## ГЕОХИМИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ И ВОДОВМЕЩАЮЩИХ ПОРОДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ФАДЕЕВСКОЕ

Приведены первые данные по геохимии и распределению редкоземельных элементов (РЗЭ) в водах и водовмещающих породах на месторождении минеральных вод Фадеевское (Приморский край). Установлено, что основной формой нахождения РЗЭ в минеральных водах месторождения является гидрокарбонатная форма, а очень низкое содержание РЗЭ в воде обусловлено временем их циркуляции и интенсивностью взаимодействия вода — порода. Полученные данные показывают, что измененные породы верхнего горизонта имеют более высокие содержания РЗЭ, чем неизмененные глубинные породы, поскольку РЗЭ активно выщелачиваются из первичных минералов (алюмосиликатов) и осаждаются в виде новообразованных фаз (гидроокислы железа, фосфаты, глинистые минералы). Прослеживается отчетливая отрицательная Еи аномалия в неизмененных породах, которая связана с отсутствием минералов, концентрирующих Еи. Показано, что профиль распределения РЗЭ в воде до некоторой степени повторяет профиль распределения РЗЭ в водовмещающих породах.

Ключевые слова: гидрогеология, минеральные воды, редкоземельные элементы, геохимия, порода, распределение.

This paper presents new data about geochemistry and distribution of rare earth elements (REE) into sedimentary bedrocks and related groundwaters from Fadeevka spa. It is established that the predominated complexes of REE in water is the bicarbonate complex and extremely low concentration REE in water is caused by time of circulation of waters and intensity of interaction water-rock. Obtained date indicate that weathered rocks from the upper rock beds have higher content of REE than unweathered sediment from the deeper rock bed due to the active dissolution REE from primary (original) minerals (alumosilicate) and their precipitation as new-formed phases (iron hydroxides, phosphates, clay minerals). Distinct negative Eu anomaly connected with absence of minerals bearing Eu is traced in the unweathered rocks. It is shown that the profile of the REE in water replicates the REE profile into sedimentary bedrocks to some extent.

Key words: hydrogeology, mineral waters, REE, geochemistry, bedrock, dissolution.

Хорошо известно, что редкоземельные элементы (РЗЭ) часто используют для изучения различных геологических процессов благодаря их особым свойствам (вся группа элементов имеет очень близкий ионный радиус), которые определяют их миграционную способность [12]. Исследования [11, 13] показали, что поверхностные и подземные воды наследуют уникальные черты распределения РЗЭ пород, через которые они протекают. РЗЭ также могут быть использованы для выяснения процессов происхождения и эволюции вод.

Однако в низкотемпературных водных системах незначительные различия в строении электронных оболочек атомов РЗЭ по мере увеличения заряда ядра приводят к различиям в поведении РЗЭ: образованию водных комплексов, адсорбции ионов и осаждению минералов. Благодаря этим особенностям РЗЭ могут фракционировать во время выветривания или транспортировки.

В последние десятилетия в связи с развитием аналитической базы исследование форм нахождения и распределения РЗЭ в водной среде представляет собой новое перспективное направление в области геохимии подземных вод, которое позво-

ляет объективно решать вопросы об условиях их формирования. Многими учеными [5, 8—10] показано, что профиль распределения РЗЭ в воде в целом повторяет профиль распределения этих элементов в водовмещающих породах, поэтому РЗЭ могут быть использованы для выявления генезиса и последующей эволюции вод.

Геохимия РЗЭ в подземных и поверхностных водах Приморского края мало изучена. Первые сведения о содержания РЗЭ в водной фазе для некоторых месторождений Приморья приведены в [5–7], а наиболее полные сведения в [12]. Содержание и формы нахождения РЗЭ в водовмещающих породах Приморского края также практически не исследованы.

Основная цель нашей работы — определение содержания и распределения РЗЭ в водовмещающих породах и подземных водах на месторождении углекислых минеральных вод Фадеевское, а также выявление характера фракционирования РЗЭ при взаимодействии воды с водовмещающими породами. Проведена также оценка возможности применения полученных данных для определения условий формирования вод месторождения.

Изучаемая территория. Месторождение минеральных вод Фадеевское расположено в Чугуевском районе Приморского края, в 10 км восточнее с. Булыга-Фадеево [2]. Территория представляет собой гористую местность, к западу переходящую в равнину долины р. Уссури (рис. 1).

Месторождение приурочено к разрывным нарушениям вулканогенно-осадочных образований самаркинской свиты верхней юры — нижнего мела и находится в пределах Сихотэ-Алинского гидрогеологического массива [1, 3]. Здесь широко распространены грунтовые воды четвертичных аллювиальных и аллювиально-пролювиальных отложений, а также трещинные воды, связанные с зонами выветривания, дробления и трещиноватости вулканогенно-осадочных пород самаркинской свиты.

Водоносная зона нерасчлененных вулканогенно-осадочных образований верхней толщи самаркинской свиты распространена на месторождении повсеместно. Водовмещающие породы представлены трещиноватыми кремнистыми породами, песчаниками, алевролитами, риолитами, диоритовыми порфиритами, развитыми до глубины 30 м. Водообильность трещиноватых пород увеличивается с глубиной. Скважины, вскрывшие зоны трещиноватости, связанные с разломами, имеют производительность до 1,25 л/с. Питание подземные воды получают за счет инфильтрации атмосферных осадков на склонах и водоразделах.

Минеральные углекислые воды приурочены к активной части субширотного разлома, проходящего по долине руч. Ключ Иванов, по которому в зону активного водообмена поступает углекислый газ. В этой части зоны разлома, а также в прилегающей к нему верхней трещиноватой зоне пород сформирована область подземных минеральных вод, насыщенных углекислым газом. Область захватывает

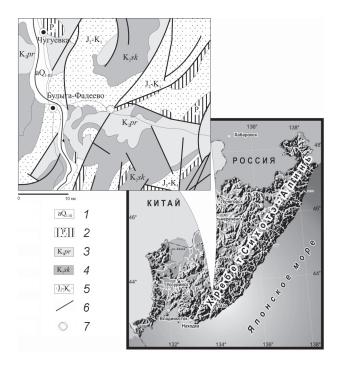
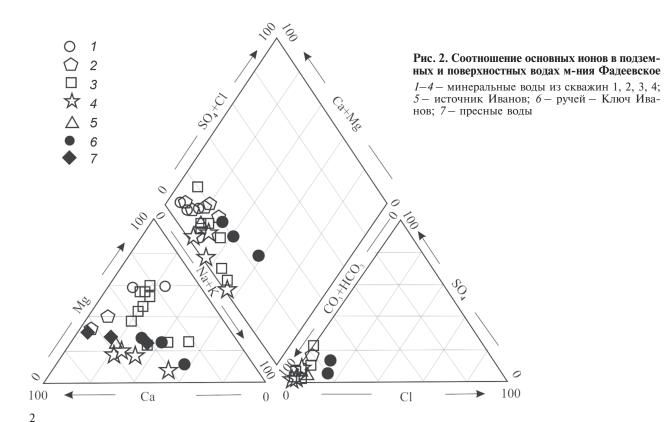


Рис. 1. Обзорная геологическая схема м-ния Фадеевское 1— четвертичные аллювиальные отложения; 2—4— вулканогенные отложения (2— нижнего палеогена, 3— приморской и 4— соколовской свит нижнего мела); 5— вулканогенно-осадочные образования юры— нижнего мела; 6— разломы; 7— м-ние Фадеевское

всю пониженную часть долины. В центральной части области за счет выделения спонтанного газа изза повышенного напора наблюдается естественный выход минеральных вод на поверхность. Дебит ес-



тественного родника в ненарушенных условиях 0,15 л/с. Производительность скважины, пробуренной в непосредственной близости к роднику, в интервале глубин 30-50 м составила 1 л/с.

Вода месторождения Фадеевское — характерный представитель приморского типа минеральных питьевых лечебно-столовых вод. Основные компоненты их химического состава: минерализация до  $1~\mathrm{г/д}\mathrm{M}^3$ ,  $HCO_3~240-400$ , Cl менее 50,  $SO_4$  менее 50, Ca~20-50, Mg~10-50, Na+K~10-60,  $Fe_2$  более 10,  $H_2SiO_3~50-100$ ,  $CO_2~1-3~\mathrm{мг/д}\mathrm{M}^3$ . Минеральные воды холодные  $(T~+7~^\circ\mathrm{C})$ , углекислые, железистые, кремнистые гидрокарбонатные кальциево-натриево-магниевые (рис. 2). Детальная геологическая и гидрогеологическая характеристика месторождения приведена в [7].

Методы исследований. Образцы керна из скважин отобраны с интервалом 5 м, максимальная глубина отбора 100 м. В образцах проанализированы и определены концентрации основных, средних, рассеянных и редкоземельных элементов. Основные катионы и микроэлементы проанализированы с использованием плазменно-оптической эмиссионной спектрометрии (ICP-AES, Plasmaquant-110), использовались классические химический и спектральный анализы. Для определения минерального состава и структуры пород применялись световая микроскопия (Amplival), электронный микрозонд (Jeol, JXA-8100) и сканирующий электронный микроскоп. Содержание РЗЭ определено в АСИЦ ВИМС Москва на приборах Optima-4300 (масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой) и Elan-6100 (атомно-эмиссионный спектрометр).

Образцы вод отбирались и анализировались в течение нескольких лет. При проведении полевых исследований и отборе проб нестабильные параметры измерялись на месте отбора воды. Сокращенный полевой анализ включал в себя определения pH,  $NO^{3-}$ ,  $HCO^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $CO_2$ ,  $NH_4^+$ , окисляемости, сухого остатка и физических свойств (температуры, цвета и запаха). Пробы для анализа на катионы пропускались через целлюлозный фильтр (0,45 µm) на месте отбора удаления взвеси и были подкислены азотной кислотой до рН<sub>2</sub>. Пробы для анализа на анионы после фильтрования без подкисления отбирались в полиэтиленовые бутылки. Концентрация РЗЭ в воде определялась в ДВГИ ДВО РАН на масс-спектрометре Agilent 7500c (аналитик Е. В. Еловский). Ошибка измерения всех РЗЭ не более 5% RSD.

Результаты и обсуждение. Скважинами (до глубины 100 м) на месторождении вскрыта верхняя толща самарканской свиты. Разрез представлен сложным переслаиванием тонких и мелкозернистых песчаников, алевролитов и вулканических пород. Визуальный осмотр пород показал, что верхняя часть разреза до глубины 25 м сложена сильноизмененными гранит-порфирами. Свежие (неизмененные) водовмещающие породы вскрыты скважиной в интервале глубин 25—50 м. Ниже 70 м залегают гидротермально измененные риолиты.

Основная масса водовмещающей породы на месторождении представлена гранит-порфирами; песчаниками и алевролитами; кремнием и кварцем,

гидротермально измененными риолитами. В верхних частях разреза широко распространены глины.

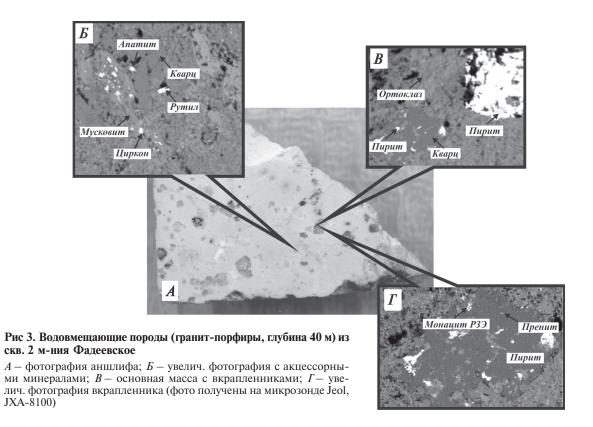
Большая часть разреза водовмещающих пород (до глубины 70 м) — гранит-порфиры. Порфировая структура пород обусловлена наличием вкрапленников преимущественно высокотемпературного кварца и таблицами полевого шпата размером от 0,5 до 5 мм. Количество вкрапленников в различных образцах практически постоянна. Кварц во вкрапленниках представлен преимущественно идиоморфными зернами, иногда корродированными основной массой и имеющими реакционные кварц-щелочнополевошпатовые каймы (рис. 3, B). Химический состав вкрапленников полевого шпата представлен чистым ортоклазом, иногда с примесью до 0.5 вес.% Na<sub>2</sub>O (табл. 1). В зернах ортоклаза довольно часто наблюдаются выщелоченные участки с частично замещенным глинистыми минералами, реже зоны с полностью трансформированным первичным минералом. Основная масса гранит-порфиров сложена мелкозернистыми выделениями кварца и калиевого полевого шпата (ортоклаза) размерами 0,01-0,1 мм.

Микрозондовый анализ основной массы позволил установить, что калиевый полевой шпат представлен практически чистым ортоклазом с небольшой примесью до 0,2 вес. % FeO и до 0,75 вес. % MgO. Темноцветные минералы в породе составляют не более 5% и практически везде полностью замещены глинистыми минералами: каолинитом и смектитом. Акцессорные минералы представлены единичными изоморфными короткопризматическими кристаллами циркона, кубиками пирита, призмами и иголками апатита и рутила (рис. 3, E, E). Достаточно часто в породах присутствуют отдельные агрегаты монацита, содержащие значительные количества редкоземельных элементов (рис. 3, I). Расчет показал, что монацит является (La, Ce)PO<sub>4</sub> (табл. 1). Содержание La до 2,5 и Се до 4,5 вес.%. Часто встречаются алюмосиликатные минеральные фазы, содержащие значительные количества РЗЭ. К сожалению, мы не смогли их диагностировать.

Ниже по разрезу на глубине 70 м водовмещающие породы представлены гидротермально измененными риолитами с массивной текстурой и порфировой структурой (рис. 4). Первичные минералы в породе практически не сохранились ни во вкрапленниках, ни в основной массе. Вкрапленники плагиоклаза размером от 0,1 до 5 мм замещены агрегатами гидрослюды, а темноцветных минералов — хлоритом и сидеритом (рис. 4, *Б*). Обнаружены только остатки частично деанортитизированных плагиоклаза и кварца. Акцессорные минералы представлены призмами апатита.

Микрозондовый анализ показал, что основная масса породы образца 70 м месторождения Фадеевское состоит из  $SiO_2$  до 50,  $Al_2O_3$  до 25,  $Fe_2O_3$  до 14, MgO до 11 вес.%. Порода сильноизмененная. Темноцветных минералов в породе не более 4 об.%. Акцессорные минералы представлены цирконом, апатитом и рутилом (рис. 3, E, E, табл. 1).

Кварцевые жилы, кремни, песчаники и алевролиты распространены в разрезе неравномерно и в незначительных количествах. Кремни сложены крупнокристаллическим кварцем с круглыми теневыми образованиями диаметром до 0,2 мм, бывшими скелетами радиолярий. Породы пересе-



чены прожилками кварца мощностью от долей до  $1-2\ \mathrm{Mm}$ .

Песчаники представлены мелкозернистыми кварц-полевошпатовыми разностями  $(0,1-0,2\ \mathrm{MM})$  с поровым цементом. Цемент и частично полевые шпаты замещены кварцем, хлоритом с примесью гидрослюды. Субпараллельные прожилки мощностью 0,01-0,1 мм представлены кварцем, ортоклазом, хлоритом и мусковитом. В песчаниках встречаются глинистые брекчии. Они состоят из зерен обломочного кварца  $(0,1-0,2\ \mathrm{MM})$ , заключенных в основной массе из гидрослюды (серицита), глинистых минералов (монтмориллонита) и примеси лимонита.

Ланные по концентрации РЗЭ в породе и воде приведены в табл. 2. В целом породы месторождения обогащены РЗЭ. Однако общая сумма РЗЭ зависит от глубины залегания и степени изменения породы, концентрации от 71,7 мг/кг (неизмененные породы) до 201,3 (измененные породы). Все породы обогащены легкими РЗЭ и обеднены тяжелыми с (La/Yb)SN = 0.3-1.6. Соотношение между содержанием легких и тяжелых РЗЭ в породе также изменяется с глубиной. На глубине 22 м отношение (La/Yb)SN равно 1,6, а на глубине 40 м - 0.6 (табл. 2). Отношение Y/Ho для всех образцов пород примерно одинаковые (от 18,5 до 27,5) и схожи со значением хондрита 28,1. Самые высокие концентрации РЗЭ в породах приурочены к верхнему, наиболее измененному горизонту, содержание РЗЭ в измененных образцах почти в два раза больше, чем в неизмененных.

Высокое содержание легких РЗЭ в данных породах обусловлено, видимо, присутствием в них минералов, концентрирующих легкие РЗЭ (полевые шпаты, биотит, глинистые и фосфатные минералы), и практически полным отсутствием минералы)

нералов, содержащих в основном тяжелые РЗЭ (амфибол, пироксен, циркон и гранат). Нами диагностирован новообразованный РЗЭ фосфат (рис. 5), расчеты показывают, что это Се-монацит с содержанием Се до 7 вес.%.

В неизмененных образцах пород отчетливо прослеживается отрицательная Еи аномалия  $(Eu/Eu^*) = -0.5$ , в то время как в гидротермально измененных образцах, наоборот, отчетливо видна положительная Eu аномалия (Eu/Eu\*) = 0.07. Beроятно, отрицательная Еи аномалия связана с практически полным отсутствием минералов, концентрирующих Еи (полевых шпатов), а положительная - с соосаждением Еи с гидроокислами железа и карбонатов. Полученные данные хорошо соотносятся с экспериментальными данными по выщелачиванию [11]. Они показали, что положительная Еи-аномалия в измененных образцах может быть объяснена соосаждением Еи вместе с кальцитом из водной среды, насыщенной углекислотой. Се аномалия (Ĉe/Ce\*) ярко не прослеживается. В наших образцах также обнаружена отрицательная Dy аномалия (Dy/Dy\*) = -0.007-0.1. Причина аномалии пока не ясна, это объект для дальнейших исследований.

Содержание РЗЭ в водах месторождения почти на 5—7 порядков меньше, чем в водовмещающей породе (рис. 6). Такое сильное различие в концентрациях РЗЭ в породах и воде вызвано скорее всего очень незначительным взаимодействием подземных вод и водовмещающих пород (воды месторождения имеют очень высокую скорость водообмена). Минеральные воды, в отличие от водовмещающих пород, обогащены более тяжелыми РЗЭ по сравнению с легкими. Такое различие в содержании легких и тяжелых РЗЭ в воде, видимо, вызвано фракционированием РЗЭ в процессе взаимодей-

Химический состав минералов пород месторождения Фадеевское (микрозонд, мас.%)

Total		97,42	95,88	94,83	97,38	93,47	97,85	98,13	93.17		96,59	74,6		83,56	87,02	82,04	87,63	81,74	85,23	95,2	95,95	95,43	96,15	93,3	93,81	96,96	91,64
$Nb_2O_5$								1 2 2	7,7			1,55															
Ce <sub>2</sub> O <sub>5</sub>												4,45															
La <sub>2</sub> O <sub>5</sub>												2,47															
ZrO <sub>2</sub>				63,9																				0,83	0,78		
Si <sub>2</sub> O P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> K <sub>2</sub> O CaO Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> FeO Sr <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ZrO																											
FeO			8,1			4,96	0,46	0.51	1,84		1,38	69'0		86,8	16,6	3,86	6,75	11,9	5,39	0,62	0,73			1,58	1,19	1,79	6,97
$V_2O_5$					0,87			77.0	+ , ,								0,3							0,87	0,82		
TiO <sub>2</sub>	а 40 м				95	74	92	96	56				а 70 м											6,08	80,7		
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Глубина 40 м												Глубина 70 м													0,42	
CaO			20,6				0,35				51,1			0,49	0,32	0,25	0,48	0,5	0,58	4,46	7,14			0,25	0,36	29,3	3,78
K <sub>2</sub> O		16,57 16,89				0,23	0,56		10.6			2,69					3,88	1,4		0,47	0,29	16,3	16,2		0,19	2,69	1,02
$P_2O_5$											40,7	14,6														23,9	2,42
Si <sub>2</sub> O		63,1 64,9	42,6	30,6	0,43	6,11	2,47	1,07	47.8	)	1,66	17,3		42,7	35,2	43,9	48,3	39,9	47,1	60,3	57,5	8,19	62,2	5,39	5,83	26,5	48,9
$Al_2O_3$		17,7	24,6		0,35	3,4	1,63	0,47	31.8	26	0,54	30,2		23,9	21,6	30,9	21,9	18,8	27,7	21,8	23,6	17,3	17,8	2,47	2,67	9,51	19,4
MgO									1.14			0,54		7,36	13,2	3,02	5,93	9,18	4,46					86,0	1,11	1,17	4,74
Na <sub>2</sub> O		0,38																		7,57	89,9					1,66	4,36
Минералы		Ортоклаз	Пренит	Циркон			Рутил		Муско-	ВИТ	Апатит	Монацит La, Се				Хпорит	INDOIN			Плагио-	клаз	Оптоктаз	Chicago	Dymari	ГУТИЛ	Апатит	Амфибол

Анализы выполнены на микрозонде Jeol, JXA-8100, оборудованном аналитической приставкой – энергодисперсионным спектрометром INCA x-sight, Oxford Instruments (ДВГИ ДВО РАН, аналитик канд. г.-м. наук А. А. Карабцов).

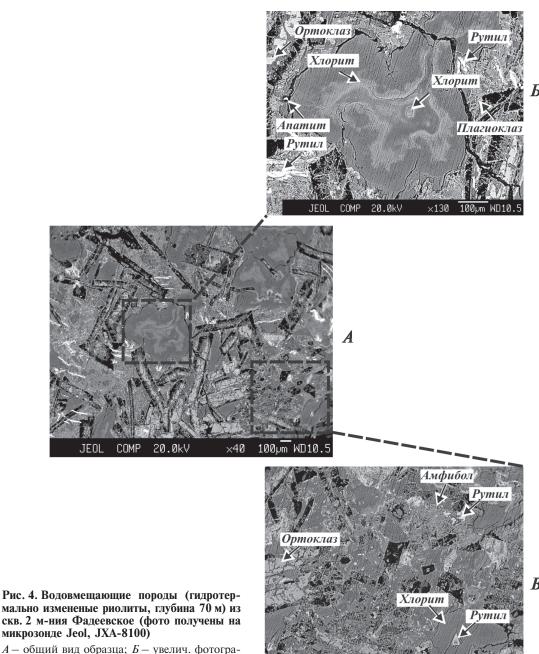


Рис. 4. Водовмещающие породы (гидротермально измененые риолиты, глубина 70 м) из скв. 2 м-ния Фадеевское (фото получены на микрозонде Jeol, JXA-8100)

фия вкрапленника; В - основная масса с вкрапленниками

ствия вода – порода – углекислый газ. Тяжелые РЗЭ склонны к образованию устойчивых гидрокарбонатных комплексов в данных условиях, а легкие РЗЭ легко соосаждаются в виде вторичных минералов (фосфаты, гидроокислы). В водах месторождения в отличие от пород обнаруживается слабая Се аномалия (Ce/Ce\*) = 0.02-(-0.01), в то время как Еи аномалия не прослеживается.

Форма миграции РЗЭ в водах определена с помощью метода, обрисованного в общих чертах в работе Johannesson [9]. Важно указать, что данный подход не требует ввода концентраций РЗЭ, потому что комплексообразование рассеянных элементов в природных водах происходит в соответствии с комплесообразованием основных металлов, т. е. контролируется константой стабильности лиганд и металлов [10]. Свободные неорганические концентрации лиганд, используемых в моделировании форм миграции (например,  $[CO_3^{2-}]F$ ,  $[SO_4^{2-}]F$ ), вычислены из основного состава раствора воды с использованием компьютерной программы PHREEQE [11].

 $\times 100$ 

100µm WD10.5

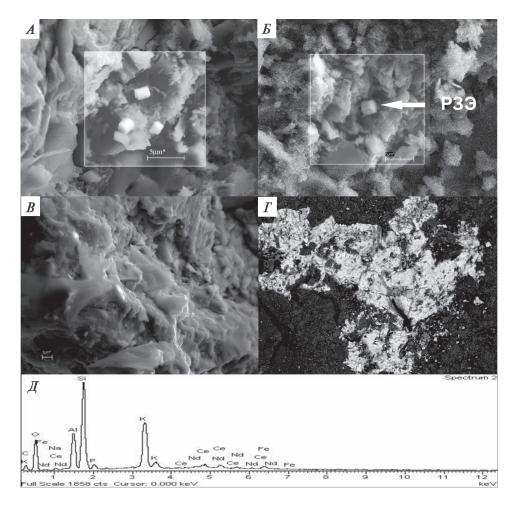
COMP 20.0kV

Формы нахождения в подземных водах легких P39 (Nd), средних P39 (Gd) и тяжелых P39 (Yb) на месторождении Фадеевское представлены на

## Рис. 5. Новообразованный минерал (монацит) и общий вид образца в породах м-ния Фадеевское

A — вид образца пород в первичных электронах; B — нахождение P39 в породе; B- вид образца пород во вторичных электронах;  $\Gamma$  – общий вид породы;  $\mathcal{I}$  – спектр РЗЭ к  $\mathcal{B}$ (фото получены на сканирующем электронном микроскопе CARL ZEISS, 50 XVP серии EVO

Draw covers		Порода	Минеральные воды (мкг/кг)					
Элементы	Изме	ненная	Неизм	ененная	2007	2009		
La	43	20	15	13	0,037	0,029		
Ce	90	49	34	32	0,091	0,077		
Pr	9,4	6,4	3,2	3,3	0,015	0,014		
Nd	32	29	12	11	0,084	0,079		
Sm	6,6	8,7	2,8	2,9	0,032	0,032		
Eu	1,6	2,3	0,15	0,19	0,012	0,0121		
Gd	5,6	8,9	2,3	2	0,072	0,076		
Tb	0,93	1,4	0,37	0,41	0,014	0,015		
Dy	4,8	8,3	2,5	2,4	0,093	0,099		
Но	1	1,7	0,54	0,36	0,023	0,025		
Er	3	5	1,7	1,7	0,067	0,070		
Tm	0,37	0,67	0,23	0,29	0,009	0,009		
Yb	2,6	4,2	1,8	1,9	0,054	0,056		
Lu	0,39	0,69	0,29	0,29	0,008	0,009		
LREE	182,6	115,4	67,15	62,39	0,269	0,243		
HREE	18,69	30,86	9,73	9,35	0,341	0,359		
$\Sigma(L+H)$	201,3	146,3	76,9	71,7	0,61	0,60		
Y	21	35	10	9,9	2	3		
Y/Ho	21	20,588	18,519	27,5	29.2	28,33		
$(La/Yb)_{sN}$	1,6022	0,4613	0,8073	0,6629	0.07	0,05		
Ce/Ce*	-0,0118	-0,0289	0,0277	0,0269	-0.081	-0.094		
Eu/Eu*	0,0767	0,0733	-0,5721	-0,4504	0.021	0.003		



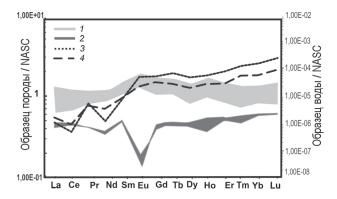


Рис. 6. Нормализованное распределение РЗЭ в водах и водовмещающих породах м-ния Фадеевское

1— измененные породы; 2— минеральные воды; 3— неизмененные породы; 4— пресные воды

Содержание металлов, %

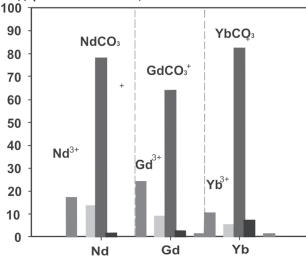


Рис. 7. Форма нахождения РЗЭ в подземных водах м-ния Фадеевское

диаграмме (рис. 7), которая показывает, что P39 месторождения встречаются в основном в форме карбонатных комплексов и свободных металлов ( $Ln^{3+}$ ).

Измененные породы имеют более высокие содержания РЗЭ, чем неизмененные. Увеличение степени экзогенного преобразования водовмещающих пород способствует увеличению в них концентрации РЗЭ, что вызвано процессами выщелачивания РЗЭ из первичных минералов пород и их последующим накоплением в виде новообразованных гипергенных минералов.

Воды месторождения имеют намного более низкие концентрации РЗЭ, чем водовмещающие породы. Столь низкое содержание обусловлено временем циркуляции вод и взаимодействием

вода – порода. Основная форма нахождения РЗЭ в воде – гидрокарбонатная.

Профиль распределения РЗЭ в подземных минеральных водах до некоторой степени повторяет профиль распределения РЗЭ в гидротермально измененных водовмещающих породах, но не соответствует профилю распределения РЗЭ в неизмененных породах.

Работа выполнена при финансовой поддержке ДВО РАН, грант № 09-III-B-08-458.

- 1. *Бураго А. И.*, *Паклин А. П.* Геологическое строение Кавалеровского рудного района. Отчет. 1966.
- 2. *Рынков В. С.* Подземные воды Дальнего Востока. Владивосток, 1988. —78 с.
- 3. *Ханчук А. А.*, *Раткин В. В.*, *Рязанцева М. Д.* и др. Геология и полезные ископаемые Приморского края. Владивосток: Дальнаука, 1995. 66 с.
- 4. *Харитонова Н. А.*, *Челноков Г. А.*, *Вах Е. А.* Геохимия Фадеевского месторождения минеральных вод // Тихоокеанская геология. 2009. № 1. С. ?
- 5. 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.
- 6. Чудаев О. В., Чудаева В. А. Геохимические особенности поведения редкоземельных элементов в углекислых водах Сихотэ-Алиня // Гидрогеохимия осадочных басейнов. 2008. С. 168—173.
- 7. *Чудаева В. А., Чудаев О. В., Челноков А. Н.* и др. Минеральные воды Приморья. Владивосток: Дальнаука, 1999. — 164 с.
- 8. 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. 91–183.
- 9. 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 Planet. Sci. Lett. 1996. 39. 305–319.
- 10. Lasaga A. C. Chemical kinetics of water-rock interactions // J. Geophys. Res. 1984. 89. 4009–4025.
- 11. *Lee J. H.*, *Byrne R. H.* Examination of comparative rare earth element complexation behaviour using linear free-energy relationships. Geochim. et cosmochim. Acta. 1997. 56. 1127–1137.
- 12. *Moller P. Dulski P., Gerstenberge* et al. 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 Geochem. 1999. Vol. 13. N. 4. P. 975–994.
- 13. *Parkhurst D. L.* User"s quide to PHREEQC A computer program for speciation, reaction-path, advective transport, and inverse geochemical calculation. Water-Resources Investigation Report 95-4227. 1995. Lakewood, Colorado.
- 14. Shand P., Johennesson K. H., Chudaev O.et al. Rare earth contents of high pCO<sub>2</sub> groundwaters of Primorye, Russia: mineral stability and complexation controls. Rare Earth Elements In Groundwater Flow system / Springer. 2004. P. 161–186.
- 15. *Sholkovitz E.* The Aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // Aquatic geochem. 1995. Vol. 1. P. 1–34.

*Вах Елена Александровна* — мл. науч. сотрудник, ДВО РАН. <Adasea@mail.ru>. *Харитонова Наталья Александровна* — канд. геол.-минер. наук, ученый секретарь, ДВО РАН. <tchenat@mail.ru>.