

ГЕОХИМИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ И ВОДОВМЕЩАЮЩИХ ПОРОДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД НИЖНИЕ ЛУЖКИ

GEOCHEMISTRY AND DISTRIBUTION OF RARE EARTH ELEMENTS IN THE GROUNDWATER AND WATER ENCLOSING STRATA OF THE NIZHNIE LUZHKI MINERAL WATER FIELD

BAX E.A.

Младший научный сотрудник Дальневосточного геологического института ДВО РАН, г. Владивосток, Adasea@mail.ru

ХАРИТОНОВА Н.А.

Ученый секретарь Дальневосточного геологического института ДВО РАН, к.г.-м.н., г. Владивосток, tchenat@mail.ru

Ключевые слова:

месторождение минеральных вод Нижние Лужки; минеральные воды; водовмещающие породы; геохимия; редкоземельные элементы (РЗЭ); взаимодействие «вода — порода».

Аннотация

В статье приведены первые данные по геохимии и распределению редкоземельных элементов (РЗЗ) в водах и водовмещающих породах на месторождении минеральных вод Нижние Лужки в Приморском крае. Полученные данные показывают, что водовмещающие породы месторождения обогащены РЗЗ по сравнению с другими месторождениями минеральных вод Приморья. Активное выщелачивание РЗЗ из первичных минералов (алюмосиликатов) и переосаждение в виде новообразованных фаз (гидроокислов железа, фосфатов, глинистых минералов) приводит к более высоким концентрациям РЗЗ в сильно выветренных породах. Отчетливая отрицательная Ец-аномалия, выявленная в породах, связана с отсутствием минералов, концентрирующих Ец. Показано, что профиль распределения РЗЗ в воде до некоторой степени повторяет таковой в водовмещающих породах. Установлено, что основной формой нахождения РЗЗ в минеральных водах месторождения является гидрокарбонатная форма, а очень высокое содержание РЗЗ в воде по сравнению с другими месторождениями Приморья обусловлено временем их циркуляции, высоким содержанием в водовмещающих породах и интенсивностью взаимодействия «вода — порода».

Abstract

The article presents new data about geochemistry and distribution of rare earth elements (REE) in the groundwater and water enclosing strata of the Nizhnie Luzhki mineral water field. The obtained data show that the mineral water enclosing strata of the field are enriched by REE in comparison with the other mineral water fields of Primorye. The active leaching REE from primary minerals (allumosilicates) and their reprecipitation as new-formed phases (iron hydroxides, phosphates, clay minerals) lead to higher REE concentrations in the strongly weathered mineral water enclosing strata. The distinct negative Euanomaly revealed in the enclosing strata is connected with absence of minerals concentrating Eu. The authors have shown that the distribution profile of REE in the water to some extent repeats the distribution profile of REE in the enclosing strata. The authors have established that the hydrocarbonate form is the main form of REE presence in the mineral water of the field and the very high REE content in the water in comparison with the other mineral waters of Maritime Territory is caused by their circulation time, high content of them in the enclosing strata and intensity of the «water — enclosing strata» interaction.

VAKH E.A.

Junior researcher of the Far Eastern Geological Institute of the FEB RAS, Vladivostok. Adasea@mail.ru

KHARITONOVA N.A.

Academic secretary of the Far Eastern Geological Institute, candidate of geological-mineralogical sciences, Vladivostok, tchenat@mail.ru

Key words:

the «Nizhnie Luzhki» mineral water field; mineral water; water enclosing strata; geochemistry; rare earth elements (REE); the «water — enclosing strata» interaction.

Введение

Последние исследования [12, 14] показали, что поверхностные и подземные воды наследуют уникальные черты распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) в породах, через которые они протекают, что позволяет использовать РЗЭ для выяснения процессов происхождения и эволюции вод.

Однако в низкотемпературных водных системах незначительные отличия в строении электронных оболочек атомов редкоземельных элементов приводят к различиям в их поведении: образованию водных комплексов, адсорбции ионов и осаждению минералов [7]. Благодаря этим особенностям РЗЭ во время процессов выветривания или транспортировки может происходить их фракционирование.

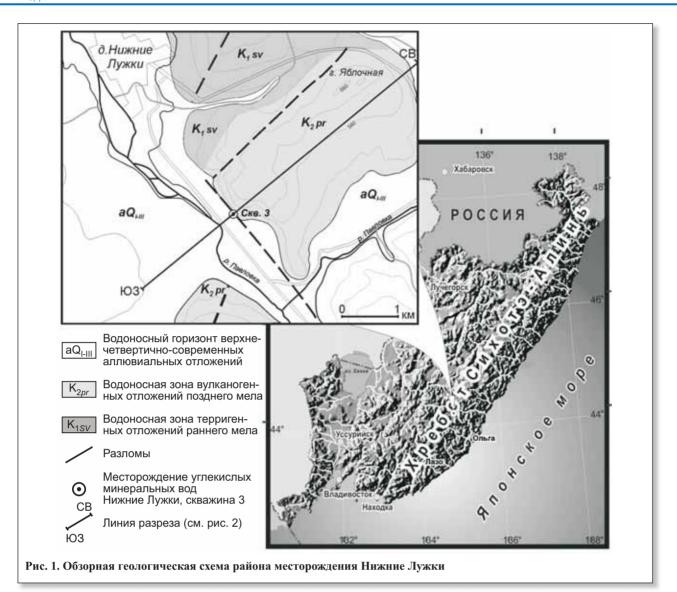
Основной целью настоящей работы является определение содержания и распределения редкоземельных элементов в водовмещающих породах и подземных водах на месторождении углекислых минеральных вод Нижние Лужки в Приморском крае, а также выявление характера фракционирования РЗЭ в процессе взаимодействия воды с водовмещающими породами. Кроме того, в работе проведена оценка возможности применения полученных данных для определения условий формирования вод указанного месторождения.

Геология и гидрогеология изучаемой территории

Месторождение углекислых минеральных вод Нижние Лужки находится в Чугуевском районе Приморского края, в 2,5 км юго-восточнее поселка Нижние Лужки, у южного подножия горы Яблочная [2]. Оно расположено в береговой зоне долины реки Павловка (притока реки Уссури) вблизи главного водораздела бассейнов Японского моря и реки Уссури (рис. 1).

Рассматриваемое месторождение локализовано в пределах Журавлевского террейна Сихотэ-





Алинской аккреционной призмы [3] и приурочено к стыку верхнемеловых вулканических порфиритов с нижнемеловыми конгломератами, песчаниками, гравелитами и алевролитами, размещение которых контролируется разломами северо-восточного направления [8]. Подземные воды месторождения локализованы в зоне выветривания трещиноватых меловых осадочных пород, верхнемеловых эффузивных и эффузивно-осадочных пород приморской свиты, эффузивноосадочных, эффузивных и интрузивных пород палеогена (см. рис. 1).

Углекислые минеральные воды месторождения являются холодными ($T=6\,^{\circ}\mathrm{C}$), без цвета и запаха, нейтрально-слабокислыми с pH = 4,4-6,3. Они приурочены к зоне дробления, сопровождающей Яблоневый разлом (с мощностью зоны 10-20 м), а также к зоне региональной трещиноватости. Эти воды являются слабонапорными. Дебит скважин, пробуренных на месторождении, достигает 1,0-1,5 л/с при понижении на первые метры.

По химическому составу данные минеральные воды являются гидрокарбонатными, кальциевонатриевыми, железистыми, кремнистыми (рис. 2). Их общая минерализация составляет 1,0-2,0 г/л, содержание свободной углекислоты — 0,5-2,5 г/л. Концентрация суммарного железа (Fe^{2+} ,

 ${\rm Fe^{3+}}$) варьирует от 10 до 30 мг/л, а метакремниевой кислоты — от 40 до 75 мг/л. Содержание растворенной в воде углекислоты варьирует от 1,0 до 2,5 г/л.

Наблюдаемое в некоторых источниках повышение минерализации (до 1,0-1,5 г/л) и содержания железа вызвано насыщением подземных вод ${\rm CO_2}$ и соответственно увеличением агрессивной природы вод по отношению к вмещающим породам.

Минеральные воды, вскрытые скважинами на глубине около 60 м, по химическому составу не отличаются от вод в источниках на поверхности и являются лечебно-столовыми углекислыми холодными.

Детальная геологическая и гидрогеологическая характеристика рассматриваемого месторождения приведена в работе [4].

Методы исследований

Керны из скважин отбирались с интервалом 5— 10 м, а максимальная глубина отбора составляла 55 м. В образцах были определены концентрации основных, средних, рассеянных и редкоземельных элементов. Основные катионы и микроэлементы были проанализированы с использованием плазменно-оптической эмиссионной спектромет-



рии (ICP-AES, Plasmaquant-110). Также использовался классический химический и спектральный анализ.

Для определения минерального состава и структуры пород применялись световая микроскопия (Amplival), электронное микрозондирование (Jeol, JXA-8100) и сканирующая электронная микроскопия. Содержание РЗЭ было определено с помощью приборов Optima-4300 (масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой) и Elan-6100 (атомно-эмиссионного спектрометра) в АСИЦ ВИМС в г. Москве. Ошибка измерения составляла не более 5% RSD.

Концентрации РЗЭ в воде определялись в ДВГИ ДВО РАН на масс-спектрометре Agilent 7500с при помощи Е.В. Еловского. Ошибка измерения составляла не более 5% RSD. Пробы для анализа на РЗЭ предварительно фильтровались на месте отбора через целлюлозный фильтр (0,45 µm) и подкислялись азотной кислотой до рН = 2. Пробы для анализа на анионы только фильтровались.

Геохимия и минералогия водовмещающих пород

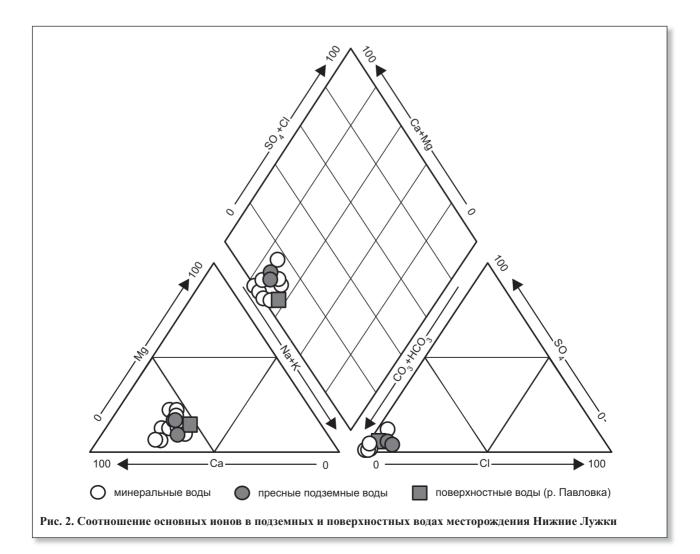
Было проведено детальное минералогическое и петрографическое исследование семи образцов пород, взятых с глубин 15, 20, 30, 35, 40, 50 и 55 м при бурении скважины 5. В результате было по-

казало, что водовмещающие породы представлены преимущественно массивными туфами кислого состава, основная масса которых сложена зернами кварца, альбита и ортоклазом, а обломки — минеральными агрегатами альбита и вулканического стекла и ортоклаза.

В целом по разрезу водовмещающие породы однотипны, близкого химического и минерального состава. Кварц, калиевый полевой шпат, вулканическое стекло практически по всему разрезу оплавлены и раздроблены, а в образцах из верхней части разреза (выше 20 м) замещены гидрослюдой, карбонатом и глинистыми минералами, которые по результатам рентгенофазового анализа представлены монтмориллонитом и каолинитом (рис. 3).

С глубиной по разрезу скважины увеличивается степень окварцевания пород, а вместо альбита появляется калиевый полевой шпат. В качестве акцессорных минералов диагностированы пирит, апатит, циркон, рутил, фосфаты. В верхней части разреза широко распространены гидроокислы железа.

Как уже упоминалось выше, химический состав водовмещающих пород достаточно однороден, однако вниз по разрезу происходит незначительное увеличение содержания K_2O , P_2O_5 , TiO_2 , уменьшение Na_2O , а также замещение закисного железа окисным, что может свидетельствовать о





восстановительной среде минералообразования. На глубине от 20 до 50 м породы обогащены MnO и CaO.

В целом породы являются достаточно щелочными, количество (Na₂O+K₂O) варьирует в достаточно узких пределах и составляет 3,84-6,96 мас. %. Так же как и для Фадеевского месторождения [1], водовмещающие породы месторождения «Нижние Лужки» значительно обеднены натрием по сравнению с калием (табл. 1), что вызвано незначительным количеством натрий-концентрирующих минералов. Основным минералом натрия в породе является альбит, который встречается главным образом в виде минеральных вкрапленников. Иногда в его структуру входит незначительное количество калия (до 0,24 вес. %) [5]. В основной массе породы натрий практически полностью отсутствует, однако входит в структуру калиевого полевого шпата, где может составлять до 0,74 вес. %. Невысокое содержание кальция в породе (максимальное значение СаО составляет 0,74 вес. % в образце с глубины 35 м) связано с практически полным отсутствием содержащих кальций минералов. Незначительное количество вторичного карбоната в залеченных трещинах было диагностировано в образцах из верхней части разреза (на глубине 20-25 м). Небольшое количество кальция может входить в структуру калиевого полевого шпата.

Анализ валового химического состава водовмещающих пород показывает, что они сложены тремя главными элементами: алюминием, кремнием и калием. Присутствие остальных элементов незначительно (см. рис. 3).

Анализируя содержание микроэлементов, можно отметить, что с глубиной в породах уменьшается содержание стронция, мышьяка, цинка, свинца и никеля и увеличивается количество бария, лития, хрома и меди. Повышенное содержание перечисленных элементов в верхних горизонтах водовмещающих пород, вероятно, вызвано интенсивной гидротермальной переработкой водовмещающих пород и присутствием значительного количества глинистых минералов.

Исследования водовмещающих пород на электронном микроскопе позволили выявить достаточно крупные проявления минералов, содержащих РЗЭ (рис. 4). Исследование этих же образцов с помощью микрозонда установило, что это крупные проявления фосфатов редкоземельных элементов. Стоит подчеркнуть, что такие минеральные фазы с РЗЭ до этого не наблюдались ни на одном месторождении минеральных вод Приморья.

Данные по концентрации РЗЭ в породах приведены в табл. 2. Их анализ показывает, что водовмещающие породы месторождения Нижние Лужки обогащены редкоземельными элементами.

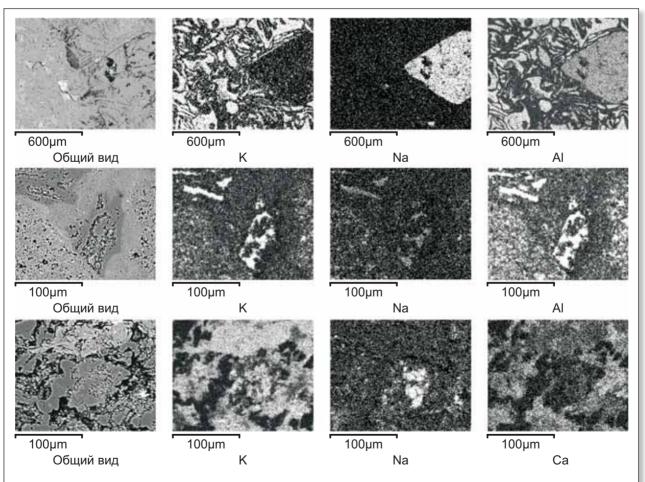


Рис. 3. Распределение основных элементов в водовмещающих породах месторождения Нижние Лужки (фотография получена на микрозонде Jeol, JXA-8100)

Таблица 1



Химический состав минералов месторождения Нижние Лужки (микрозонд*, мас. %) Сум-Si Ti Th Минералы Al Ca Mn Gd Na Mσ ма 11,30 18,89 67,70 97,84 Альбит 11,00 65,36 0,24 94,76 18.17 0.31 63,70 17,10 99,14 18,07 61,30 Ортоклаз 0.74 19.51 13,90 96,41 17,12 62,40 16,60 96,04 1.10 97,54 98.64 Кварц 98,91 98.91 33.28 64,80 99,22 Циркон 63,50 95,83 31,40 1,10 1,76 3.51 8.01 0.65 0.41 77.44 92.86 Рутил 1.09 0.86 2.00 92.62 0.45 88.22 2.06 0.70 3.21 56.77 1.15 49,70 Гидроокислы Fe 1,64 1,22 56,23 1,60 0.67 4.07 47.00 31,20 1,62 1,29 97,18 16,70 32,60 2,30 11,44 Фосфат РЗЭ

* Анализ выполнялся на микрозонде Jeol (JXA-8100), оборудованном аналитической приставкой – энерго-дисперсионным спектрометром INCA x-sight (Oxford Instruments) в ДВГИ ДВО РАН с помощью к.г.-м.н. А.А. Карабцова.

Общая сумма содержания РЗЭ зависит от глубины залегания и степени изменения породы: концентрации РЗЭ варьируют от 162,7 мг/кг (в сильно измененных породах) до 942 мг/кг (в мало измененных породах). Наблюдается значительное превышение содержания редкоземельных элементов в водовмещающих породах месторождения Нижние Лужки по сравнению с другими место-

32.85

Рис. 4. Основные минеральные фазы концентрации РЗЭ в водовмещающих породах месторождения: монацит (А, В), бастнезит (С), паризит (D) (фотографии получены на сканирующем электронном микроскопе CARL ZEISS, 50 XVP, серия EVO)

рождениями Приморского края (например, на месторождении Горноводное суммарное содержание РЗЭ в породе варьирует от 124,8 до 134,07 мг/кг, а на Фадеевском месторождении — от 146,3 до 201,3 мг/кг).

3.62

15.85

32.59

1.90

13.45

1.15

101.42

Анализ данных показывает, что все водовмещающие породы обогащены легкими и обеднены тяжелыми РЗЭ с отношением (La/Yb)_{SN} = 1,33÷5,24. Соотношение между содержанием легких и тяжелых РЗЭ в породе также изменяется с глубиной. На глубине 15 м отношение (La/Yb)_{SN} составляло 1,39, а на глубине 55 м — 5,24 (см. табл. 2). Отношение У/Но для всех образцов пород (примерно одинаковое) находится в пределах 24,3÷29,2, что близко к значению хондрита (28,1) [16].

Наиболее высокие концентрации редкоземельных элементов в породах приурочены к нижнему горизонту, где их содержание в слабо измененных образцах почти в 3-4 раза выше, чем в сильно измененных. Это обусловлено, видимо, присутствием в данных породах минералов, концентрирующих легкие РЗЭ (полевого шпата, биотита, глинистых и фосфатных минералов), и практически полным отсутствием минералов, содержащих в основном тяжелые РЗЭ (амфибола, пироксена, циркона и граната).

Во всех образцах пород отчетливо прослеживается отрицательная Еи-аномалия: (Еu/Eu*) = -0,5. Вероятно, это вызвано значительным растворением альбита, который, как известно, концентрирует Еи. Выявлена положительная Се-



аномалия: (Ce/Ce*) = $0,44 \div 0,55$, что связано с большим количеством Се-монацитов и глинистых минералов, в структуру которых входит Се. В исследованных образцах также была обнаружена Dy-аномалия ((Dy/Dy*) = $0,71 \div 0,75$) и Nd-аномалия ((Nd/Nd*) = $0,64 \div 0,65$). Причины этих аномалий пока не ясны и будут объектами для дальнейших исследований.

РЗЭ в водной фазе

Содержание РЗЭ в водах месторождения Нижние Лужки почти на 5-7 порядков меньше, чем в водовмещающих породах (но оно гораздо больше по сравнению с другими минеральными водами Приморья). Такое сильное различие вызвано, скорее всего, очень незначительным взаимодействием подземных вод и водовмещающих пород (воды месторождения имеют очень высокую скорость водообмена).

Общая сумма содержания РЗЭ зависит от года отбора проб. Самое высокое содержание РЗЭ в воде месторождения Нижние Лужки наблюдалось в 2008 г. (около 31,6 мкг/л).

Анализ данных показывает, что вода, как и вмещающая порода, обогащена легкими и обеднена тяжелыми РЗЭ с $(\text{La/Yb})_{\text{SN}}=0.29\div0.32$. Соотношение между содержанием легких и тяжелых РЗЭ в воде зависит от года отбора проб. В 2008 г. соотношение $(\text{La/Yb})_{\text{SN}}$ составляло 0,29, а в 2010 г. — 0,32 (см. табл. 2). Отношение Y/Hо также меняется в зависимости от года: в 2008 г. оно составляло 5,5, а в 2010-м — 49,5.

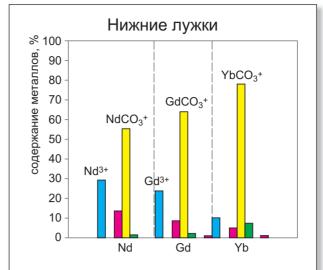


Рис. 5. Формы нахождения РЗЭ в подземных водах месторождения Нижние Лужки

Высокое содержание легких РЗЭ в воде обусловлено, видимо, присутствием в породе минералов, концентрирующих легкие РЗЭ (полевых шпатов, биотита, глинистых и фосфатных минералов), и взаимодействием в системе «вода — порода» [15].

Формы миграции

Форма миграции РЗЭ в водах была определена с помощью метода, обрисованного в общих чертах в работе [4]. Важно отметить, что данный подход не требует ввода концентраций РЗЭ, потому

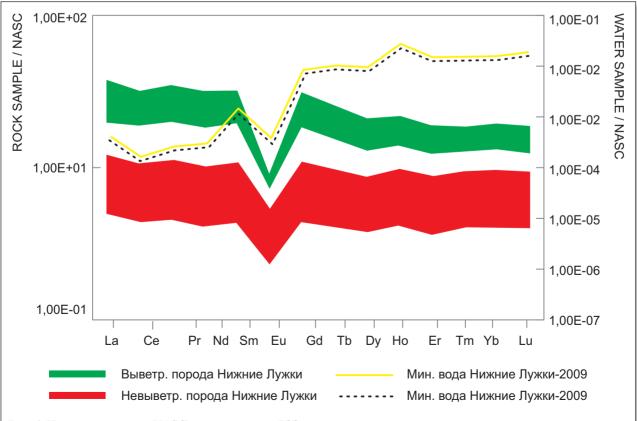


Рис. 6. Нормализованное (NASC) распределение РЗЭ в водах и водовмещающих породах месторождения Нижние Лужки



что комплексообразование рассеянных элементов в природных водах происходит в соответствии с комплесообразованием основных металлов, т.е. контролируется константой стабильности лигандов и металлов [9]. Свободные неорганические концентрации лигандов, используемых в моделировании форм миграции (например, $[CO_3^{2-}]F$, $[SO_4^{2-}]F$), были вычислены из основного состава раствора воды с использованием компьютерной программы PHREEQE [10].

Формы нахождения в подземных водах месторождения «Нижние Лужки» легких (Nd), средних (Gd) и тяжелых РЗЭ (Yb) представлены на диаграмме рис. 5, которая показывает, что РЗЭ здесь встречаются в основном в форме карбонатных комплексов и свободных металлов.

Взаимодействие «вода — порода»

Минеральные воды месторождения, как и водовмещающие породы, обогащены легкими РЗЭ и обеднены тяжелыми (рис. 6). Это очень нетипично для месторождений минеральных вод и, скорее всего, связано с очень высокими концентрациями редкоземельных элементов в водовмещающих породах [11]. Такое различие в содержании легких и тяжелых РЗЭ в воде вызвано не только фракционированием редкоземельных элементов в процессе взаимодействия «вода — порода — углекислый газ», но и, вероятно, растворением минералов, концентрирующих легкие РЗЭ (полевых шпатов, биотита, глинистых и фосфатных минералов). В водах месторождения в от-

Таблица 2

Содержание РЗЭ в водовмещающих породах (мг/кг) и в подземных минеральных водах (мкт/кг) месторождения Нижние Лужки										
Элементы	В породе, мг/кг Глубина, м							В воде, мкг/л		
	La	36,31	42,82	53,18	149,5	91,07	226,5	138,40	3,300	3,30
Се	68,19	87,94	100,3	337,9	162,5	407,10	233,60	5,610	5,61	6,86
Pr	7,63	10,06	11,65	40,51	20,74	46,49	29,67	0,696	0,69	0,87
Nd	28,02	37,19	43,80	156,40	76,93	168,30	105,20	3,349	3,35	3,82
Sm	5,22	6,90	7,97	29,70	13,92	27,85	17,16	0,851	0,85	1,13
Eu	0,43	0,48	0,54	0,89	0,31	0,37	0,23	0,124	0,12	0,15
Gd	4,98	6,03	7,48	23,80	11,57	24,63	13,90	1,457	1,46	1,84
Tb	0,71	0,82	1,02	2,69	1,41	3,12	1,52	0,244	0,24	0,32
Dy	4,33	4,59	5,86	12,45	6,71	16,85	6,70	1,724	1,72	2,15
Но	0,85	0,92	1,20	2,06	1,12	3,02	1,12	0,377	0,38	0,53
Er	2,45	2,67	3,75	5,77	2,99	7,99	2,80	1,147	1,15	1,48
Tm	0,40	0,44	0,57	0,80	0,43	1,06	0,41	0,151	0,15	0,22
Yb	2,54	2,74	3,89	5,20	2,85	7,67	2,56	0,995	0,99	1,36
Lu	0,40	0,41	0,58	0,76	0,39	1,08	0,38	0,148	0,15	0,22
LREE	145,80	185,40	217,40	714,90	365,50	876,60	524,30	13,920	13,9	16,90
HREE	16,70	18,60	24,40	53,50	27,50	65,40	29,40	6,240	6,24	14,70
∑(L+H)	162,70	204,00	241,80	768,40	393,00	942,00	553,70	20,160	20,14	31,60
Y	23,24	25,02	35,09	52,35	29,44	87,06	27,33	18,660	18,70	2,89
Y/Ho	27,20	27,10	29,20	25,40	26,3	28,90	24,30	49,500	49,20	5,50
(La/Yb)SN	1,39	1,52	1,33	2,79	3,09	2,86	5,24	0,320	0,320	0,29
Ce/Ce*	0,49	0,52	0,49	0,55	0,46	0,47	0,44	-0,100	-0,10	0,45
Eu/Eu*	-1,07	-1,13	-1,16	-1,48	-1,61	-1,85	-1,83	-0,300	-0,30	-1,00
Dy/Dy*	0,74	0,72	0,72	0,71	0,72	0,73	0,71	-0,050	-0,04	-0,09
Nd/Nd*	0,64	0,64	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,070	0,07	0,12



личие от пород обнаруживается слабая Се-аномалия (Ce/Ce*) = $0.45 \div -0.01$. Также есть и отрицательная Еu-аномалия (Eu/Eu*) = $-0.1 \div -0.3$.

Авторами были построены графики распределения РЗЭ в воде, нормированные к водовмещающим породам рассматриваемого месторождения (рис. 7).

Заключение

Слабо измененные породы имеют более высокое содержание редкоземельных элементов, чем сильно измененные. На месторождении минеральных вод «Нижние Лужки» содержание РЗЭ в водовмещающих породах является очень высоким.

Воды месторождения имеют намного более низкие концентрации РЗЭ, чем водовмещающие породы (хотя и более высокие по сравнению с другими минеральными водами Приморья), что обусловлено временем циркуляции вод и взаимодействием «вода — порода».

Основной формой нахождения РЗЭ в воде является гидрокарбонатная.

Профиль распределения РЗЭ в подземных минеральных водах рассматриваемого месторождения до некоторой степени повторяет профиль распределения РЗЭ в водовмещающих породах.

Работа выполнена при финансовой поддержке ДВО РАН (грант №11-3-B-08-065). �

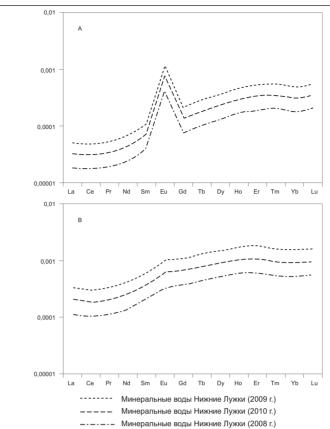


Рис. 7. Распределение РЗЭ (нормированное к водовмещающей породе) в воде месторождения Нижние Лужки: А — при глубине отбора образца водовмещающих пород 15 м, В — при глубине отбора образца водовмещающих пород 50 м

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *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.
 - 2. Рынков В.С. Подземные воды Дальнего Востока. Владивосток, 1988. 78 с.
- 3. Ханчук А.А., Раткин В.В., Рязанцева М.Д. и ∂p . Геология и полезные ископаемые Приморского края. Владивосток: Дальнаука, 1995. 66 с.
- 4. $\it X$ аритонова $\it H.A.$, $\it Челноков$ $\it \Gamma.A.$, $\it Bax$ $\it E.A.$ $\it \Gamma$ еохимия месторождения минеральных вод $\it H$ ижние $\it Л$ ужки $\it II$ $\it II$
- 5. *Челноков Г.А., Харитонова Н.А.* Углекислые минеральные воды юга Дальнего Востока России: монография. Владивосток: Дальнаука, 2008. С. 105–109.
- 6. Челноков Г.А., Чепкая Н.А., Карабцов А.А. и др. Геохимия углекислых минеральных вод и водовмещающих пород месторождения Ласточка // Тихоокеанская геология. 2005. Т. 25. № 3. С. 88-97.
- 7. Чудаев О.В., Чудаева В.А. Геохимические особенности поведения редкоземельных элементов в углекислых водах Сихотэ-Алиня. Гидрогеохимия осадочных бассейнов. Владивосток: Дальнаука, 2008. С. 168-173.
- 8. *Чудаева В.А.*, *Чудаев О.В.*, *Челноков А.Н. и др.* Минеральные воды Приморья. Владивосток: Дальнаука, 1999. 164 с.
- 9. Ball J.W., Nordstrom D.K. User's manual for WATERQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters / USGS Open-file Report. 1991. P. 91-183.
- 10. Johannesson K.H., Stetzenbach K.J., Hodge V.F., Lyons W.B. Rare earth elements complexation behaviour in circumneutral pH groundwaters: assessing the role of carbonate and phosphate ions // Earth and Planetary Science Letters. 1996. V. 139. P. 305-319.
 - 11. Lasaga A.C. Chemical kinetics of water-rock interactions // Journal of Geophysical Research, 1984. V. 89, P. 4009-4025.
- 12. *Lee J.H.*, *Byrne R.H.* Examination of comparative rare earth element complexation behaviour using linear free-energy relationships // Geochimica et cosmochimica Acta. 1992. V. 56. P. 1127-1137.
- 13. Moller P., Dulski P., Gerstenberger H. et al. A. Rare earth elements, yttrium and H, O, C, Sr, Nd and Pb isotope studies in mineral water and corresponding rocks from NW-Bohemia, Czech Republic // Applied Geochemistry. 1998. V. 13. № 4. P 975-994
- 14. *Parkhurst D.L.* Users quide to PHREEQC A computer program for speciation, reaction-path, advective transport, and inverse geochemical calculation / Water-Resources Invetigation Report 95-4227. Lakewood, Colorado, 1995.
- 15. Shand P., Johennesson K.H., Chudaev O. et al. Rare earth contents of high pCO2 groundwaters of Primorye, Russia: mineral stability and complexation controls / Rare Earth Elements In Groundwater Flow system. Springer, 2004. P. 161-186.
- 16. Sholkovitz E. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // Aquatic Geochemistry. 1995. V. 1. P. 1–34.