Елена Александровна Вах

Елена Александровна работает в ДВГИ ДВО РАН с августа 2004 г. После окончания Дальневосточного государственного технического университета занимает должность младшего научного сотрудника лаборатории океанического литогенеза и рудообразования Института. Здесь же окончила аспирантуру, тема ее исследований – геохимия редкоземельных элементов в подземных водах и водовмещающих породах Приморской области распространения минеральных вод.

Автор более 10 опубликованных работ, участник 6 российских и международных конференций и совещаний. Доклад «Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах и водовмещающих породах месторождений минеральных вод Приморья», представленный на I Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов (Санкт-Петербург, 2009 г.), удостоен диплома третьей степени.

Евгений Васильевич Еловский

Евгений Васильевич – выпускник Дальневосточного государственного университета. Работу в Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН начал в 2005 г. лаборантом-исследователем, сейчас является младшим научным сотрудником лаборатории аналитической химии. Окончил 2 курса аспирантуры при Институте.

Имеет 3 публикации. Участник 2 конференций, научно-практического семинара, международного совещания.

Научные интересы – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; элементный состав геологических, биологических и водных объектов.

УДК 554.545

Е.А.ВАХ, Е.В.ЕЛОВСКИЙ

Содержание РЗЭ в минеральных водах и водовмещающих породах Фадеевского месторождения (Приморский край)

Приведены данные по геохимии и распределению редкоземельных элементов (РЗЭ) в водах и водовмещающих породах на Фадеевском месторождении минеральных вод (Приморский край). Подробно описана методика определения РЗЭ в воде. Выявлено, что основная форма нахождения РЗЭ в минеральных водах месторождения – гидрокарбонатная, а очень низкое содержание РЗЭ в воде обусловлено быстрой циркуляцией вод и незначительной интенсивностью взаимодействия вода–порода. Показано, что профиль распределения РЗЭ в воде до некоторой степени повторяет таковой в водовмещающих породах.

Ключевые слова: минеральные воды, редкоземельные элементы, геохимия вод.

Abundance of rare earth elements in groundwaters and sedimentary bedrock of Fadeevka spa (Primorsky Kray). E.A.VAKH, E.V.ELOVSKY (Far Eastern Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok).

Data on geochemistry and distribution of rare earth elements (REE) in waters and bedrocks of Fadeevka spa (Primorsky Kray) are presented in the paper. Technique of REE identification in water is described in detail. It is revealed that REEs exist in water mainly in a form of hydrocarbonates, and extremely low REEs concentration in water is caused by a short time of water circulation and by insignificant intensity of water-rock interaction. It is shown that the profile of REEs distribution in water is to some extent similar to that in sedimentary bedrocks.

Key words: mineral waters, rare earth elements, water geochemistry.

Изучение форм нахождения и распределения редкоземельных элементов в водной среде позволяет получить объективную информацию об условиях формирования вод. Известно, что профиль распределения РЗЭ в воде в целом повторяет таковой в водовмещающих породах [3–6]. Таким образом, редкоземельные элементы могут быть использованы для выявления генезиса и последующей эволюции вод.

Основная цель настоящей работы – определение содержаний и распределения РЗЭ в водовмещающих породах и подземных водах Фадеевского месторождения углекислых минеральных вод по оригинальной методике, а также выявление характера фракционирования РЗЭ в процессе взаимодействия воды с водовмещающими породами.

Геолого-гидрологическая характеристика месторождения

Фадеевское месторождение минеральных вод расположено в Чугуевском районе Приморского края, в 10 км восточнее с. Булыга-Фадеево, в пределах горной страны Сихотэ-Алинь (рис. 1). Территория представляет собой гористую местность, к западу переходящую в равнину долины р. Уссури. Месторождение приурочено к разрывным нарушениям вулканогенно-осадочных образований самаркинской свиты верхней юры–нижнего мела, находится в пределах Сихотэ-Алинского гидрогеологического массива ([1, 2]; см. также: Бураго А.И., Паклин А.П. Геологическое строение Кавалеровского рудного района: отчет (фонды Приморгеолкома). Владивосток, 1966 г.).

ВАХ Елена Александровна – младший научный сотрудник, ЕЛОВСКИЙ Евгений Васильевич – младший научный сотрудник (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток). E-mail: Adasea@mail.ru

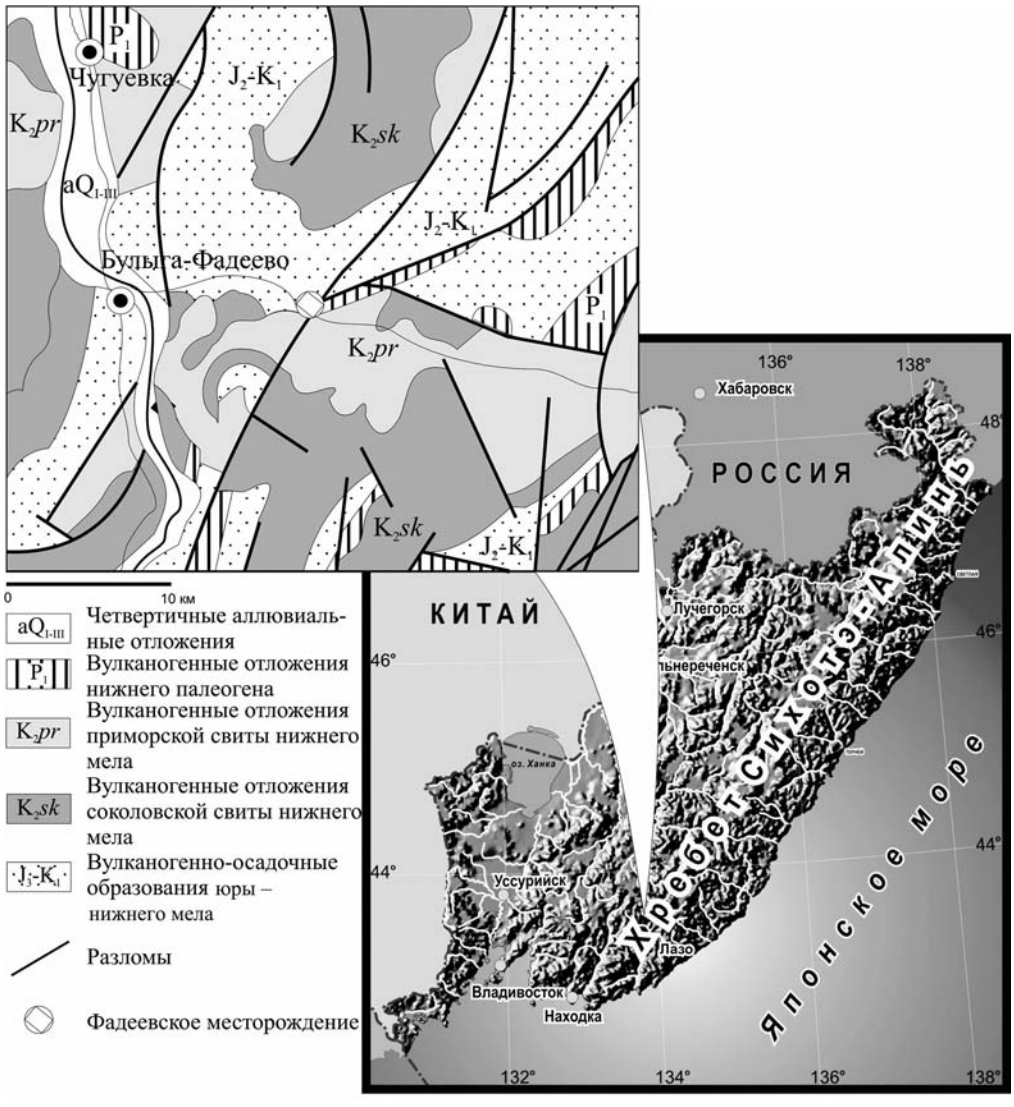

Рис. 1. Обзорная геологическая схема района месторождения Фадеевское (Геологическая карта, 1986 г.)

Водовмещающие горизонты представлены трещиноватыми кремнистыми породами, песчаниками, алевролитами, риолитами, диоритовыми порфиритами. Вода Фадеевского месторождения, относящаяся к приморскому типу минеральных питьевых лечебно-столовых вод, холодная (Т = +7°С), углекислая, железистая, кремнистая гидрокарбонатная кальциево-натриево-магниевая.

Методы исследований

Пробы воды отбирали в 2002–2009 гг. Здесь же, на месторождении, измеряли нестабильные параметры: проводили сокращенный полевой анализ воды, включающий определения pH, NO_3^-, HCO_3^-, окисляемости и физических свойств (температуры, цвета и запаха).

Редкоземельные элементы определяли с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500c (Agilent Technologies, Inc., USA) в ДВГИ ДВО РАН.

Измерения проводили по методу градуировочного графика с использованием мультиэлементого стандартного образца Multi-Element Calibration Standard-1 (Agilent Technologies, Inc., USA), из которого весовым методом готовились следующие калибровочные точки: 50, 100, 500 ppt, 1, 5, 10, 50, 100, 500 ppb. Графики линейны в интервале концентраций от 20 ppt до 1 ppm (при настроенном пульсационно-аналоговом факторе) с коэффициентом регрессии r Є [0,9998; 1,0000].

Измерения проводили по изотопам ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{146}Nd, ^{147}Sm, ^{151}Eu, ^{157}Gd, ^{159}Tb, ^{163}Dy, ^{165}Ho, ^{166}Er, ^{169}Tm, ^{172}Yb, ^{175}Lu и ^{115}In. Для математической корректировки изобарических влияний окси(гидрокси)дов бария на европий (интерференты ^{135}Ba^{16}O, ^{134}Ba^{16}OH и ^{137}Ba^{16}O, ^{136}Ba^{16}OH влияют на определение ^{151}Eu и ^{153}Eu, соответственно) дополнительно выбрали другие изотопы (135, 152, 153, 154, 155, 156 m/z).

Пробы воды для анализа в них РЗЭ отфильтровывали через целлюлозно-ацетатный мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм (Sartorius AG, Germany). Далее фильтрат консервировали сверхчистой концентрированной азотной кислотой (очищенной методом субперегонки на дистилляционном аппарате duoPUR SUBBOILING MODULE (Mls-Milestone GmbH, Italy)) до 5% по объему, а пробы, где общее содержание растворенных веществ больше 1000 ppm, разбавляли 5%-ной HNO_3, чтобы конечная минерализация не превышала 0,1%. В качестве внутреннего стандарта использовали In (Single Element Standard INDIUM; Agilent Technologies, Inc., USA), который добавлялся в растворы анализируемых и холостых проб, а также стандартов в концентрации 10 ppb в конечном растворе.

Предел определения (15σ) редкоземельных элементов следующий (ppt): Ce – 18; La, Nd – 13; Sm – 7; Gd, Dy – 5; Pr – 4; Er, Yb – 2; Eu, Tb, Ho, Tm, Lu – 1; ошибка измерения не более 5% RSD.

Образцы водовмещающих пород отбирали из керна скважин с интервалом 5 м, максимальная глубина отбора 100 м, определяли концентрации основных, средних, рассеяных и редкоземельных элементов (анализ проводили в АСИЦ, ВИМС, Москва, на приборах Optima-4300 – атомно-эмиссионном спектрометре и Elan-6100 – масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой). Ошибка измерения не более 5% RSD.

Результаты и обсуждение

Анализ полученных данных показывает, что высокие концентрации РЗЭ в породах приурочены к верхнему, наиболее измененному горизонту: содержания РЗЭ в измененных образцах почти в 2 раза больше, чем в неизмененных (см. таблицу). Видимо, увеличение степени экзогенного преобразования водовмещающих пород способствует росту в них концентрации РЗЭ, что обусловлено выщелачиванием последних из первичных минералов пород и их последующим накоплением в виде новообразованных гипергенных минералов.

Высокие содержания легких РЗЭ в данных породах обусловлены присутствием в последних минералов, концентрирующих легкие РЗЭ (полевые шпаты, биотит, глинистые и фосфатные), и практически полным отсутствием минералов, содержащих в основном тяжелые РЗЭ (амфибол, пироксен, циркон и гранат).

В неизмененных образцах пород отчетливо прослеживается отрицательная Eu-аномалия (Eu/Eu*) = -0,5, в то время как в гидротермальных измененных образцах, напротив, она положительная (Eu/Eu*) = 0,07. Вероятно, в первом случае сказывается практически полное отсутствие в породах минералов, концентрирующих Eu (полевых шпатов), во втором – соосаждение Eu с гидроокислами железа и карбонатов. Полученные нами данные хорошо соотносятся с результатами исследований других авторов, показавших, что положительная Eu-аномалия в измененных образцах может быть объяснена соосаждением Eu вместе с кальцитом из водной среды, насыщенной углекислотой [7]. Ce-аномалия (Ce/Ce*) ярко не прослеживается, но нами обнаружена отрицательная Dy-аномалия (Dy/Dy*) = -0,007–0,1 (рис. 2), причина появления которой пока не ясна.

Содержание РЗЭ в водовмещающей породе (мг/кг) и подземных минеральных водах (мкг/кг) месторождения Фадеевское

Элемент	Порода (измененная / неизмененная)		Минеральные воды	
	2007 г.	2009 г.	2007 г.	2009 г.
La	43,0 / 20,0	15,0 / 13,0	0,037	0,029
Ce	90,0 / 49,0	34,0 / 32,0	0,091	0,077
Pr	9,4 / 6,4	3,2 / 3,3	0,015	0,014
Nd	32,0 / 29,0	12,0 / 11,0	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
Ho	1,0 / 1,7	0,54 / 0,36	0,023	0,025
Er	3,0 / 5,0	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
∑ (L+H)	201,3 / 146,3	76,9 / 71,7	0,61	0,60
Y	21,0 / 35,0	10,0 / 9,9	2,0	3,0
Y/Ho	21,0 / 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

* Значение, нормализованное к североамериканскому сланцу.

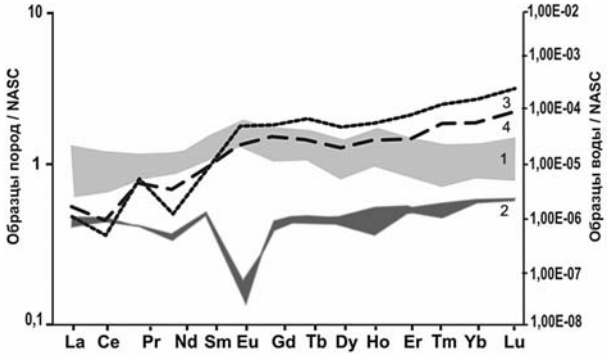

Рис. 2. Нормализованное распределение РЗЭ в водах и водовмещающих породах месторождения Фадеевское. 1 – измененные, 2 – неизмененные породы; 3 – минеральные, 4 – пресные воды

Содержание РЗЭ в минеральных и пресных водах месторождения Фадеевское на 5–7 порядков меньше, чем в водовмещающей породе (столь сильное различие вызвано, скорее всего, весьма незначительным взаимодействием подземных вод и водовмещающих пород – для месторождения характерна очень высокая скорость водообмена). Минеральные воды в отличие от водовмещающих пород более обогащены тяжелыми РЗЭ, чем легкими, что, видимо, вызвано фракционированием РЗЭ в процессе взаимодействия вода–порода–углекислый газ. Тяжелые РЗЭ в данных условиях склонны к образованию устойчивых гидрокарбонатных комплексов, а легкие соосаждаются в виде вторичных минералов (фосфаты, гидроокислы). В водах месторождения в отличие от пород обнаруживается слабая Ce-аномалия (Ce/Ce*) = 0,02–(-0,01), в то время как Eu-аномалия не прослеживается. Основная форма нахождения РЗЭ в воде – гидрокарбонатная.

Таким образом, результаты исследований показали, что профиль распределения РЗЭ в подземных минеральных водах до некоторой степени повторяет таковой в

гидротермально-измененных водовмещающих породах. Эти данные могут быть использованы для решения фундаментальных теоретических проблем в области изучения состава и условий формирования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России, а также имеют важное практическое значение, позволяя усовершенствовать гидрогеохимические методы поисков рудных пород с редкоземельной минерализацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рынков В.С. Подземные воды Дальнего Востока. Владивосток, 1988. 78 с.

2. Ханчук А.А., Раткин В.В., Рязанцева М.Д. и др. Геология и полезные ископаемые Приморского края. Владивосток: Дальнаука, 1995. 66 с.

3. Челноков Г.А., Чепкая Н.А., Карабцов А.А. и др. Геохимия углекислых минеральных вод и водовмещающих пород месторождения Ласточка // Тихоокеан. геология. 2005. Т. 25, № 3. С. 88-97.

4. 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.

5. 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 Sci. Let. 1996. N 139. P. 305-319.

6. Lasaga A.C. Chemical kinetics of water-rock interactions // J. Geophys. Res. 1984. Vol. 89. P. 4009-4025.

7. Lee J.H., Byrne R.H. Examination of comparative rare earth element complexation behaviour using linear free-energy relationships // Geochim. et cosmochim. acta. 1992. Vol. 56. P. 1127-1137.

Новые книги

Челноков Г.А., Харитонова Н.А. Углекислые минеральные воды юга Дальнего Востока России.

***Chelnokov G.A., Kharitonova N.A.* High PCO_2 mineral waters of the South Far East of Russia.**

Владивосток: Дальнаука, 2008. – 165 с. – ISBN 978-5-8044-1000-2.

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН
690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159
Fax: (4232)31-78-47. E-mail: office@fegi.ru

В монографии рассмотрены условия формирования широко известных и успешно эксплуатируемых месторождений углекислых минеральных вод юга Дальнего Востока России: Мухен, Ласточка, Нижние Лужки, Фадеевское и Горноводное. Приведены оригинальные данные по химическому составу подземных и поверхностных вод и водовмещающих пород, а также сопутствующих газов на изученных месторождениях. Рассмотрены закономерности распределения редкоземельных элементов в минеральных водах и водовмещающих породах. На основе данных по изотопному составу делаются выводы о происхождении и эволюции минеральных вод и генезисе газов.

Книга рассчитана на широкий круг научных работников, геологов и гидрогеологов, а также студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

This book contains description of formation of widely known and successfully maintained high PCO_2 mineral water spas of the South Far East of Russia: Mukhen, Lastochka, Nizhnie Luzhki, Fadeevsky and Gornovodnoe. The original data on chemical composition of underground and surface waters and host rocks, and also accompanying gases on the studied spas are given. Regularities of distribution of rare-earth elements in mineral waters and host rocks are considered. On the basis of the data on isotope composition conclusions about an origin and evolution of mineral waters and genesis of gases are made.

The book can be interesting for a wide range of scientists, geologists, hydrogeologists, as well students and post-graduated students.