

УДК 550.424.4

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ ГОРНОРУДНЫХ ОБЪЕКТОВ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Л.П. Чечель

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия



Представлены результаты исследования особенностей распределения лития, рубидия и цезия в техногенно-трансформированных водах вольфрамовых, молибденовых и полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья. Показан закономерный рост содержаний элементов в водах по мере увеличения солености и кислотности растворов, наиболее ярко проявленный в районах сульфидных месторождений.

Ключевые слова: литий, рубидий, цезий, месторождения, техногенно-трансформированные воды, концентрация.

Введение

С разработкой новых высокочувствительных методов анализа появилась возможность исследования свойств и распределения в разных средах широкого спектра химических элементов, в том числе редких, что ранее было невозможно в связи с их малой распространенностью и рассеянностью. Особый интерес проявляется к изучению миграции редких элементов в техногенно-трансформированных водах, формирующихся в горнодобывающих регионах [Крайнов, 1973; Удачин и др., 2008; Хаустов, 2012; Гурбанов и др., 2015; Protano, 2002; Wolkersdorfer, 2002; Li, Wu, 2017]. Наряду с чисто научным интересом, связанным с изучением природных процессов и закономерностей миграции и накопления элементов, эти исследования позволяют решать практические задачи, касающиеся разработки и усовершенствования геохимических методов поисков месторождений, а также возможности использования их в качестве комплексных промышленных вод. Не менее важно изучение вопросов геохимической экологии, изучающей влияние геохимических факторов среды на живые организмы, и в связи с этим вопросов охраны водных ресурсов.

Цель работы и современное состояние вопроса

Целью работы явилось изучение распространенности лития, рубидия и цезия в техногенно-трансформированных водах вольфрамовых, молибденовых и полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья.

Редкие щелочные элементы литий, рубидий и цезий являются типичными литофильными элементами, ценность и значимость которых определяются в первую очередь их применением. Традиционными областями использования лития являются военная техника, стекольная и керамическая отрасли про-

мышленности, производство флюсов, припоев, смазок, щелочных аккумуляторов, приборов для кондиционирования воздуха; Li^6 – единственный источник получения радиоактивного изотопа водорода-третия. Освоенные области применения рубидия и цезия – радиотехника и электроника, ракетно-космическая техника, электроэнергетика, атомная и военная техника, стекло и керамика, химическая промышленность.

Среднее содержание редких щелочных элементов в земной коре составляет (%): $\text{Li} - 0,0032$; $\text{Rb} - 0,015$; $\text{Cs} - 0,00037$; их абсолютное количество увеличивается к кислым породам, повышенные содержания связаны с гранитными пегматитами, в первую очередь редкометалльными. Для всех магматических пород характерен тип отношения, при котором по массе: $\text{Rb} > \text{Li} > \text{Cs}$, при этом рубидия больше лития в 3–5 раз, а рубидия больше цезия в 20–40 раз [Арсанова, 2009, 2013].

Среди минералов, содержащих литий, рубидий и цезий, преобладают силикаты. В числе наиболее важных минералов лития – сподумен, лепидолит, циннвальдит, петалит и другие, образующие промышленные месторождения в пегматитах и грейзенизированных гранитах. В качестве изоморфной примеси литий входит во многие породообразующие минералы, высокие содержания обнаружены в слюдах и амфиболах [Гавриленко, Сахоненко, 1986]. Рубидий по своим свойствам близок к калию и рассеивается в его минералах, крупных концентраций, как правило, не образует. Наиболее высокие его содержания обнаруживаются в микроклинах, мусковитах, лепидолитах, циннвальдитах и биотитах [Гавриленко, Сахоненко, 1986; Иванов, 1994]. Цезий не образует собственных месторождений, накапливается в наиболее кислых породах – цезий-пегматитах, околорегматитовых редкометалльных метасоматитах, кислых вулканических стеклах. Основная цезиевая руда – минерал поллуцит, повышенные содер-

жания установлены в лепидолитах и протолитнионитах редкометалльных плюмазитовых гранитов, а также литиевом мусковите [Иванов, 1994; Семенов, 2007; Арсанова, 2013].

Малая распространенность в природе и низкая миграционная способность редких щелочных элементов определяют низкие концентрации в речных водах (мг/л): Li и Rb $\sim 2 \times 10^{-3}$, Cs $\sim 3 \times 10^{-5}$ [Арсанова, 2009]. Существует несколько геохимических типов подземных вод, содержащих максимальные концентрации редких щелочных элементов и представляющих, в связи с этим, наибольший практический интерес: 1) пластовые воды Cl Ca-Mg и Cl Ca-Na состава с минерализацией до 600 г/л и более; именно этим водам присущи максимальные содержания щелочных элементов (мг/л): Li – 700, Rb – 960, Cs – 20,0; 2) рассолы артезианских бассейнов краевых прогибов и межгорных впадин Cl Na и Cl Na-Ca состава с минерализацией от 50 до 340 г/л и содержанием щелочных элементов в пределах (мг/л): Li 80,0–210; Rb 10,0–50,0; Cs 1,00–4,00; 3) углекислые термальные воды горноскладчатых областей с минерализацией в пределах 20,0–80,0 г/л и концентрациями (мг/л): Li 2,91–18,5; Rb 0,20–1,50; Cs 0,27–2,64; 4) термальные Cl Na воды современных вулканических зон, характеризующиеся относительно невысокой минерализацией 1,30–4,60 г/л и содержаниями Li до 5,70; Rb до 2,19 и Cs до 1,80 мг/л [Балашов и др., 1977; Крайнов и др., 2004; Арсанова, 2009, 2013].

Изучение распространения редких щелочных элементов в водах редкометалльных месторождений разных генетических типов показало, что содержания их в ореольных водах достигают (мкг/л): Li 200; Rb 26,0; Cs 16,0, тогда как в фоновых водах не превышают (мкг/л): Li 70,0; Rb 5,00; Cs 1,00 [Крайнов, 1973]. В кислых водах карьерных озер Маканское и Куль-Юрт-Тау (Башкирия, Россия), сформировавшихся после отработки колчеданных месторождений, содержания металлов составили (мкг/л): Li 13,5–47,1; Rb 0,10–15,1; Cs 0,16–1,90 [Удачин и др., 2008]. Более высокие их концентрации зафиксированы в слабощелочных дренажных стоках Тырныаузского вольфрам-молибденового месторождения (мг/л): Li 1,40; Rb 0,50; Cs 0,60 [Хаустов, 2012]. Воды ручья, дренирующего отвалы карьера этого же месторождения, содержат до 146,6 мкг/л лития и 244,6 мкг/л рубидия, что превышает ПДК для питьевых вод соответственно в 4 921 и 2 446 раз [Гурбанов и др., 2015].

Объекты и методы исследований

Восточное Забайкалье – старейший горнорудный регион России, освоение рудных месторождений в нем начато с разработки серебряно-

свинцовых руд и относится к XVII в. Здесь впервые в России были добыты серебро, свинец, цинк, молибден, вольфрам, олово и флюорит. Отходы горного производства, складированные на прилегающих к рудникам территориях в виде отвалов пустых пород и хвостов обогатительных фабрик, дренажные стоки горных выработок и фильтрация из заброшенных карьеров, на протяжении многих десятилетий являются источниками загрязнения окружающей среды и одновременно с этим – перспективным объектом для получения ценных элементов, в том числе редких металлов.

В период с 2012 по 2015 г. было проведено гидрогеохимическое опробование в районах отработки Букуинского, Спокойнинского и Бом-Горхонского вольфрамовых, Шахтаминского и Бугдаинского молибденовых, а также Благодатского и Акатуевского свинцово-цинковых месторождений (рис. 1).

Спокойнинское и Бом-Горхонское месторождения отрабатываются до настоящего времени, на Бугдаинском велась только опытная добыча, остальные месторождения в разное время были законсервированы, запасы их полностью не выбраны. Переработка руды, как на закрытых, так и действующих рудниках, осуществлялась на местных обогатительных фабриках, отходы складировались на местах, рекультивация нарушенных территорий не проводилась.

В числе основных особенностей геологического строения вольфрамовых и молибденовых месторождений выделяется их пространственная ассоциация с гранитными и гранитоидными породами, а также наличие либо отсутствие сульфидной минерализации. Вольфрамовые месторождения тяготеют к участкам развития песчано-сланцевых отложений протерозойского, палеозойского и мезозойского возрастов, прорванных мезозойскими гранитоидными интрузиями [Иванова, 1972; Гребенников, 1995; Сизых, 1995]. Для руд жильных кварц-вольфрамит-сульфидного Букуинского и кварц-гюбнерит-сульфидного Бом-Горхонского месторождений характерно повышенное содержание сульфидов. На Спокойнинском грейзеново-вольфрамитовом месторождении сульфидная минерализация имеет значительно меньшее распространение и носит рассеянный характер. Главными рудными минералами на Букуке являются вольфрамит, гюбнерит, сфалерит, пирит, на Бом-Горхоне – пирит, гюбнерит, молибденит, сфалерит, на Спокойнинском месторождении – вольфрамит, берилл, бисмутит, танталониобаты, касситерит.

Молибденовые месторождения локализованы в гранитоидах мезозойского и каменноугольного возраста [Сотников и др., 1995; Коваленкер и др., 2011]. Жильное Шахтаминское и штокверковое Бугдаинское месторождения относятся к молибденит-галенит-сфалеритовой рудной формации.



Рис. 1. Местоположение объектов гидрогеохимических исследований

Вольфрамовые месторождения: 1 – Бом-Горхонское, 2 – Спокойнинское, 3 – Букукинское; молибденовые месторождения: 4 – Шахтаминское, 5 – Бугдаинское; свинцово-цинковые месторождения: 6 – Акатуевское, 7 – Благодатское

Fig. 1. Location of hydrogeochemical research facilities

Tungsten deposits: 1 – Bom-Gorkhonsky, 2 – Spokoininsky, 3 – Bukukinsky; molybdenum deposits: 4 – Shakhtaminsky, 5 – Bugdainsky; lead-zinc deposits: 6 – Akatuevsky, 7 – Blagodatsky

Наиболее распространенные жильные минералы на Шахтаме – кварц, карбонаты, полевые шпаты, слюда и флюорит; рудные – молибденит, пирит, сфалерит, галенит, халькопирит, антимонит, арсенопирит. Главные рудные минералы на Бугдаинском месторождении представлены молибденитом, галенитом, сфалеритом, пиритом, халькопиритом, шеелитом.

Особенностью свинцово-цинковых месторождений является локализация их в пределах карбонатных толщ нижнего палеозоя, выходы которых разобщены крупными массивами гранитов каледонского и варисского возрастов [Добровольская, Гордеев, 1995]. Месторождения приурочены, как правило, к контактам доломитов со сланцами или известняковым прослоям, заключенным в толще сланцев. Рудные тела в основном жильные и в виде трубообразных залежей. На Акатуевском месторождении рудные минералы представлены галенитом, сфалеритом, пирротинитом, пиритом, арсенопиритом, халькопиритом и др. Жильные минералы наряду с кварцем и доломитом включают кальцит, мангананкерит, олигонит, анкерит и флюорит. Благодатское месторождение относится к Нерзаводской группе. Главными рудными минералами здесь являются пирит, сфалерит, арсенопирит, галенит, буланжерит, в подчиненном количестве отмечаются блеклая руда, станнин, касситерит. Жильные минералы представлены кварцем, доломитом, кальцитом.

Гидрогеохимическое опробование площадей месторождений осуществлялось в летнюю межень, всего было отобрано 46 водных проб, химико-аналитические исследования которых проводились общепринятыми методами в Институте природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (г. Чита): турбидиметрией (SO_4^{2-}), потенциметрией (HCO_3^- , Cl^- , F^-), колориметрией (Si , $\text{P}_{\text{общ.}}$, NO_3^- , NH_4^+). Основные катионы и металлы определялись атомно-адсорбционным методом на спектрофотометре SOLAAR M6. Дополнительно выполнялся отбор водных проб для их анализа методом ICP-MS: на месте отбора пробы воды, предварительно отфильтрованные через мембранный фильтр (размер пор 0,45 мкм), отбирались в пластиковые пробирки (15 мл), затем консервировались добавлением особо чистой концентрированной азотной кислоты. Анализ методом ICP-MS выполнялся в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) на приборе высокого разрешения ELEMENT 2 фирмы Finnigan MAT (США) по методике HSCAM № 480X.

Полученные результаты и их обсуждение

В районах месторождений были исследованы воды техногенных водоемов (карьеры, пруды шламохранилищ), дренажи штолен, отвалов хвостов обогащения и пустых пород. Воды вольфрамовых

Букуинского, Бом-Горхонского и молибденового Бугдаинского месторождений преимущественно кислые и слабокислые сульфатные, фторидно-сульфатные и гидрокарбонатно-сульфатные с кальциевым и магниевым-кальциевым катионным составом (рис. 2) [Замана, Чечель, 2014; Чечель, 2017].

Формулы среднего ионно-солевого состава их вод приведены в таблице. К особенностям техногенных вод

этих месторождений следует отнести также значительный рост минерализации (до 3 г/л и более) и концентраций металлов, максимальные значения которых достигали миллиграммовых значений: Al – 403,0; Fe – 100,3; Zn – 293,0; Mn – 859,6; Cu – 54,9; Ni – 1,15; Sr – 2,96; Cd – 2,76 мг/л. Им же свойственны аномальные концентрации редкоземельных элементов, максимальные суммарные содержания которых составили 1,07–3,59 мг/л.

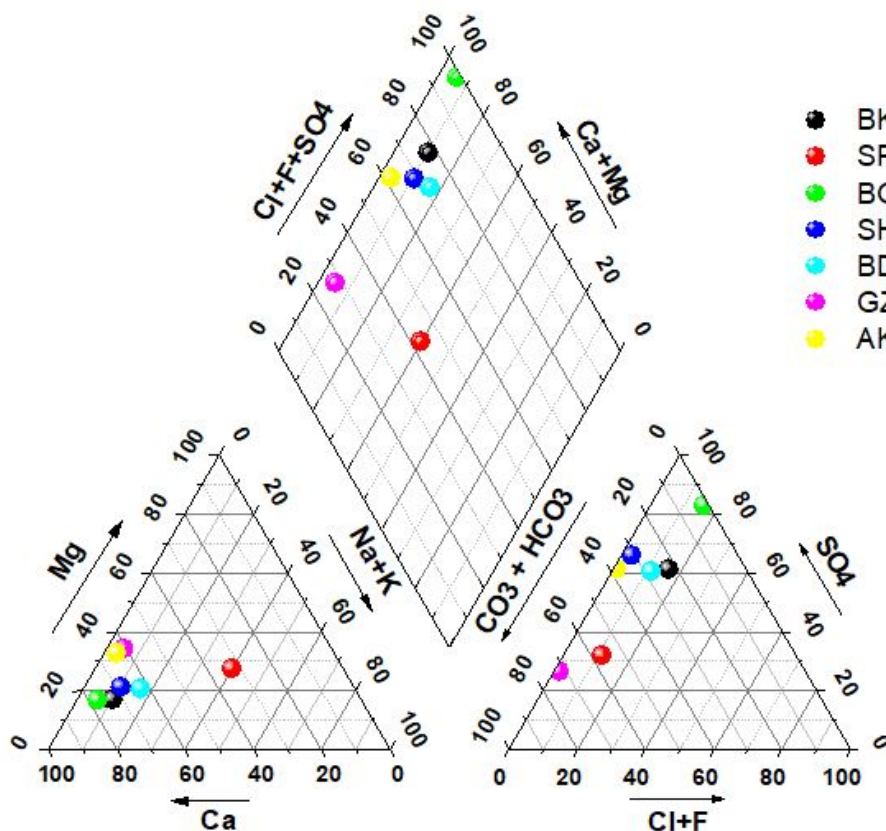


Рис. 2. Пайпер-диаграмма состава вод месторождений

БК – Букуинского, SP – Спокойнинского, BG – Бом-Горхонского вольфрамовых, SH – Шахтаминского, BD – Бугдаинского молибденовых, GZ – Благодатского, АК – Акатуевского свинцово-цинковых месторождений

Fig. 2. Piper-diagram of the water composition of deposits

BK – Bukukinsky, SP – Spokoyninsky, BG – Bom-Gorkhonsky tungsten, SH – Shakhtaminsky, BD – Bugdainsky molybdenum, GZ – Blagodat'sky, AK – Akatuevsky lead-zinc deposits

Техногенно-трансформированные воды Спокойнинского и Шахтаминского месторождений характеризуются повышенными значениями pH (таблица). В районе Спокойнинского месторождения развиты преимущественно околонеутральные и слабощелочные, пресные (0,32–1,07 г/л) воды, их химический состав сульфатный и сульфатно-гидрокарбонатный магниевым-кальциевым и гидрокарбонатный кальциевый (см. рис. 2, таблицу). Аномальные концентрации свойственны (мг/л): Fe – 4,63; Mn – 5,70; W – 1,54; U – 1,86. Воды на Шахтаминском месторождении преимущественно ультрапресные (< 0,2 г/л) сульфатного и гидрокарбонатно-сульфатного магниевым-кальциевого типа (рис. 2, таблица). Миллиграм-

мовых значений достигают концентрации: Mn – 10,3 и Zn – 6,54 мг/л [Чечель, 2017].

Районы полиметаллических месторождений, несмотря на преимущественно сульфидный состав руд, характеризуются нейтральными и слабощелочными значениями pH вод (таблица), что обусловлено высоким нейтрализующим потенциалом вмещающих карбонатных пород и минералов, присутствующих в рудах [Замана, Чечель, 2015; Чечель, Замана, 2019]. По степени минерализации воды в основном пресные. Химический тип вод сульфатно-гидрокарбонатный магниевым-кальциевым на Благодатском и гидрокарбонатно-сульфатный магниевым-кальциевым на Акатуевском месторождениях (см. рис. 2, таблицу).

Распределение Li, Rb и Cs в техногенно-трансформированных водах месторождений, мкг/л

Distribution of Li, Rb and Cs in technogenic waters of deposits, µg/L

Месторождение	Средний химический состав вод	Li	Rb	Cs
Букуинское (W)	M1,24 $\frac{SO_4 81 F16 HCO_3 2 Cl 1}{Ca65 Mg28 Na6 K1}$ pH4,42	$\frac{46-589,0}{258,0}$	$\frac{2,67-45,0}{15,1}$	$\frac{2,38-49,0}{12,0}$
Бом-Горхонское (W)	M0,93 $\frac{SO_4 86 F11 HCO_3 2 Cl 1}{Ca77 Mg17 Na4 K2}$ pH4,69	$\frac{18,0-1062}{249,0}$	$\frac{2,07-55,0}{16,3}$	$\frac{0,04-3,67}{1,25}$
Спокойнинское (W)	M0,55 $\frac{HCO_3 52 SO_4 40 Cl6 F2}{Ca49 Mg30 Na17 K4}$ pH7,42	$\frac{21,0-125,0}{71,0}$	$\frac{0,57-84,0}{41,0}$	$\frac{0,009-9,90}{2,50}$
Бугдаинское (Mo)	M1,05 $\frac{SO_4 87 HCO_3 9 F3 Cl 1}{Ca56 Mg35 Na7 K2}$ pH4,32	$\frac{2,40-718,0}{185,0}$	$\frac{0,90-74,9}{43,0}$	$\frac{0,04-8,10}{4,00}$
Шахтаминское (Mo)	M0,17 $\frac{SO_4 66 HCO_3 31 Cl3 F1}{Ca 68 Mg 22 Na 9 K1}$ pH 7, 21	$\frac{0,21-8,50}{3,50}$	$\frac{3,54-12,4}{6,83}$	$\frac{0,06-0,55}{0,22}$
Благодатское (Pb-Zn)	M0,456 $\frac{HCO_3 72 SO_4 27 Cl1 F0,2}{Ca61 Mg34 Na4 K0,4}$ pH8,08	$\frac{6,7-10,1}{7,8}$	$\frac{0,50-1,37}{0,80}$	$\frac{0,019-0,10}{0,05}$
Акатуевское (Pb-Zn)	M0,831 $\frac{SO_4 61 HCO_3 38 Cl 0,4 F 0,2}{Ca64 Mg33 Na3 K0,4}$ pH7,40	$\frac{11,5-11,9}{11,7}$	$\frac{2,70-3,11}{2,88}$	$\frac{0,14-0,73}{0,43}$
Среднее содержание в поземных водах зоны выщелачивания [Шварцев, 1998]		6,2	1,81	0,18

Примечание. В числителе – минимальное и максимальное, в знаменателе – среднее значения.

Note. In the numerator – the minimum and maximum, in the denominator – the average values.

Миграция тяжелых металлов ограничена низкой растворимостью их гидроксидов, концентрации составляют, как правило, первые десятки, единицы и менее мкг/л. Максимальные содержания компонентов, достигающие миллиграммовых значений, фиксируются в редких случаях, поднимаясь до (мг/л): Mn – 2,36; Fe – 8,44; Zn – 2,11; As – 1,10; Sr – 1,14.

Распределение компонентов исследованных вод нормированных относительно среднего состава вод выщелачивания [Шварцев, 1998] в порядке убывания имеет следующий вид:

на Букуинском – Cd>Cu>Zn>Co>Al>Be>Th>Mn>Ni>La>Pb>U>Cs>Sc>Li>Fe>Sr>W>Mo>Rb;

Бом-Горхонском – Cd>Th>Zn>Mn>Al>Co>La>Be>U>Sc>Cu>Fe>W>Li>Ni>Sr>Rb>Cs>Ti>Cr>Pb;

Бугдаинском – Mn>Al>Zn>Cu>Fe>Cd>La>Sr>Co>Li>U>Ni>Mo>Rb>Th>Ba>Pb>Sc>Be>Cr>Ag>Cs>As;

Спокойнинском – W>U>As>Mn>Rb>Mo>Cs>Co>Li>Sr>Se>Ni;

Шахтаминском – Mn>Zn>Sr>Fe>Al>Mo>Ba>Cu>U>Cd>Ni>Rb>Pb>Sb>Li>Ag>Cr>As>Cs>Th>Sn;

Благодатском – As>Pb>Sb>Zn>Cd>Mn>Mo>Al>La>Sr>Cu>U>Li>Co>V>Fe>Ni>Sc>Se>Rb>Ti>Cs;

Акатуевском – As>Zn>Mn>Fe>Sr>Cd>U>Pb>Sb>Mo>Cs>Li>Se>Co>Rb>Ni>Cu>Sc месторождениях [Чечель, 2017; Чечель, Замана, 2019].

Приведенные ряды распределения компонентов свидетельствуют о накоплении редких щелочных элементов в исследованных водах рассматриваемых месторождений. Причем последовательность в рядах

подвижности щелочных элементов в относительных содержаниях не совпадает с таковой в абсолютных значениях их концентраций, которая, как правило, имеет вид Li>Rb>Cs (таблица). Такая последовательность объясняется слабой миграцией рубидия и цезия в природных водах, обладающих большей интенсивностью осаждения по сравнению с литием, тогда как последний может концентрироваться в растворе [Крайнов, 1973; Арсанова, 2013].

Исключением являются воды Шахтаминского месторождения, которым свойственна последовательность в рядах подвижности щелочных элементов Rb>Li>Cs (таблица), что является вероятнее всего отражением широко проявленной в Шахтаминском рудном поле калишпатизации [Сотников и др., 1995].

Содержания лития, рубидия и цезия в значительной мере контролируются щелочно-кислотными условиями вод. Эта зависимость имеет обратный характер и наиболее ярко проявлена в техногенно-трансформированных водах вольфрамовых и молибденовых месторождений (рис. 3, а). Коэффициенты парной корреляции, рассчитанные в программе Excel (критическое значение коэффициента при уровне значимости 0,05 равно 0,30), следующие: Li – 0,67; Rb – 0,39; Cs – 0,42.

Интенсивность гипергенного разложения силикатов, содержащих редкие щелочные элементы, резко усиливается в районах сульфидных месторождений [Крайнов, 1973], где одним из ведущих является процесс сернокислотного выщелачивания, причиной чему служит окисление сульфидов, в первую очередь пири-

та. Как следствие кислым высокоминерализованным водам месторождений присущи максимальные содержания рассматриваемых компонентов (таблица, рис. 3, *a*, *b*). Концентрирование их в водах по мере роста ее солёности в наибольшей степени свойственно литию и рубидию, коэффициенты парной корреляции которых с величиной минерализации составляют, соответственно, 0,89 и 0,52. Значимая связь между содержаниями цезия и минерализацией вод отсутствует.

При этом расчет относительных содержаний редких щелочных элементов (% к минерализации) показал заметные различия в степени их концентрирования в водах по мере роста солёности (рис. 4). Так, если для лития характерно постоянное увеличение относительных концентраций, то для рубидия, напротив, понижение. Заметное увеличение относительных содержаний цезия в водах происходит при возрастании минерализации примерно до 1 г/л, после чего они начинают снижаться. Причина такого поведения элементов связана, вероятно, с большей интенсивностью осаждения цезия и рубидия по сравнению с литием [Крайнов, 1973].

При рассмотрении конкретных объектов опробования в исследованных районах также можно видеть не-

которые отличия в накоплении и распределении редких щелочных элементов. Увеличение вплоть до максимальных значений концентраций лития зачастую фиксировалось в водах после фильтрации через отходы обогатительных фабрик (в выходе по промоине в переложенных песках обогащения на Букуинском месторождении, из разгрузок вод под нижними дамбами хвостохранилищ на Бом-Горхонском, Благодатском и Акатуевском месторождениях), тогда как содержания рубидия и цезия при этом заметно понижались, их максимальные концентрации отмечались в водах выше хвостохранилищ. Такая закономерность объясняется интенсивной сорбцией цезия и рубидия на глинистых частицах [Крайнов, 1973] и, напротив, активным выщелачиванием лития при прохождении вод сквозь пески обогащения. В районе Спокойнинского вольфрамового месторождения максимальные содержания рассматриваемых элементов зафиксированы в водоеме на дне действующего карьера, воды которого имеют SO_4 Mg-Ca состав и минерализацию 1,07 г/л. На Бугдаинском молибденовом месторождении наиболее высокие содержания лития, рубидия и цезия определены в кислых ($\text{pH} < 3,50$) SO_4 Mg-Ca соленоватых (минерализация до 2,19 г/л) водах, дренирующих породные отвалы.

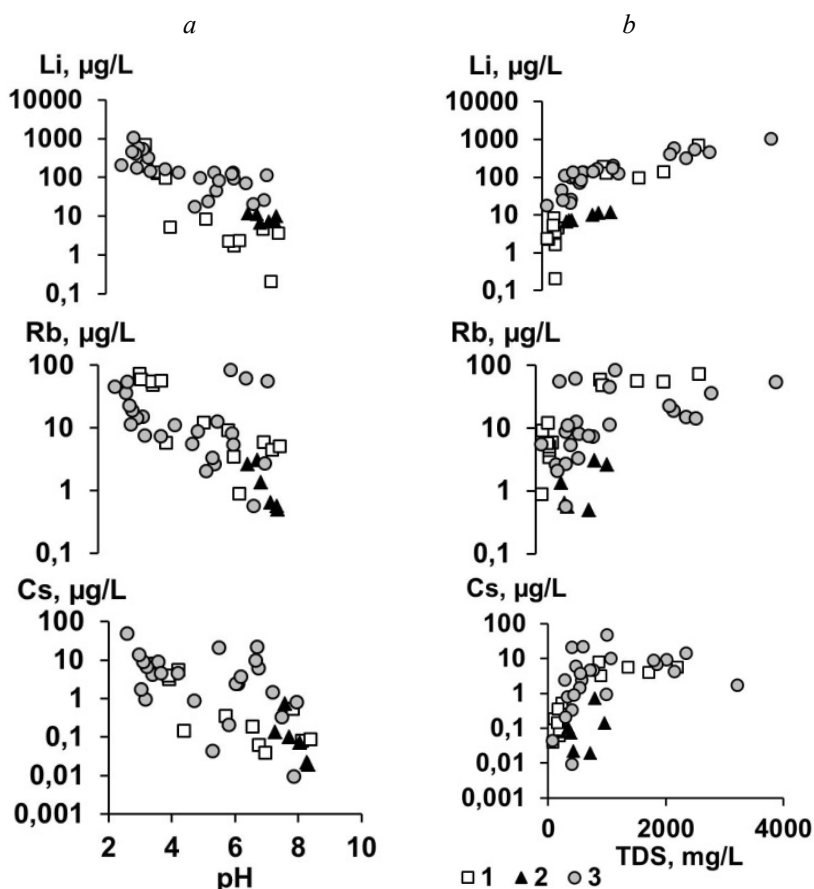


Рис. 3. Зависимость содержаний Li, Rb и Cs от pH (*a*) и минерализации (*b*) вод месторождений
1 – Mo, 2 – Pb-Zn, 3 – W

Fig. 3. The dependence of the Li, Rb and Cs contents on the pH (*a*) and salinity (*b*) of the deposits waters
1 – Mo, 2 – Pb-Zn, 3 – W

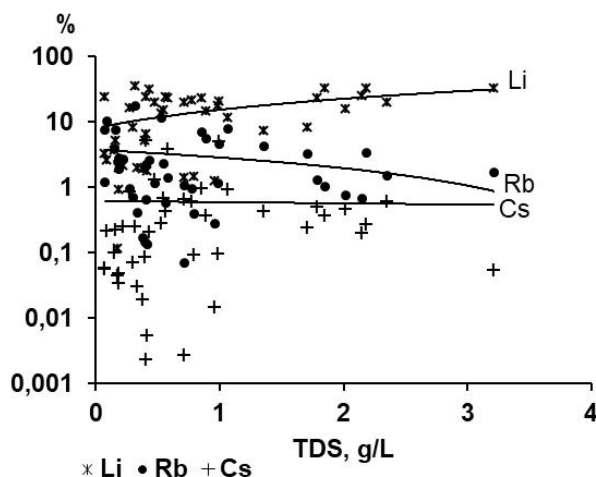


Рис. 4. Зависимость относительных (% к минерализации) концентраций редких щелочных элементов от минерализации вод

Fig. 4. The dependence of rare alkaline elements relative (% to mineralization) concentrations on mineralization of waters

Расчеты коэффициентов парной корреляции показали наличие положительных связей редких щелочных элементов с SO_4 -ионом ($r_{\text{Li-SO}_4} = 0,86$; $r_{\text{Rb-SO}_4} = 0,55$), что является отражением их активной миграции и концентрирования в сульфатных водах месторождений. Наличие положительных корреляций с алюминием ($r_{\text{Li-Al}} = 0,88$; $r_{\text{Rb-Al}} = 0,59$) и кремнием ($r_{\text{Li-Si}} = 0,59$; $r_{\text{Rb-Si}} = 0,53$; $r_{\text{Cs-Si}} = 0,45$) можно истолковать связью с источниками их поступления в воды (силикатные минералы) либо с предпочтительной миграцией рассматриваемых элементов в составе мелкодисперсной взвеси [Крайнов, 1973]. Значимая корреляционная связь рубидия с калием ($r_{\text{Rb-K}} = 0,57$) также, вероятнее всего, указывает на источник его поступления в воды (калий-содержащие минералы горных пород).

Заключение

В результате проведенных исследований установлена способность лития, рубидия и цезия к концентрированию в техногенно-трансформированных водах вольфрамовых Букуинского, Бом-Горхонского и Спокойнинского, молибденовых Шахтаминского и Бугдаинского, а также полиметаллических Благодатского и Акаутеевского месторождений, рас-

положенных в Восточном Забайкалье. Последовательность в рядах подвижности редких щелочных элементов в водах месторождений, как правило, имеет вид $\text{Li} > \text{Rb} > \text{Cs}$ и только на Шахтаминском месторождении – $\text{Rb} > \text{Li} > \text{Cs}$.

Выявлено увеличение содержаний элементов в водах по мере роста солёности и кислотности растворов, наиболее ярко проявленное в районах сульфидных Букуинского, Бом-Горхонского и Бугдаинского месторождений, где максимальные их концентрации достигали значений (мкг/л): Li – 589,0–1062; Rb – 45,0–74,9; Cs – 3,67–49,0.

Основными факторами, контролирующими распределение и концентрации редких щелочных элементов в водах месторождений, являются состав горных пород и руд, а также сорбционные процессы, оказывающие сдерживающее влияние на миграцию, в первую очередь, цезия и рубидия.

Работа подготовлена в рамках выполнения темы государственного задания № 0386-2015-0006 (IX.137.1.2) «Геохимия редких и редкоземельных элементов в природных и геотехногенных ландшафтах и гидрогеохимических системах».

ЛИТЕРАТУРА

- Арсанова Г.И. Редкие щелочи в термальных водах вулканических областей. Новосибирск : Наука, 2009. URL: <http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1181535>
- Арсанова Г.И. К геохимии цезия: источник цезия в термальных водах и кислых вулканитах // Альманах Пространство и Время. 2013. Т. 4, № 1. С. 4.
- Балашов Л.С., Галицин М.С., Ефремочкин Е.В. Методические рекомендации по геохимической оценке и картированию подземных редкометалльных вод. М. : ВСЕГИНГЕО, 1977. 87 с.
- Гавриленко В.В., Сахоненко В.В. Основы геохимии редких литофильных металлов. Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1986. 172 с.

- Гребенников А.М.** Спокойнинское вольфрамовое месторождение // Месторождения Забайкалья : в 2 кн. / под ред. акад. Н.П. Лаврова. М. : Геоинформмарк, 1995. Т. I, кн. I. С. 106–116.
- Гурбанов А.Г., Богатиков О.А., Винокуров С.Ф., Карамурзов Б.С., Газеев В.М., Лексин А.Б., Шевченко А.В., Долов С.М., Дударов З.И.** Геохимическая оценка экологической обстановки в районе деятельности Тырныаузского вольфрамомолибденового комбината (Кабардино-Балкарская республика, Северный Кавказ): источники загрязнения окружающей среды, влияние на соседние территории и меры по реабилитации // Доклады Академии наук. 2015. Т. 464, № 3. С. 328–333.
- Добровольская М.Г., Гордеев В.И.** Свинцово-цинковые месторождения // Месторождения Забайкалья : в 2 кн. / под ред. акад. Н.П. Лаврова. М. : Геоинформмарк, 1995. Т. I, кн. I. С. 70–92.
- Замана Л.В., Чечель Л.П.** Геохимия дренажных вод горнорудных объектов вольфрамового месторождения Бом-Горхон (Забайкалье) // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Т. 22, № 3. С. 267–273.
- Замана Л.В., Чечель Л.П.** Гидрогеохимические особенности зоны техногенеза полиметаллических месторождений Юго-Восточного Забайкалья // Успехи современного естествознания. 2015. № 1–1. С. 33–38.
- Иванов В.В.** Экологическая энциклопедия элементов: Справочник : в 6 кн. Кн. 1: s-элементы. М. : Недра, 1994. 304 с.
- Иванова Г.Ф.** Геохимические условия образования вольфрамитовых месторождений. М. : Наука, 1972. 149 с.
- Коваленкер В.А., Кисилева Г.Д., Крылова Т.Л., Андреева О.В.** Минералогия и условия формирования золотоносного W-Mo порфиорового Бугдаинского месторождения (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология рудных месторождений. 2011. Т. 53, № 2. С. 107–142.
- Крайнов С.Р.** Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). М. : Наука, 1973. 296 с.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швецов В.М.** Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М. : Наука, 2004. 677 с.
- Семенов Е.И.** Оруденение и минерализация щелочных пород. М. : Геокарт. ГЕОС, 2007. 196 с.
- Сизых В.И.** Бом-Горхонское вольфрамовое месторождение // Месторождения Забайкалья : в 2 кн. / под ред. акад. Н.П. Лаврова. М. : Геоинформмарк, 1995. Т. I, кн. I. С. 134–138.
- Сотников В.И., Берзина А.П., Берзина А.Н., Гимон В.О.** Шахтаминское молибденовое месторождение / Месторождения Забайкалья : в 2 кн. / под ред. акад. Н.П. Лаврова. М. : Геоинформмарк, 1995. Т. I, кн. I. С. 187–192.
- Удачин В.Н., Аминов П.Г., Дерягин В.В.** Химический состав техногенных вод в карьерных озерах Башкортостана // Башкирский химический журнал. 2008. Т. 15, № 4. С. 64–69.
- Хаустов В.В.** Формирование дренажного стока месторождения Тырныауз // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 3. С. 140–146.
- Чечель Л.П.** Эколого-гидрогеохимические последствия отработки вольфрамовых и молибденовых месторождений Восточного Забайкалья // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328, № 6. С. 52–63.
- Чечель Л.П., Замана Л.В.** Геохимические типы вод хвостохранилищ свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330, № 4. С. 17–25.
- Шварцев С.Л.** Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М. : Недра, 1998. 366 с.
- Li X., Wu P.** Geochemical characteristics of dissolved rare earth elements in acid mine drainage from abandoned high-As coal mining area, southwestern China // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2017. V. 24. P. 20540–20555.
- Protano G.** High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu-Pb-Zn mining area // Environmental pollution. 2002. V. 117. P. 499–514.
- Wolkersdorfer C.** Rare earth elements (REEs) as natural tracers in mine waters / In: Merkel B.J., Planer-Friedrich B., Wolkersdorfer C. (eds) Uranium in the Aquatic Environment // Proceedings of the International Conference Uranium Mining and Hydrogeology III and the International Mine Water Association Symposium Freiberg, Germany (15–21 September 2002). Springer, Berlin, Heidelberg, 2002. P. 951–958.

Автор:

Чечель Лариса Павловна, научный сотрудник, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия.
E-mail: lpchechel@mail.ru

Geosphere Research, 2020, 4, 98–107. DOI: 10.17223/25421379/17/8

L.P. Chechel

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia

DISTRIBUTION OF RARE ALKALINE ELEMENTS IN WATER MINING OBJECTS OF THE EASTERN TRANSBAIKALIA

The article presents the results of a study of the distribution of lithium, rubidium, and cesium in technogenic waters of tungsten deposits - Bukukinsky, Spokoininsky, Bom-Gorkhonsky, molybdenum deposits - Shakhtaminsky, Bugdainsky and lead-zinc deposits - Blagodatsky, Akatuevsky. Hydrogeochemical testing of the deposits areas in the period from 2013 to 2015 was carried out, 46 water samples were taken. Chemical and analytical studies of waters by common methods at the Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS (Chita) were carried out. The main cations and metals by the atomic adsorption method on a SOLAAR M6 spectrophotometer were determined. Additionally, analyzes of waters by the ICP-MS method at the Institute of Geochemistry SB RAS (Irkutsk) on a high-resolution device ELEMENT 2 were carried out.

Acid sulfate waters with increased salinity and abnormally high concentrations of metals, especially Cd, Zn, Th, Mn and Al, are common in areas of the Bukukinsky, Bom-Gorkhonsky and Bugdainsky deposits. Weakly alkaline and alkaline waters of a hydrocarbonate anionic composition with high contents of W, Mo, U and As are prevalent in the regions of the Spokoininsky and Shakhtaminsky

deposits. Neutral and slightly alkaline, bicarbonate, sulfate-bicarbonate and bicarbonate-sulfate magnesium-calcium drainage waters are common in areas of the lead-zinc deposits. They are characterized by high content of As, Zn, Cd, Pb, and Mn. The ability of lithium, rubidium and cesium to concentrate in technogenic waters of deposits has been established. Mobility series of rare alkaline elements in waters, as a rule, has the form $\text{Li} > \text{Rb} > \text{Cs}$, which is explained by a weak migration of rubidium and cesium in natural waters. Rubidium and cesium have a higher sorption rate compared to lithium, while lithium can be accumulated in solution. An exception is the waters of the Shakhtaminsky deposit, which is characterized by a sequence in the series of mobility of alkaline elements $\text{Rb} > \text{Li} > \text{Cs}$, which is explained by the wide manifestation of potassium feldspathic in the Shakhtaminsky ore field. An increase in the content of rare elements in waters was fixed together with increasing salinity and acidity of solutions, most pronounced in the areas of sulfide deposits – Bukukinsky, Bom-Gorkhonsky and Bugdainsky, where maximum concentrations of elements reached values ($\mu\text{g/L}$): Li – 589.0–1062; Rb – 45.0–74.9; Cs – 3.67–49.0. At the same time, the calculation of the relative contents of rare alkaline elements (% to mineralization) showed noticeable differences in the degree of their accumulation in waters as salinity increases. So, if lithium is characterized by a constant increase in relative concentrations, then for rubidium, on the contrary, a decrease. A noticeable increase in the relative cesium content in the waters occurs with an increase in mineralization to about 1 g/L, after which they begin to decrease.

Keywords: lithium, rubidium, cesium, concentration in waters.

References

- Arsanova G.I. *Redkie shchelochi v termal'nykh vodakh vulkanicheskikh oblastey* [Rare alkalis in the thermal waters of volcanic regions]. Novosibirsk: Nauka, 2009. [Electronic resource]. Access mode: <http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1181535>. In Russian
- Arsanova G.I. *K geohimii cезия: istochnik cезия v termal'nykh vodakh i kislykh vulkanitakh* [To the Cesium Geochemistry: Cesium Source in the Thermal Waters and Acidic Volcanites] // *Elektronnoe nauchnoe izdanie Al'manakh Prostranstvo i Vremya*. 2013. V. 4. No 1. pp. 4. In Russian
- Balashov L.S., Galicin M.S., Efremochkin E.V. *Metodicheskie rekomendatsii po geohimicheskoy oцenke i kartirovaniyu podzemnykh redkometal'nykh vod* [Guidelines for geochemical assessment and mapping of rare-metal underground waters]. Moscow: VSEGINGEO, 1977. 87 p. In Russian
- Gavrilenko V.V., Sahonenok V.V. *Osnovy geohimii redkikh litofil'nykh metallov* [Fundamentals of the geochemistry of rare lithophilic metals]. Leningrad: Izd-vo Leningr. un-ta, 1986. 172 p. In Russian
- Grebennikov A.M. *Spokojninskoe vol'framovoe mestorozhdenie* [Spokoininskoye tungsten deposit] / *Mestorozhdeniya Zabajkal'ya* // Pod red. akad. N.P. Laverova. (v 2 knigah). Moscow: Geoinformmark, 1995. V. I.1 pp. 106–116. In Russian
- Gurbanov A.G., Bogatkov O.A., Vinokurov S.F., Karamurзов B.S., Gazeev V.M., Leksin A.B., Shevchenko A.V., Dolov S.M., Dudarov Z.I. *Geohimicheskaya oцenka ekologicheskoy obstanovki v rajone deyatel'nosti Tyrnyauzskogo vol'framomolibdenovogo kombinata (Kabardino-Balkarskaya respublika, Severnyy Kavkaz): istochniki zagryazneniya okruzhayushchej sredy, vliyaniye na sosednie territorii i mery po reabilitatsii* [Geochemical assessment of the environmental situation in the area of the Tyrnyauz Tungsten-Molybdenum Combine (Kabardino-Balkar Republic, Northern Caucasus) activity: sources of environmental pollution, impact on neighboring territories and rehabilitation measures] // *Doklady Earth Sciences*. 2015. V. 464. No 3. pp. 328–333. In Russian
- Dobrovolskaya M.G., Gordeev V.I. *Svincovo-cinkovye mestorozhdeniya* [Lead-zinc deposits] / *Mestorozhdeniya Zabajkal'ya* // Pod red. akad. N.P. Laverova. (v 2 knigah). Moscow: Geoinformmark, 1995. V. I.1. pp. 70–92. In Russian
- Zamana L.V., Chechel L.P. *Geohimiya drenaznykh vod gornorudnykh ob'ektov vol'framovogo mestorozhdeniya Bom-Gorhon (Zabajkal'e)* [Geochemistry mining drainage of the tungsten deposit Bom-Gorkhon (Transbaikalia)] // *Himiya v interesakh ustojchivogo razvitiya*. 2014. V. 22. No 3. pp. 267–273. In Russian
- Zamana L.V., Chechel L.P. *Gidrogeohimicheskie osobennosti zony tekhnogeneza polimetallicheskih mestorozhdenij Yugo-Vostochnogo Zabajkal'ya* [Hydrogeochemical features of the zone technogenesis polymetallic deposits South-Eastern Transbaikalia] // *Uspekhi sovremennoogo estestvoznaniya*. 2015. No 1–I. pp. 33–38. In Russian
- Ivanov V.V. *Ekologicheskaya enciklopediya elementov: Spravochnik v 6 knigah. Kn. 1: s-elementy*. [Environmental Encyclopedia of the Chemical Elements. A Handbook of 6 Books. B. 1: s-elements]. Moscow: Nedra, 1994. 304 p. In Russian
- Ivanova G.F. *Geohimicheskie usloviya obrazovaniya vol'framitovykh mestorozhdenij* [Geochemical conditions for the formation of tungsten deposits]. Moscow: Nauka, 1972. 149 p. In Russian
- Kovalenker V.A., Kisileva G.D., Krylova T.L., Andreeva O.V. *Mineralogiya i usloviya formirovaniya zolotonosnogo W-Mo porfirovogo Bugdainskogo mestorozhdeniya (Vostochnoe Zabajkal'e, Rossiya)* [Mineralogy and conditions for the formation of gold-bearing W-Mo porphyritic Bugdainsky deposit (East Transbaikalia, Russia)] // *Geology of Ore Deposits*. 2011. V. 53. No 2. pp. 107–142. In Russian
- Krajnov S.R. *Geohimiya redkikh elementov v podzemnykh vodakh (v svyazi s geohimicheskimi poiskami mestorozhdenij)* [Geochemistry of rare elements in groundwater (in connection with the geochemical search for deposits)]. Moscow: Nauka, 1973. 296 p. In Russian
- Krajnov S.R., Ryzhenko B.N., Shvec V.M. *Geohimiya podzemnykh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Groundwater geochemistry. Theoretical, applied and environmental aspects]. Moscow: Nauka, 2004. 677 p. In Russian
- Semenov E.I. *Orudnenie i mineralizatsiya shchelochnykh porod* [Mineralization of alkaline rocks]. Moscow: Geokart. GEOS, 2007. 196 p. In Russian
- Sizyh V.I. *Bom-Gorhonskoe vol'framovoe mestorozhdenie* [Bom-Gorkhonsky tungsten deposit] / *Mestorozhdeniya Zabajkal'ya* // Pod red. akad. N.P. Laverova. (v 2 knigah). Moscow: Geoinformmark, 1995. V. I.1. pp. 134–138. In Russian
- Sotnikov V.I., Berzina A.P., Berzina A.N., Gimon V.O. *Shakhtaminskoe molibdenovoe mestorozhdenie* [Shakhtaminsk molybdenum deposit] / *Mestorozhdeniya Zabajkal'ya* // Pod red. akad. N.P. Laverova. (v 2 knigah). Moscow: Geoinformmark, 1995. V. I.1. pp. 187–192. In Russian
- Udachin V.N., Aminov P.G., Deryagin V.V. *Himicheskij sostav tekhnogennykh vod v kar'ernykh ozerakh Bashkortostana* [The chemical composition of technogenic waters in the pit lakes of Bashkortostan] // *Bashkirskij himicheskij zhurnal*. 2008. V. 15. No 4. pp. 64–69. In Russian
- Haustov V.V. *Formirovanie drenazhnogo stoka mestorozhdeniya Tyrnyauz* [Formation of drainage flow of Tyrnyauz deposit] // *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta*. 2012. No 3. pp. 140–146. In Russian
- Chechel L.P. *Ekologo-gidrogeohimicheskie posledstviya otrabotki vol'framovykh i molibdenovykh mestorozhdenij Vostochnogo Zabajkal'ya* [Ecological and hydrochemical consequences of mining tungsten and molybdenum deposits of the Eastern Transbaikalia] // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. 2017. No 6. pp. 52–63. In Russian

Chechel L.P., Zamana L.V. *Geohimicheskie tipy vod hvostohranilishch svincovo-cinkovyh mestorozhdenij Vostochnogo Zabajkal'ya* [The geochemical types of waters of the tailings of lead-zinc deposits at the Eastern Transbaikalia] // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. 2019. No 4. pp. 17–25. In Russian

Shvarcev S.L. *Gidrogeohimiya zony gipergeneza* [Hydrogeochemistry of the hypergenesis zone]. Moscow : Nedra, 1998. 366 p. In Russian

Li X., Wu P. Geochemical characteristics of dissolved rare earth elements in acid mine drainage from abandoned high-As coal mining area, southwestern China // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2017. V. 24. pp. 20540–20555.

Protano G. High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu-Pb-Zn mining area // Environmental pollution. 2002. V. 117. pp. 499–514.

Wolkersdorfer C. Rare earth elements (REEs) as natural tracers in mine waters / In: Merkel B.J., Planer-Friedrich B., Wolkersdorfer C. (eds) *Uranium in the Aquatic Environment* // Proceedings of the International Conference Uranium Mining and Hydrogeology III and the International Mine Water Association Symposium Freiberg, Germany (15–21 September 2002). Springer, Berlin, Heidelberg. 2002. pp. 951–958.

Author:

Chechel Larisa P., Researcher, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia.

E-mail: lpchechel@mail.ru