

УДК 550.424.4

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ РЗЭ В ТЕХНОГЕННЫХ ВОДАХ ВОЛЬФРАМОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Чечель Л.П.

ФГБУН Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук, Чита, e-mail: lpchechel@mail.ru

В статье представлены новые данные по распределению редкоземельных элементов в техногенных водах Букукинского, Белухинского, Антоновогорского и Спокойнинского вольфрамowych месторождений, расположенных в Забайкальском крае. Суммарные концентрации РЗЭ в исследованных водах варьируют в пределах 0,31-295,8 мкг/л, их максимальные содержания зафиксированы в кислых сульфатных водах Букукинского месторождения. Нормализованные по постархейскому австралийскому сланцу (PAAS) РЗЭ, содержащиеся в водах Спокойнинского и Антоновогорского месторождений, характеризуются накоплением групп тяжелых и средних лантаноидов (Lan/Ybn – 0,48 и 0,26). Спектры распределения нормализованных РЗЭ на Букукинском и Белухинском месторождениях отличаются обогащением средних и легких и обеднением тяжелых РЗЭ (Lan/Ybn –1,38 и 1,79). В водах с pH>6 на Букуке и Белухе выявлены Ce-отрицательные аномалии, объясняемые сорбцией вторичными фазами. Аномалии в поведении европия связаны с составом водовмещающих пород и руд.

Ключевые слова: вольфрамowe месторождения, техногенные воды, редкоземельные элементы (РЗЭ), распределение

PECULIARITIES OF DISTRIBUTION AND FRACTIONATION OF REE IN TECHNOGENIC WATERS OF TUNGSTEN DEPOSITS OF EAST TRANSBAIKALIA

Chechel L.P.

FSBIS Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Chita, e-mail: lpchechel@mail.ru

The article presents new data on the distribution of rare-earth elements in technogenic waters Bukuka, Belucha, Antonova Gora and Spokoyninskoe tungsten deposits, located in Zabaykalsky Krai. The total concentration of REE in the investigated waters vary in the range of 0,31-295,8 mkg/l, maximum content is fixed in the acidic sulfate waters Bukuka deposit. Normalized to PAAS rare-earth elements in the waters Spokoyninskoe and Antonova Gora deposits are characterized by the accumulation of groups of heavy and medium REE (Lan/Ybn – of 0,48 and 0,26). The spectra of distribution of REE on Bukuka and Belucha deposits are characterized by accumulation of medium and light and a depletion of heavy REE (Lan/Ybn -1,38 and 1,79). In waters with pH>6 on Bukuka and Belucha revealed by Ce-negative anomalies that are attributed to sorption by secondary phases. Anomalies in the behaviour of europium are associated with the composition of water bearing rocks and ores.

Keywords: tungsten deposits, technogenic water, rare-earth elements (REE), distribution

С появлением новых высокочувствительных аналитических методов большое внимание в мире стало уделяться изучению распределения в водах редкоземельных элементов, близость химических свойств и сходство поведения которых в природных процессах позволяет использовать их в качестве геохимических индикаторов, в частности для решения вопросов происхождения и трансформации химического состава природных растворов, изучения гидродинамических условий формирования подземных вод и других. В настоящее время имеется достаточно большое число работ, посвященных исследованию РЗЭ в поверхностных и подземных водах, формирующихся как в естественных, так и нарушенных гор-

ной добычей условиях [3,4, 10,11, 12, 13, 14 и др.]. В России проблемы миграции РЗЭ в рудничных водах угольных, полиметаллических, редкометалльных и золоторудных месторождений рассматриваются в работах исследователей Приморья и Урала [1, 7, 10].

Изучению особенностей химического состава дренажных стоков вольфрамowych месторождений Восточного Забайкалья посвящен целый ряд публикаций автора данной работы [8, 9, 15 и др.], но ранее вопросы распространения РЗЭ нами не рассматривались. Полученные в последние годы новые данные по содержанию в них широкого круга компонентов определили цель настоящей работы – изучение особенностей распределения фракционирования РЗЭ в техногенных водах вольфрамowych месторождений.

Объекты и методы исследований

Основой для проведения данного исследования послужили результаты гидрогеохимического опробования, проведенного в 2013 и 2015 годах в пределах четырех вольфрамовых месторождений, расположенных в Восточном Забайкалье (рис.1) – жильных кварц-вольфрамит-сульфидных Белухинского и Букукинского, кварц-касситерит-вольфрамитового Антоновогорского и грейзенового вольфрамит-касситеритового Спокойнинского [2, 5, 6].

Месторождения относятся к вольфрам-оловянной рудной формации и тяготеют к участкам развития песчано-сланцевых отложений протерозойского, палеозойского и мезозойского возраста, прорываемых мезозойскими интрузивными массивами. Для руд Букукинского, Белухинского и Антоновогорского месторождений характерно повышенное содержание сульфидов. На Спокойнинском месторождении сульфидная минерализация имеет значительно меньшее распространение и носит рассеянный ха-



Рисунок 1. Местоположение вольфрамовых месторождений

актер. Главными минералами руд на Букукинском и Белухинском месторождениях являются вольфрамит, пирит и молибденит, на Антоновогорском – вольфрамит, пирит и халькопирит, на Спокойнинском – вольфрамит и касситерит. Районы месторождений характеризуются сложностью и многообразием гидрогеологических условий, обусловленных пестрым литологическим составом водовмещающих пород.

Месторождения Букука, Белуха и Антонова Гора разрабатывались до начала 60-х годов 20 века как подземным, так и открытым способом. Переработка руды производилось на местных фабриках. После ликвидации рудников рекультивация нарушенных территорий не проводилась. На Спокойнинском месторождении добыча вольфрама продолжается до настоящего времени.

В пределах месторождений были опробованы воды техногенных водоемов (карьер, пруд шламохранилища, водохранилище), дренажи штолен, отвалов хвостов обогащения и пустых пород. Всего было

отобрано 26 водных проб, 13 из которых – на Букуке, 5 – на Антоновой Горе, 3 – на Белухе и 5 – на Спокойнинском месторождении.

Анализ образцов водных проб выполнен в лаборатории Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (г. Чита) стандартными методами, основные катионы и металлы определялись атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре SOLAARM6. Определение содержаний РЗЭ в водах проведено в аналитическом центре Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе ELEMENT 2. Нормализация содержаний РЗЭ дана по австралийскому постархейскому сланцу (PAAS) [4].

Результаты исследования и их обсуждение

Отработка вольфрамовых месторождений способствовала изменению условий водообмена и дренирования подземных вод,

что послужило причиной формирования техногенных гидрогеохимических систем, характеризующихся усилением химического выноса основных ионов, формированием кислого дренажного стока и ростом концентраций металлов и фтора.

Присутствие значительного количества сульфидов в рудах Букуинского, Белухинского и Антоновгорского месторождений определило формирование преимущественно кислых и слабокислых дренажных вод SO_4 -Ca, F- SO_4 -Mg-Ca и HCO_3 - SO_4 -Ca состава. К особенностям техногенных вод этих месторождений следует отнести также значительный рост минерализации (до 2 г/л и более) и концентраций металлов, максимальные значения которых достигали: n-10 пмг/л – Fe, Mn, Al, Cu, Zn, Pb, Cd; 0, n мг/л – Ni, Co, Y, La, Ce, Nd, U.

В районе Спокойнинского месторождения развиты преимущественно околонейтральные и слабощелочные, пресные и с повышенной минерализацией (0,3-1 г/л) воды, их химический состав SO_4 -Mg-Ca и SO_4 - HCO_3 -Na-Ca, максимальные концентрации Fe и Mn достигали n-10 пмг/л, прочих металлов – n-10 и менее мкг/л, аномально высокие (n-0, n мг/л) в этих водах содержания вольфрама.

Полученные данные по распределению лантаноидов в техногенных водах месторождений показали существенные различия в их содержаниях. Наиболее высокие кон-

центрации РЗЭ зафиксированы в кислых (pH < 4,5) сульфатных дренажных водах на Букуинском месторождении, среднее суммарное содержание их составило 295,8 мкг/л (табл.).

На порядок ниже этот показатель, несмотря на высокую кислотность вод (pH 3,3-4,2), в штольневом дренаже на Антонов Горе (среднее суммарное содержание – 10,3 мкг/л), что вероятнее всего обусловлено приводораздельным положением штольни и значительной долей в питании атмосферных осадков, а также возможно более низким содержанием РЗЭ в породах. Слабокислым водам (pH 5,9-6,4) техногенных потоков рассеяния Белухинского месторождения свойственны еще более низкие содержания РЗЭ (среднее суммарное содержание – 3,92 мкг/л). В околонейтральных и слабощелочных техногенных водах Спокойнинского месторождения зафиксированы минимальные концентрации лантаноидов (среднее суммарное содержание – 0,31 мкг/л). Для всех исследованных вод характерно заметное превышение (в 7-30 раз – табл.) сумм легких лантаноидов (La-Nd) над тяжелыми (Er-Lu), что в целом соответствует характеру их распределения в земной коре.

Сравнение нормализованных профилей средних концентраций РЗЭ, содержащихся в водах месторождений показало наличие двух разнонаправленных типов их распределения (рис. 2). В водах Спокойнинского

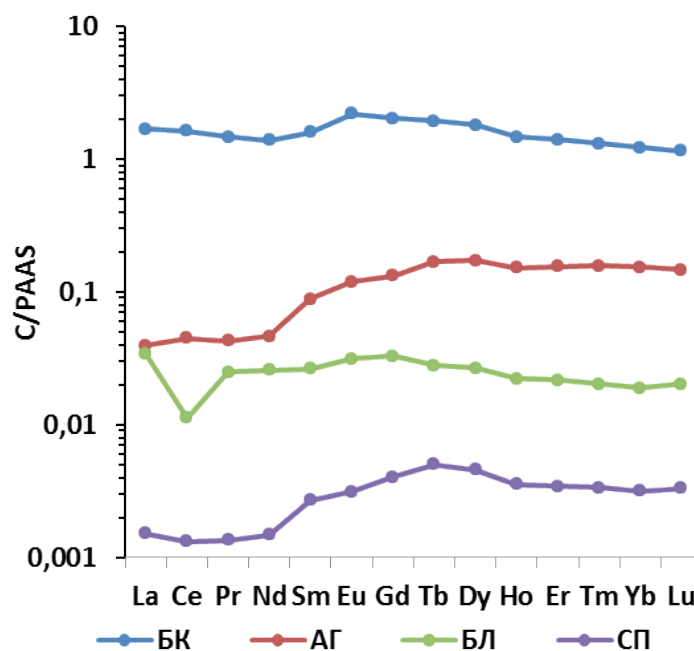


Рис. 2. Профили нормализованных по сланцу (РААС) средних значений РЗЭ в техногенных водах Букуинского (БК), Антоновгорского (АГ), Белухинского (БЛ) и Спокойнинского (СП) месторождений

Таблица.

Средние содержания редкоземельных элементов в водах месторождений (мкг/л)

Элементы	Букука	Антонова Гора	Белуха	Спокойнинское
La	64,8	1,50	1,30	0,06
Ce	130	3,60	0,90	0,10
Pr	12,9	0,38	0,22	0,01
Nd	47,2	1,57	0,87	0,05
Sm	8,86	0,49	0,15	0,02
Eu	2,38	0,13	0,03	0,003
Gd	9,49	0,62	0,15	0,02
Tb	1,50	0,13	0,02	0,004
Dy	8,46	0,81	0,12	0,02
Ho	1,45	0,15	0,02	0,004
Er	3,97	0,44	0,06	0,009
Tm	0,53	0,06	0,008	0,001
Yb	3,46	0,43	0,05	0,009
Lu	0,50	0,06	0,009	0,001
$\Sigma P3Э$	295,8	10,3	3,92	0,31
$\Sigma ЛР3Э (La-Nd)$	255,1	7,01	3,29	0,23
$\Sigma СР3Э (Sm-Ho)$	32,1	2,32	0,50	0,07
$\Sigma ТР3Э (Er-Lu)$	8,47	1,00	0,13	0,02
$\Sigma ЛР3Э/\Sigma ТР3Э$	30,1	6,98	24,9	10,5
La_n/Yb_n	1,38	0,26	1,79	0,48
Eu/Eu^*	1,21	2,34	1,06	0,83
Ce/Ce^*	1,04	1,09	0,38	0,92
Примечание: $\Sigma P3Э$ – сумма P3Э, $\Sigma ЛР3Э$ – сумма легких P3Э, $\Sigma СР3Э$ – сумма средних P3Э, $\Sigma ТР3Э$ – сумма тяжелых P3Э; La_n/Yb_n – отношение, нормированное к австралийскому постархейскому сланцу; $Eu/Eu^* = 2(Eu_n)/(Sm_n + Gd_n)$; $Ce/Ce^* = 2(Ce_n)/(La_n + Pr_n)$.				

и Антоновогорского месторождений кривые распределения P3Э характеризуются заметной крутизной в сторону обогащения по тяжелым и средним лантаноидам, соотношение La/Yb соответственно составляет 0,48 и 0,26 (табл.)

Обратное распределение в профилях P3Э наблюдается для вод на Букукинском и Белухинском месторождениях. Их кривые характеризуются накоплением в области средних P3Э (Sm-Ho) и обеднением тяжелых лантаноидов относительно легких, соотношение La_n/Yb_n равно соответственно 1,38 и 1,79. Аналогичное фракционирование P3Э с превалированием их средних групп в кислых рудничных и природных водах неоднократно отмечались исследователями в России и за рубежом [10, 12, 13, 14].

В профиле распределения P3Э в водах Белухинского месторождения зафиксирован отчетливый цериевый минимум, проявление которого в целом свойственно водам, формирующимся в пределах этого объекта

(табл., рис. 3) ($Ce/Ce^* = 0,33-0,62$). Аналогичная цериевая аномалия установлена также в подотвальных водах Букуки ($Ce/Ce^* = 0,43-0,62$) и во всех случаях в пределах исследованных площадей месторождений отмечается только в водах с $pH > 6$. Обычно такого рода аномалии объясняются pH-зависимостью церия, который в щелочных условиях удаляется из раствора в результате соосаждения с гидроксидами Fe и Mn либо сорбции на глинистых частицах [1, 10, 11].

Фракционирование нормализованных P3Э в водах разных техногенных объектов на Букукинском месторождении имеет свои особенности (рис.3). Так, спектры их распределения в водах подотвальных, штольневых и дренирующих хвосты обогатительной фабрики (ОФ) отличает накопление в области легких и средних P3Э ($La_n/Yb_n = 1,25-2,49$). Обратного типа кривая распределения с обеднением в области легких и обогащением в области средних и тяжелых P3Э характерна карьерным водам ($La_n/Yb_n =$

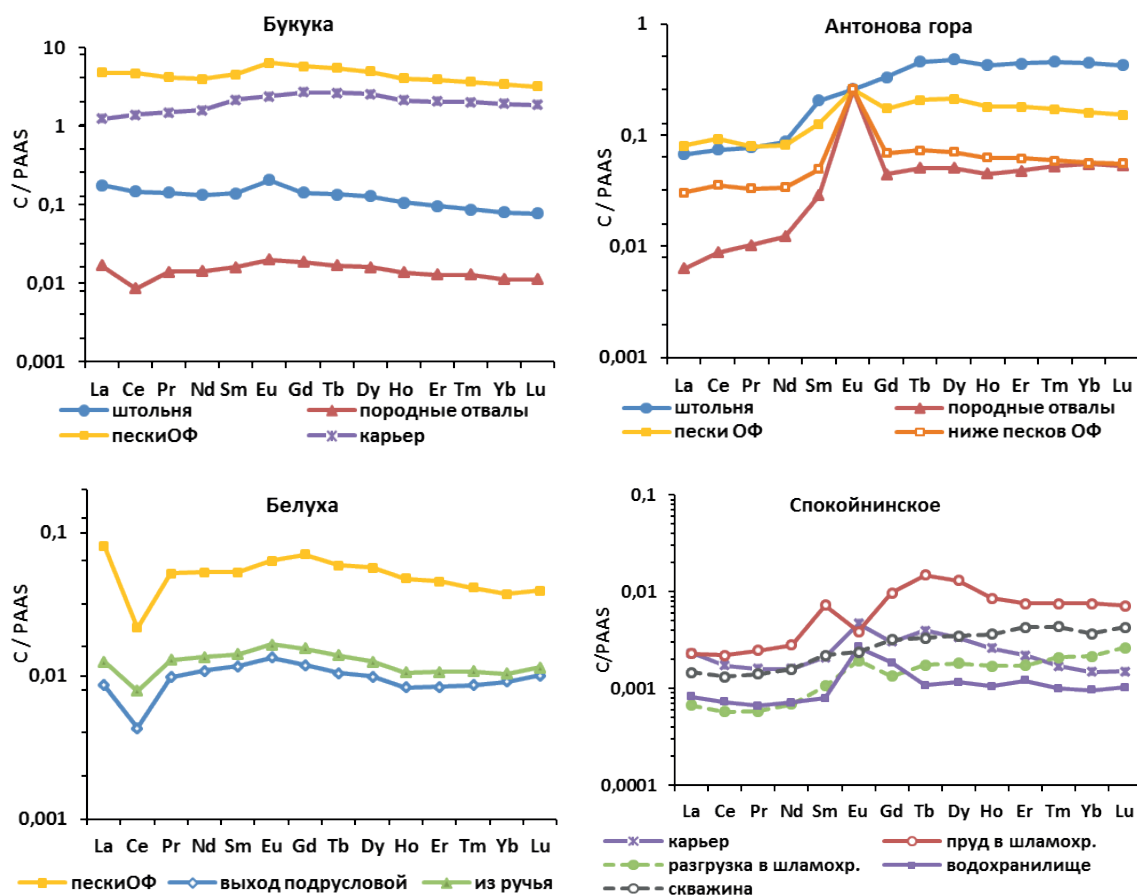


Рис. 3. Нормализованное по сланцу (PAAS) распределение РЗЭ в техногенных водах месторождений

0,65). В штольневых водах установлена аномалия по европию ($Eu/Eu^* - 1,46-1,61$).

Спектры распределения РЗЭ в водах на Антоновогорском месторождении имеют сходную конфигурацию (рис.3), характеризуются направленностью кривых в сторону обогащения по тяжелым и средним лантаноидам ($La_n/Yb_n - 0,11-0,52$) и выраженной положительной аномалией по европию ($Eu/Eu^* - 1,73-7,03$) (исключая штольневые воды).

Профили распределения лантаноидов в водах Белухинского месторождения (рис. 3) характеризуются общим для всех накоплением средних РЗЭ и цериевым минимумом. В водах из ручья и дренажа песков ОФ отмечается обогащение в области легких РЗЭ ($La_n/Yb_n - 1,22-2,17$), тогда как в водах подруслоевой разгрузки свойственно обратное ($La_n/Yb_n - 0,95$).

Конфигурации профилей распределения лантаноидов в водах Спокойнинского месторождения существенно разнятся (рис. 3) и по характеру фракционирования могут быть условно поделены на два типа. Водам основной части исследованных техноген-

ных объектов характерно накопление лантаноидов средней и тяжелой групп ($La_n/Yb_n - 0,30-0,86$). Это околонеутральные и слабощелочные воды пруда и разгрузки в шламохранилище, а также водохранилища и из скважины северо-восточнее шламохранилища. Для них характерны как отрицательные, так и положительные европиевые аномалии ($Eu/Eu^* - 0,40-2,47$). Иное распределение с обогащением групп средних и легких РЗЭ зафиксировано в водах на дне карьера ($La_n/Yb_n - 1,56$), им же свойственен европиевый максимум ($Eu/Eu^* - 1,58$).

Европиевые аномалии обычно объясняются особенностями состава водовмещающих породопределенных территорий. В нашем случае, в пределах одного района зафиксированы как отрицательные, так и положительные аномалии европия. Для выяснения этого вопроса, а также выявленных особенностей фракционирования РЗЭ в водах вольфрамовых месторождений необходимо проведение более широких исследований, включая изучение их форм миграции и распределение в первичных и вторичных минеральных фазах.

Заключение

Проведенные исследования позволили впервые выявить основные закономерности распределения редкоземельных элементов в техногенных водах вольфрамовых месторождений Забайкалья. Наиболее высокие концентрации РЗЭ зафиксированы в кислых сульфатных с повышенной минерализацией водах Букукинского месторождения, что в целом характерно для кислых рудничных воды объясняется принадлежностью их к группе элементов-гидролизатов. Анализ профилей распределения нормированных относительно постархейского австралийского сланца РЗЭ в водах месторождений показал общее для всех накопление элементов средней группы и наличие аномалий по европию и церию.

Список литературы

1. Вах Е.А. Содержания редкоземельных элементов в водах зоны гипергенеза сульфидных руд Березитового месторождения (Верхнее Приамурье) / Е.А.Вах, А.С.Вах, Н.А. Харитоновна // Тихоокеанская геология. – 2013. – Т. 32, № 1. – С. 105-115.
2. Гребенников А.М. Спокойнинское вольфрамовое месторождение / А.М. Гребенников // Месторождения Забайкалья. – Том. I, кн. 2. – М.: Геоинформмагк, 1995. – С.106-116.
3. Гусева Н. В. Распространенность редкоземельных элементов в природных водах Хакасии / Н. В.Гусева, Ю.Г.Копылова, С.К. Леушина. // Известия ТПУ. – 2013. – Т. 322, № 1. – С. 141-146.
4. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане / А.В.Дубинин // Литология и полезные ископаемые. – 2004. – № 4. – С. 339-358.
5. Иванова Г.Ф. Геохимические условия образования вольфрамитовых месторождений / Г.Ф.Иванова. – М.: Наука, 1972. – 195 с.
6. Ларичкин В.А. Промышленные типы месторождений редких металлов / В.А. Ларичкин– М.: Недра, 1985. – 245 с.
7. Табаксблат Л.С. Распространение и миграционные возможности редкоземельных элементов в глубоко трансформированных шахтных водах Кизеловского угольного бассейна/ Л.С. Табаксблат // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. – 2010. – № 13. – С. 300-306.
8. Чечель Л.П. Неорганические формы миграции Fe, Mn, Ni, Co, Cd и Al в водах зоны гипергенеза вольфрамовых месторождений (юго-восточное Забайкалье) / Л.П. Чечель // Вода: химия и экология. – 2013. – № 1. – С. 108-114.
9. Чечель Л.П. Основные геохимические типы дренажных вод вольфрамовых месторождений Юго-Восточного Забайкалья / Л.П.Чечель, Л.В. Замана // Вестник Томского государственного университета. – 2009. – № 329. – С. 271-277.
10. Чудаева В.А. Особенности накопления и фракционирования редкоземельных элементов в поверхностных водах Дальнего Востока в условиях природных и антропогенных аномалий / В.А.Чудаева, О.В. Чудаев // Геохимия. – 2011. – № 5. – С. 523-549.
11. Elderfield H. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of the ocean waters / H. Elderfield, R. Upstill-Goddard, E.R. Sholkovitz // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1990. – V. 54. – P. 971-991.
12. Johannesson K.N. Geochemistry of rare earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: complexation behavior and middle rare-earth elements enrichments / K.N.Johannesson, W.B.Lyons, M.A.Yelken, Y.E Gaudette., K.J. Stetzenbach // Chem. Geol. – 1996. – V. 133. – P. 125-144.
13. Wolkersdorfer C. Rare earth elements (REEs) as natural tracers in mine waters / C.Wolkersdorfer // Uranium in the Aquatic Environment. – Heidelberg, Germany, 15-21 September 2002. – P.967-974.
14. Wood S.A. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part 13: REE geochemistry of mine drainage from the Pine Creek area, Coeur d'Alene River valley, Idaho, USA / S.A.Wood, W. M.Shannon, L. Baker // Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems (edited by Karen H. Johannesson) University of Texas at Arlington, TX, U.S.A. – 2005. – P 89-110.
15. Zamana L.V. Technogenic hydrogeochemical anomalies of tungsten deposits in Kykylbey ore region / L.V.Zamana, L.P. Chechel // J. Geosci. Res. NEAsia. – 2004. – № 7(1). – P. 52-57.