Н.А. Геохимия редкоземельных элементов Фадеевского месторождения минеральных вод // Материалы 2-ой региональной конференции молодых ученых «Современные проблемы геологии, геохимии и геоэкологии Дальнего Востока России». ДВГИ ДВО РАН. – Владивосток. – 2008. – С. 213–216.

20. **Вах Е.А.**, Харитонов Н.А. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах и водовмещающих породах Фадеевского месторождения минеральных вод // I Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов, посвященная памяти академика А.П. Карпинского. СПб: – ВСЕГЕИ – Санкт-Петербург. – 2009. – С. 334–337.

21. **Вах Е.А.**, Харитонов Н.А. Геохимия редкоземельных элементов минеральных вод месторождения «Нижние Лужки» Приморье. // Региональная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике. – МГУ. – Москва. – 2009. – С. 43–45.

22. **Вах Е.А.**, Харитонов Н.А. РЗЭ в холодных углекислых минеральных водах и водовмещающих породах месторождений Фадеевское и Горноводное (Приморский край, Россия) // Всероссийское совещание по подземным водам востока России (XIX Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока). – г. Тюмень. – 2009. – С. 178–191.

23. **Вах Е.А.**, Харитонов Н.А. Геохимия редкоземельных элементов минеральных вод

месторождения «Нижние Лужки» Приморье // Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике. – Владивосток. – 2010. – С. 40–41.

24. **Вах Е.А.**, Харитоновна Н.А. Геохимия редкоземельных элементов в породах и в водах Березитового месторождения // Третья всероссийская конференция с международным участием «Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов». – г. Барнаул. – 2010. – С. 50–53.

25. **Вах Е.А.**, Харитоновна Н.А. Особенности распределения редкоземельных элементов в водовмещающих породах и водах Абрамовского месторождения (Приморье) // Материалы 3-й региональной конференции молодых ученых «Современные проблемы геологии, геохимии и геоэкологии Дальнего Востока России». – г. Владивосток. – ДВГИ ДВО РАН. – 2010. – С. 167–168.

26. Харитоновна Н.А, Челноков Г.А., **Вах Е.А.** Месторождение минеральных вод Горноводное, Сихотэ-Алинь: гидрогеохимия и условия формирования // Всероссийская научная конференция с международным участием «Проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии». – г. Томск. – 2010. – С. 46–47.

27. **Вах Е.А.**, Вах А.С, Харитоновна Н.А. Редкоземельные элементы в породах и водах Березитового месторождения // Материалы XXIV Всероссийской молодежной конференции «Строение литосферы и геодинамика». – Иркутск. – 2011. – С. 133–134.

28. **Вах Е.А.**, Вах А.С, Харитоновна Н.А. Данные о содержании РЗЭ в водах и водовмещающих породах Березитового месторождения (Амурская область) // Материалы I Дальневосточной междисциплинарной молодежной научной конференции «Современные методы научных исследований». – Владивосток. – 2011. – С. 69.

29. **Вах Е.А.**, Вах А.С, Харитоновна Н.А. Данные о содержание редкоземельных элементов месторождения Березитовое (Амурская область) // Материалы Всероссийской молодежной конференции с участием иностранных ученых Трофимуковские чтения. – Новосибирск. – 2011. – С. 97–99.

Вах
Елена Александровна

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Подписано в печать 24.02.2012. Формат 60x84/16.
Бумага писчая. Уч.- изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ №025
Отпечатано в типографии ИПК МГУ им. адм. Г.И. Невельского
690059 г. Владивосток, ул. Верхнепортовая, 50а