

Миграция РЗЭ в водах зоны техногенеза вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья

©2022 Л. П. Чечель[✉]

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
ул. Недорезова 16а, 672014, Чита, Российская Федерация*

Аннотация

Введение: Актуальность работы обусловлена решением задачи сохранения качества водных ресурсов в условиях воздействия горного производства.

Цель – изучение особенностей поведения редкоземельных элементов (лантаноидов) и определение форм их нахождения в водах вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья. Объектами исследований являлись природные и техногенно-трансформированные воды, формирующиеся в пределах нарушенных промышленной обработкой территорий месторождений Букукинское, Белухинское, Антоновогорское, Дедовогорское, Бом-Горхонское и Спокойнинское.

Методика: Всего было отобрано 34 водные пробы, концентрации анионов вод определяли общепринятыми методами, катионы и металлы – атомно-адсорбционным методом и масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой. Определение форм миграции редкоземельных элементов осуществлялось расчетным методом с помощью программного комплекса HydroGeo32.

Результаты и обсуждение: Наиболее высокие содержания редкоземельных элементов (суммарные содержания до 1.1–3.6 мг/л) зафиксированы в кислых SO_4 Mg-Ca водах Бом-Горхонского, Букукинского, Антоновогорского и Белухинского месторождений. Воды Спокойнинского и Дедовогорского месторождений нейтральные и слабощелочные HCO_3 Mg-Ca с содержаниями сумм лантаноидов до 0.6–1.7 мкг/л. Выявлено фракционирование редкоземельных элементов двух разнонаправленных типов. Зафиксированы положительные и отрицательные корреляции содержания редкоземельных элементов и F⁻, SO_4^{2-} , Al, Fe, Mn. Выделено три типа гидрогеохимических сред, различающихся помимо прочего по преобладающим их формам миграции: в кислых и слабокислых водах со значениями Eh > 350 мВ миграция осуществляется преимущественно в виде простых катионов и сульфатных комплексов; в слабокислых и околонеитральных водах с Eh 200-350 мВ – в виде простых катионов, сульфатных, фторидных и карбонатных ионов; в околонеитральных и слабощелочных водах с Eh < 200 мВ – в виде простых катионов, фторидных и карбонатных комплексов.

Выводы: В водах шести вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья были определены простые катионные, сульфатные, фторидные и карбонатные неорганические формы существования редкоземельных элементов. Полученные результаты могут быть использованы для разработки мероприятий по предотвращению загрязнения вод и их очистке.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, вольфрамовые месторождения, фракционирование, формы миграции.

Источник финансирования: Работа подготовлена в рамках выполнения темы Государственного задания № FUFР-2021-0006 «Геоэкология водных экосистем Забайкалья в условиях современного климата и техногенеза, основные подходы к рациональному использованию вод и их биологических ресурсов».



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

[✉] Чечель Лариса Павловна, e-mail: lpchechel@mail.ru

Для цитирования: Чечель Л. П. Миграция РЗЭ в водах зоны техногенеза вольфрамовых месторождений // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2022. № 4. С. 108–117. DOI: <https://doi.org/10.17308/geology/1609-0691/2022/4/108-117>

Введение

В последние годы появилось значительное число работ, посвященных изучению форм нахождения редкоземельных элементов (РЗЭ) в водах с различным химическим составом, без чего невозможно рассмотрение процессов миграции элементов, их грамотная интерпретация и гидрогеохимический прогноз. Проводимые исследования касаются определения соотношения долей растворенной и взвешенной форм, изучения неорганических и органических форм миграции элементов, степени их токсичности [1–8].

Особый интерес вызывает изучение характера распределения и форм миграции РЗЭ в поверхностных и подземных водах в районах действия горнодобывающих предприятий [2, 4, 9–14]. Это имеет важное практическое значение при разработке методов очистки рудничных стоков и, одновременно, рассмотрении возможности использования их в качестве промышленного источника РЗЭ, при исследовании токсичности, особенно для регионов, где осуществляется промышленная добыча редкоземельных элементов.

Целью данной работы явилось изучение особенностей поведения РЗЭ и определение форм их нахождения в водах горнорудных территорий на примере вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья.

Объекты и методы исследований

Объектами исследований явились природные и техногенно-трансформированные воды, формирующиеся в пределах шести вольфрамовых месторождений, расположенных в Восточном Забайкалье (рис. 1). Это жильные оловянно-вольфрамовые Букукинское, Белухинское и Антоновогорское, кварц-касситерит-вольфрамитовое Дедовогорское и кварц-гюбнерит-сульфидное Бом-Горхонское, а также грейзеновое оловянно-вольфрамовое Спокойнинское месторождение [15, 16].

Горнорудные объекты приурочены к участкам развития песчаносланцевых отложений протерозойского, палеозойского и мезозойского возрастов, прорываемых мезозойскими интрузивными массивами. Бом-Горхонскому, Белухинскому, Букукинскому и Антоновогорскому месторождениям свойственно повышенное содержание в рудах сульфидов. Главным рудным минералом на всех месторождениях является вольфрамит.

Месторождения приурочены к апикальным частям интрузивных массивов. В их пределах опробовались поверхностные водотоки, проявления подземных вод (родники, заболоченности, мочажины), дренажи штолен и техногенные водоемы. Потоки рассеяния месторождений, являвшиеся водотоками первого-второго порядка, ввиду опробования в межenniй период интерпретировались как составная часть подземных вод зоны региональной трещиноватости. Изучение подземных вод осуществлялось по родникам, скважинам и заболоченностям в местах разгрузки обводненных разломов.



Рис. 1. Местоположение вольфрамовых месторождений: 1 – Бом-Горхонское, 2 – Дедовогорское, 3 – Спокойнинское, 4 – Белухинское, 5 – Букукинское, 6 – Антоновогорское.

[Fig. 1. Location of tungsten deposits: (1) – Bom-Gorkhonskoe, (2) – Dedovogorskoe, (3) – Spokoininskoe, (4) – Belukhinskoe, (5) – Bukukinskoe, (6) – Antonovogorskoe.]

В течение длительного времени, велась, а на Спокойнинском и Бом-Горхонском месторождениях продолжается в настоящее время, добыча полезных ископаемых. Извлечение рудных компонентов осуществлялось на местных обогатительных фабриках, рекультивация территорий рудников после их закрытия не проводилась. В районах, прилегающих к месторождениям, были опробованы воды карьеров, прудов шламохранилищ, дренажей штолен, отвалов хвостов обогащения и пустых пород, всего было отобрано 34 водные пробы.

Отбор проб воды и последующий химический анализ выполнялись общепринятыми методами [17]. Основные катионы макросостава и металлы определялись атомно-адсорбционным методом на спектрофотометре SOLAAR M6 фирмы Thermo Scientific в лаборатории Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (г. Чита). Дополнительно производился отбор водных проб для анализа методом ICP-MS, выполненного на высокотехнологичном масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно связанной плазме ELEM EN T 2 фирмы Finnigan MAT в аналитическом центре Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск). Нормализация содержаний РЗЭ в работе дана по Северо-Американскому сланцу (NASC) [18]. Определение форм миграции редкоземельных элементов осуществлялось расчетным методом с помощью программного комплекса HydroGeo32 [19].

Полученные результаты и их обсуждение

Техногенно-трансформированным водам Бом-Горхонского, Букукинского, Белухинского и Антоновогорского месторождений свойственны преимущественно SO_4 , F-SO_4 и $\text{HCO}_3\text{-SO}_4$ анионные составы с ведущей ролью катионов Ca и Mg, снижение значений pH в слабокислую и кислую области, существенный рост минерализации (табл. 1) [20–21]. Причиной такой трансформации вод послужило наличие сульфидной минерализации в составе рудных тел, а также их локализация в приповерхностной части земной коры в контакте с кислородом и поверхностными водами, что способствует активизации процессов окисления сульфидных минералов с образованием хорошо растворимых сульфатов и возрастанию, как следствие, кислотности вод. В числе элементов, активно мигрирующих и накапливающихся в кислых и слабокислых водах, выделяются Cd, Cu, Zn, Al, Mn, Fe, U, Th, Co, Be, Cs, максимальные концентрации которых достигают единиц – сотен мг/л.

В районе разработки Спокойнинского месторождения формируются преимущественно нейтральные и слабощелочные техногенные воды с максимальной минерализацией до 1 г/л (табл. 1). Химический состав вод, как правило, HCO_3 Mg–Ca, они благоприятны для миграции и накопления анионогенных элементов – U, W, As и Mo [21].

Табл. 1. Диапазон изменений физико-химических параметров вод
[Table 1. The range of changes of the indicators of the chemical compositions of waters]

Параметр [Parameter]	Месторождение [Deposit]					
	АГ [AG]	БЛ [BL]	БК [BK]	БГ [BG]	СП [SP]	ДД [DD]
pH	3.30-4.95	5.85-6.38	2.59-6.74	3.04-6.18	6.65-7.96	6.51-7.65
Eh, mV	303-528	257-317	235-526	289-512	-87-221	218-348
HCO_3^- , мг/л [mg/L]	0-2.75	10.3-20.1	0-65.3	0-12.2	54.9-253.1	10.4-83.6
SO_4^{2-}	66.3-234.7	32.9-243.5	299.1-1562	44.6-2100	40.6-617.0	3.30-26.4
Cl	0.68-1.04	0.87-1.45	1.30-4.60	1.30-2.80	4.80-26.3	0.75-0.87
F	3.30-19.0	1.99-8.10	5.74-173.2	0.20-262	0.41-3.97	0.27-9.31
Ca^{2+}	15.0-61.1	15.6-73.7	104.7-339.3	17.8-820.7	31.3-236.6	4.17-15.0
Mg^{2+}	0.12-20.6	1.30-12.1	15.2-250.0	2.46-19.9	11.3-125.1	0.60-2.66
Na^+	7.39-12.7	6.74-15.9	10.3-55.2	1.60-13.1	13.7-28.8	1.60-7.33
K^+	0.97-1.88	0.89-1.89	0.89-10.0	0.97-3.59	0.94-19.6	0.13-2.96
Si	9.94-12.8	4.82-5.79	8.89-34.2	3.0-12.7	2.51-11.5	8.43-16.8
$\text{P}_{\text{общ.}}$ [P_{total}]	0.068-0.078	0.06-0.07	0.06-0.08	0.045-0.067	0.06-0.63	0.075-0.09
Σ ионов [Salinity]	100.8-315.6	79.7-370.3	473.9-2348	74.1-3214	320.6-1069	45.4-113.9

Примечание: АГ – Антоновогорское, БЛ – Белухинское, БК – Букукинское, БГ – Бом-Горхонское, СП – Спокойнинское, ДД – Дедовогорское месторождения.

[Note: (AG) – Antonovogorskoye, (BL) – Belukhinskoye, (BK) – Bukukinskoye, (BG) – Bom-Gorkhonskoye, (SP) – Spokoy-ninskoye, (DD) – Dedovogorskoye deposits.]

В районе Дедовогорского месторождения развиты ультрапресные, околонеутральные и слабокислые воды HCO_3 и $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$ Na–Ca состава (табл. 1) [22]. Максимальные концентрации микрокомпонентов достигают единиц-десятков и сотен мкг/л. Выделено два

типа ассоциаций химических элементов, характеризующих воды, сформировавшиеся в нарушенных горной отработкой (Mn, Rb, W >> Li, F, Al, Fe, Co, Cu, Zn) и естественных условиях (Li, Fe, Rb, W >> F, Al, Sc, Ti, V, Ga, As).

Наиболее высокие содержания РЗЭ были зафиксированы в кислых (pH < 4.5) сульфатных с повышенной минерализацией водах, дренирующих пески хвостов обогащения на Букукинском и Бом-Горхонском месторождениях (табл. 2) [23], что в целом характерно для кислых рудничных вод.

В околонейтральных и слабощелочных водах Де-

договorskого и Спокойнинского месторождений зафиксированы минимальные концентрации лантаноидов. Для всех исследованных вод характерно заметное превышение сумм легких лантаноидов относительно тяжелых (табл. 2 – $\sum\text{LREE}/\sum\text{HREE}$), что в целом соответствует характеру их распределения в земной коре.

Табл. 2. Диапазон изменений концентраций (мкг/л) и коэффициентов фракционирования РЗЭ в водах месторождений
[Table 2. The range of changes of the concentrations (µg/L) and fractionation coefficients of REE in the waters of deposits]

Параметр [Parameter]	Месторождение [Deposit]					
	АГ [AG]	БЛ [BL]	БК [BK]	БГ [BG]	СП [SP]	ДД [DD]
La	0.24-3.09	0.33-3.09	0.64-234.4	0.19-770.9	0.03-0.09	0.01-0.32
Ce	0.70-7.36	0.34-1.72	0.59-486.0	0.41-1855	0.05-0.18	0.01-1.45
Pr	0.09-0.70	0.09-0.46	0.12-45.3	0.03-142.0	0.01-0.022	0.003-0.09
Nd	0.41-2.98	0.37-1.79	0.47-163.3	0.13-491.9	0.02-0.096	0.01-0.37
Sm	0.16-1.14	0.06-0.30	0.09-30.8	0.02-86.1	0.004-0.041	0.003-0.08
Eu	0.04-0.28	0.01-0.069	0.02-8.42	0.004-16.2	0.002-0.005	6.0*10 ⁻⁴ -0.02
Gd	0.21-1.55	0.06-0.33	0.08-35.1	0.02-81.5	0.006-0.045	0.002-0.09
Tb	0.04-0.35	0.01-0.045	0.02-5.33	0.002-11.4	0.001-0.012	2.8*10 ⁻⁴ -0.01
Dy	0.23-2.025	0.05-0.27	0.08-29.7	0.01-58.9	0.01-0.061	0.002-0.08
Ho	0.04-0.42	0.01-0.047	0.01-5.023	0.002-10.8	0.001-0.009	3.7*10 ⁻⁴ -0.01
Er	0.12-1.27	0.02-0.13	0.04-13.4	0.005-28.7	0.003-0.021	0.001-0.04
Tm	0.02-0.19	0.004-0.02	0.005-1.78	7.0*10 ⁻⁴ -4.00	4.1*10 ⁻⁴ -0.003	1.7*10 ⁻⁴ -0.007
Yb	0.14-1.26	0.026-0.11	0.03-11.6	0.005-26.5	0.003-0.021	9.1*10 ⁻⁴ -0.05
Lu	0.02-0.18	0.004-0.02	0.005-1.65	7.0*10 ⁻⁴ -3.69	4.5*10 ⁻⁴ -0.003	1.8*10 ⁻⁴ -0.008
$\sum\text{REE}$	2.52-21.0	1.39-8.38	2.23-1071	0.84-3588	0.14-0.60	0.08-1.73
$\sum\text{LREE (La-Nd)}$	1.45-13.9	1.13-7.06	1.81-929	0.76-3260	0.10-0.38	0.06-1.32
$\sum\text{LREE (Sm-Ho)}$	1.12-5.99	0.19-1.05	0.32-114.3	0.63-264.9	0.03-0.17	0.008-0.28
$\sum\text{HREE (Er-Lu)}$	0.30-2.90	0.06-0.27	0.08-28.4	0.01-62.8	0.007-0.05	0.003-0.11
$\sum\text{LREE}/\sum\text{HREE}$	4.18-14.1	19.6-26.2	17.6-36.1	31.8-141.4	7.67-24.8	4.7-25.7
La_n/Yb_n	0.15-0.71	1.24-2.85	0.85-3.26	2.68-13.5	0.40-2.05	0.30-1.84
Eu/Eu^*	0.90-1.16	0.97-1.06	0.92-1.51	0.83-0.92	0.42-2.32	0.64-1.58
Ce/Ce^*	0.96-1.09	0.31-0.58	0.40-1.02	0.62-1.21	0.83-0.91	0.45-0.79

Примечание: $\sum\text{REE}$ – сумма РЗЭ, $\sum\text{LREE}$ – сумма легких РЗЭ, $\sum\text{MREE}$ – сумма средних РЗЭ, $\sum\text{TREE}$ – сумма тяжелых РЗЭ; La_n/Yb_n – отношение, нормированное к Северо-Американскому сланцу; $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 2(\text{Eu}_n)/(\text{Sm}_n + \text{Gd}_n)$; $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 2(\text{Ce}_n)/(\text{La}_n + \text{Pr}_n)$; названия месторождений смотреть в табл. 1.

[Note: $\sum\text{REE}$ – is the sum of REEs, $\sum\text{LREE}$ – is the sum of light REEs, $\sum\text{MREE}$ – is the sum of medium REEs, $\sum\text{HREE}$ – is the sum of heavy REEs; La_n/Yb_n – is the ratio normalized to North American shale; $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 2(\text{Eu}_n)/(\text{Sm}_n + \text{Gd}_n)$; $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 2(\text{Ce}_n)/(\text{La}_n + \text{Pr}_n)$; the names of the deposits are shown in Table 1.]

Чтобы уловить особенности изменения состава РЗЭ и исключить влияние их разной распространенности (правило Оддо-Гаркинса) в гипергенных процессах наиболее часто применяют нормализацию изучаемых составов РЗЭ на состав РЗЭ в сланцах. В данной работе для этой цели использован Северо-Американский сланец (NASC). Анализ профилей распределения РЗЭ нормированных по NASC показал наличие двух видов фракционирования. Для вод Антоноговorskого, Спокойнинского и Дедоговorskого месторождений характерны преимущественно спектры с заметной крутизной в сторону обогащения MREE и HREE (рис. 2), коэффициент La_n/Yb_n , рассчитанный для средних концентраций лантаноидов составляет соответственно 0.41; 0.90 и 0.83. Тогда как

их фракционирование в водах Бом-Горхонского, Букукинского, и Белухинского месторождений имеет, как правило, обратную направленность (рис. 2, табл. 2), а именно обогащение LREE и MREE относительно HREE, коэффициент La_n/Yb_n для средних содержаний РЗЭ соответственно равен 4.89; 2.10 и 1.89. Подобное фракционирование неоднократно отмечалось российскими и зарубежными исследователями [3–4, 11–13].

Цериевые минимумы (рис. 2, табл. 2 – $\text{Ce}/\text{Ce}^* < 1$) были зафиксированы в водах с pH > 6 и связаны, вероятнее всего, с удалением компонента из раствора в нейтральных и щелочных средах в результате частичного окисления Ce^{3+} до малорастворимого Ce^{4+} и осаждения его совместно с гидроксидами Fe и Mn либо на глинистых частицах [3, 9, 11, 23], что подтвержда-

ется тесными корреляциями между содержаниями в воде Се и концентрациями Fe (0.98), Mn (0.75) и Al (0.93). Аномалии европия (рис. 2, табл. 2 – Eu/Eu*), обычно связывают с особенностями состава водовмещающих пород определенных территорий.

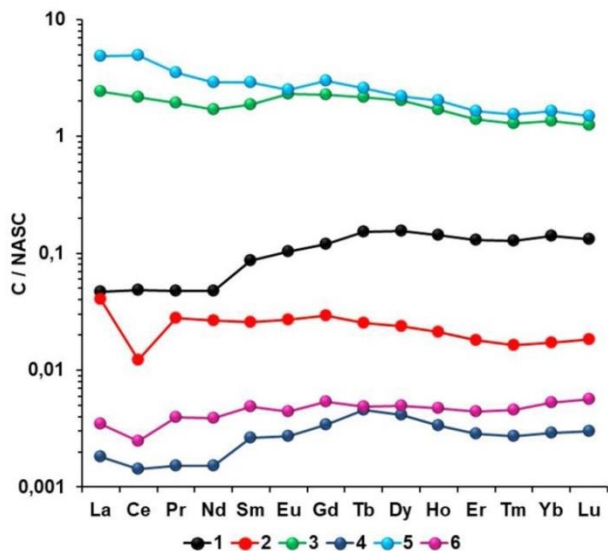


Рис. 2. Нормированные по NASC средние концентрации РЗЭ в водах месторождений: 1 – Антоновогорское, 2 – Белухинское, 3 – Букукинское, 4 – Спокойнинское, 5 – Бом-Горхонское, 6 – Дедовогорское.

[Fig. 2. NASC-normalized average REE concentrations in the water deposits: (1) – Antonovogorskoye, (2) – Belukhinskoye, (3) – Bukukinskoye, (4) – Spokoyninskoye, (5) – Bom-Gorkhonskoye, (6) – Dedovogorskoye.]

В рассматриваемых водах фиксируются отрицательные зависимости содержаний лантаноидов от pH, свидетельствующие об их накоплении в кислых средах, а также положительные и отрицательные корреляции с содержаниями ионов F⁻ и SO₄²⁻, указывающие на предпочтительную миграцию РЗЭ в составе соответствующих комплексов в кислых и слабокислых средах либо на незначительную роль таковых в нейтральных и щелочных условиях. Отмечаются согласованные изменения сумм лантаноидов с содержаниями в водах Al, Fe и Mn, что говорит о миграции РЗЭ в составе взвешенных частиц, и одновременно указывает на источник их поступления в воды [1, 3, 24]. Установлена положительная связь РЗЭ с минерализацией для вод Бом-Горхонского, Букукинского, Белухинского и Антоновогорского и отрицательная – для вод Спокойнинского и Дедовогорского месторождений, что хорошо согласуется с литературными источниками [3, 4, 25].

С использованием программного комплекса HydroGeo32 выполнен расчет истинно растворенных неорганических форм миграции редкоземельных элементов, согласно которому миграция РЗЭ в кислых и слабокислых водах, развитых в районах отработки Антоновогорского, Букукинского, Бом-Горхонского и Белухинского месторождений, осуществляется в виде

простых катионов, сульфатных и фторидных комплексов. На рисунке 3 представлены наиболее характерные формы миграции групп легких (на примере лантана и церия), средних (на примере самария и гадолиния) и тяжелых (на примере иттербия) РЗЭ.

Выявлено различие в комплексообразовании неорганических форм лантаноидов, проявляющееся в возрастании роли формы LnSO₄⁺ в переносе элементов в ряду легкие – средние – тяжелые: церий, празеодим и гадолиний не образуют комплексов с ионами сульфата, напротив, они свойственны всем элементам из группы тяжелых РЗЭ. Миграция церия, празеодима и гадолиния в кислых и слабокислых средах осуществляется преимущественно в виде простой катионной формы Ln³⁺, на втором месте комплекс LnF²⁺ (рис. 3).

С ростом pH вод происходит снижение роли сульфатных и простых катионных форм и увеличение, одновременно с этим, долей фторидных комплексов. В водах, значения pH которых приближаются к нейтральным, появляются формы LnCO₃⁺ и LnHCO₃²⁺, первая из которых начинает играть существенную роль в переносе элементов с увеличением в сторону более тяжелых РЗЭ: легкие – до 49, средние – до 51, тяжелые – до 65–88 %.

В нейтральных водах, получивших распространение в районах отработки Спокойнинского и Дедовогорского месторождений, перенос редкоземельных элементов осуществляется посредством простых катионных форм, сульфатных, фторидных и карбонатных комплексов, соотношение которых контролируется величиной pH вод (рис. 3). По мере возрастания щелочности растворов происходит закономерное снижение долей форм Ln³⁺ (с 46 до 3 %), LnSO₄⁺ (с 46 до 2 %) и LnF²⁺ (с 44 до 2 %). Одновременно с этим отмечается увеличение роли карбонатного иона LnCO₃⁺ (19–81 %), становящегося в слабощелочных средах, развитых в районах Спокойнинского и Дедовогорского месторождений, доминирующей формой миграции РЗЭ (рис. 3).

В соответствии с типизацией гидрогеохимических обстановок, получивших развитие в пределах горнорудных районов Забайкалья [21, 26] исследованные воды делятся на три типа сред, различающихся помимо прочего по преобладающим формам миграции РЗЭ.

Первый тип – кислые и слабокислые воды с высокими значениями Eh (> 350 мВ), характеризующиеся в основном сульфатным анионным составом с ведущими катионами Ca, Mg, Fe, Al и аномальными концентрациями халько- и сидерофильных рудных компонентов. Им присущи максимальные концентрации редкоземельных элементов, миграция которых осуществляется, главным образом, в простой катионной форме и в составе сульфатных комплексов (рис. 3).

Ко второму типу гидрогеохимических сред относятся слабкислые и околонеитральные воды с повышенными значениями Eh (200–350 мВ) преимущественно SO₄-HCO₃ и HCO₃ состава, с главными катионами Ca и Mg и высокими содержаниями Zn, Fe, Mn

и Al. Формы переноса РЗЭ в этих условиях отличаются большим разнообразием и представлены в основном Ln^{3+} , LnSO_4^+ , LnF^{2+} и LnCO_3^+ (рис. 3).

Третий тип гидрогеохимических сред – околонефральные и слабощелочные воды с пониженными значениями Eh (< 200 мВ) преимущественно HCO_3

Mg-Ca или HCO_3 Na-Ca состава с повышенными концентрациями рудных аниогенных элементов [21, 22]. Содержания РЗЭ в этих водах минимальны, миграция осуществляется преимущественно в виде иона LnCO_3^+ , формы Ln^{3+} и LnF^{2+} играют заметную роль в нейтральных средах (рис. 3).

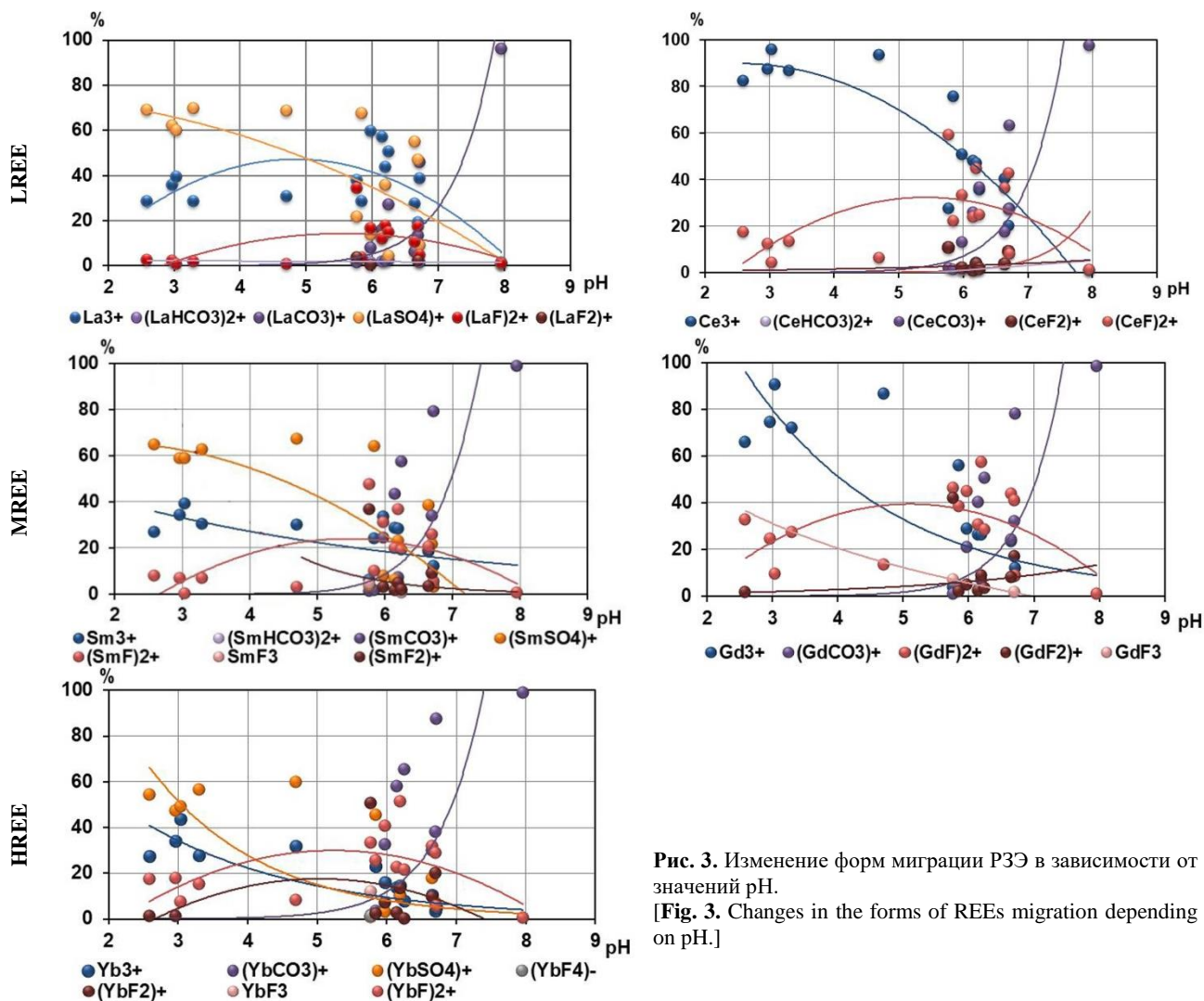


Рис. 3. Изменение форм миграции РЗЭ в зависимости от значений pH.
[Fig. 3. Changes in the forms of REEs migration depending on pH.]

Заключение

В районах разработки вольфрамовых месторождений формируются воды, существенно различающиеся по своим физико-химическим характеристикам. Кислые SO_4 Mg-Ca с высокой минерализацией и концентрациями металлов воды развиты в пределах нарушенных территорий Бом-Горхонского, Букуинского, Антоновгорского и Белухинского месторождений. Этим же водам присущи наиболее высокие содержания РЗЭ, суммарные содержания которых достигали 1.1–3.6 мг/л. В районах Спокойнинского и Дедовогорского месторождений преимущественным распространением пользуются нейтральные и слабощелочные HCO_3 Mg-Ca с относительно невысокой минерализацией и содержаниями металлов, в том числе лантаноидов (Σ РЗЭ до 0.6–1.7 мкг/л) воды.

Профилям РЗЭ, нормированных относительно

североамериканского сланца (NASC), свойственно фракционирование двух разнонаправленных типов: 1) с заметной крутизной в сторону обогащения средних и тяжелых РЗЭ (воды месторождений Антоновгорское, Спокойнинское и Дедовогорское); 2) обогащение легкими и средними РЗЭ относительно тяжелых (воды месторождений Бом-Горхонское, Букуинского, и Белухинское).

Изучение корреляционных связей РЗЭ показало наличие отрицательных корреляций с pH, свидетельствующих об их предпочтительной миграции в кислых средах. Положительные и отрицательные зависимости РЗЭ от содержания F^- , SO_4^{2-} , Al, Fe и Mn указывают на их миграцию в составе соответствующих комплексных ионов и взвешенных частиц, а также на источник поступления лантаноидов из алюмосиликатов водовмещающих пород.

Условия, сложившиеся в пределах гидрогеохимических полей месторождений, определили основные неорганические формы существования редкоземельных элементов – простые катионные, сульфатные, фторидные и карбонатные. Выделено три типа гидрогеохимических сред, различающихся помимо прочего по преобладающим формам миграции РЗЭ: 1) кислые и слабокислые воды со значениями Eh > 350 мВ характеризуются максимальными концентрациями РЗЭ, миграция которых осуществляется в простой катионной форме и в составе сульфатных комплексов; 2) слабокислые и околонеутральные воды с Eh 200–350 мВ отличаются большим разнообразием форм переноса лантаноидов, представленных Ln^{3+} , LnSO_4^+ , LnF^{2+} и LnCO_3^+ ; 3) околонеутральные и слабощелочные воды с Eh < 200 мВ и минимальными содержаниями РЗЭ, их миграция осуществляется в виде ионов Ln^{3+} , LnF^{2+} и LnCO_3^+ .

Конфликт интересов: Автор декларирует отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борзенко С.В., Замана Л.В., Зарубина О.В. Распределение редкоземельных элементов в водах и донных осадках минеральных озер Восточного Забайкалья (Россия) // *Литология и полезные ископаемые*. 2017. № 4. С. 306–321. DOI: 10.7868/S0024497X17040024.
2. Табаксблат Л.С. Распространение и миграционные возможности редкоземельных элементов в глубокотрансформированных шахтных водах Кизеловского угольного бассейна // *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Науч. чтения памяти П.Н. Чирвинского*. 2010. № 13. С. 300–306.
3. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Особенности накопления и фракционирования редкоземельных элементов в поверхностных водах Дальнего Востока в условиях природных и антропогенных аномалий // *Геохимия*. 2011. № 5. С. 523–549.
4. Grawunder A., Merten D. Rare Earth Elements in Acidic Systems – Biotic and Abiotic Impacts // *Bio-Geo Interactions in Metal-Contaminated Soils*. 2012. Vol. 31. chapter 4. P. 81–97. DOI: 10.1007/978-3-642-23327-2_4.
5. Johannesson K.N., Tang J., Daniels J.M., Bounds W.J., Burdige D.J. Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA // *Chemical Geology*. 2004. Vol. 209. No 3–4. P. 271–294. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2004.06.012.
6. Li X., Chen Z. Distribution and fractionation of rare earth elements in soil–water system and human blood and hair from a mining area in southwest Fujian Province, China // *Environmental Earth Sciences*. 2014. No 72 (9). P. 3599–3608. DOI: 10.1007/s12665-014-3271-0.
7. Serrano M.J.G., Auqué Sanz L.F., Nordstrom D.K. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminum // *Chemical Geology*. 2000. Vol. 165. P. 167–180. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00166-7.
8. Wood S.A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters // *Chem. Geol.* 1990. Vol. 82. P. 159–186. DOI: 10.1016/0009-2541(90)90080-Q.
9. Вах Е.А., Вах А.С. Харитоновна Н.А. Содержания редкоземельных элементов в водах зоны гипергенеза сульфидных руд Березитового месторождения (Верхнее Приамурье) // *Тихоокеанская геология*. 2013. Т. 32. № 1. С. 105–115.
10. Харитоновна Н.А., Вах Е.А., Челноков Г.А., Чудаев О.В., Александров И.А., Брагин И.В. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-Алинской складчатой области (Дальний Восток России) // *Тихоокеанская геология*. 2016. Т. 35. № 2. С. 68–82.
11. Johannesson K.N., Lyons W.B., Yelken M.A., Gaudette Y.E., Stetzenbach K.J. Geochemistry of rare earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: complexation behavior and middle rare-earth elements enrichments // *Chem. Geol.* 1996. Vol. 133. P. 125–144. DOI: 10.1016/S0009-2541(96)00072-1.
12. Wolkersdorfer C. Rare earth elements (REEs) as natural tracers in mine waters // *Uranium in the Aquatic Environment* (Heidelberg, Germany, 15–21 September 2002). Heidelberg, 2002. P. 967–974. DOI: 10.1007/978-3-642-55668-5_112.
13. Wood S.A., Shannon W.M., Baker L. 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. Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems (edited by Karen H. Johannesson) // *Water Science and Technology Library*. 2005. Vol. 51. P. 89–110.
14. Worrall F., Pearson D.G. Water-rock interaction in an acidic mine discharge as indicated by rare earth element patterns // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2001. Vol. 65(18). P. 3027–3040. DOI: 10.1016/S0016-7037(01)00662-7.
15. Иванова Г.Ф. Геохимические условия образования вольфрамитовых месторождений. М.: Наука, 1972. 149 с.
16. Месторождения Забайкалья / Гонгальский Б. И., Четчин В. С., Володин Р. Н.[и др.]; под ред. акад. Н.П. Лавёрова (в 2 кн.). М.: Геоинформмарк, 1995. Т. 1, кн. 1. 192 с.
17. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Протектор, 2010. 1008 с.
18. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
19. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // *Известия Томского политехнического университета*. 2002. Т. 305. Вып. 8. С. 348–365.
20. 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.
21. Чечель Л.П. Эколого-гидрогеохимические последствия отработки вольфрамовых и молибденовых месторождений Восточного Забайкалья // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2017. Т. 328. № 6. С. 52–63.
22. Чечель Л.П., Замана Л.В. Особенности распределения и миграции компонентов в водах месторождений Дурулгуевского гранитоидного массива (Восточное Забайкалье) // *Успехи современного естествознания*. 2019. № 3–2. С. 236–243. DOI: 10.17513/use.37099.
23. Чечель Л.П. Особенности распределения и фракционирования РЗЭ в техногенных водах вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2016. № 12–6. С. 983–988. DOI: 10.17513/mjpf.10971.
24. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Поведение редкоземельных элементов в условиях смешения вод разных типов (о. Кунашир, Курильские о-ва) // *Тихоокеанская геология*. 2010. Т. 29. № 2. С. 97–111.
25. Sholkovitz E.R. The aquatic chemistry of rare earth elements in river and estuaries // *Aquatic geochemistry*. 1995. Vol. 1. P. 1–34. DOI: 10.1007/BF01025229.
26. Замана Л.В., Чечель Л.П., Абрамова В.А. Гидрогеохимия зоны техногенеза рудных месторождений Восточного Забайкалья. *Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами*: сб. ст. III всероссийской научной конференции с международным участием (Чита, 20–25 августа 2018). Коми: БНЦ СО РАН, 2018. С. 39–46. DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-39-46.

REE migration in the waters of the tungsten deposits technogenesis zone of Eastern Transbaikalia

©2022 L. P. Chechel[✉]

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS,
16a Nedorezov str., 672014, Chita, Russian Federation

Abstract

Introduction: The relevance of the work is determined by the need for a solution to the problem of preserving the quality of water resources under the influence of mining. The goal of the study was the investigation of the behaviour of rare earth elements (lanthanides) and determining the forms of their presence in the waters of tungsten deposits in Eastern Transbaikalia. The objects of research were natural and technogenically transformed waters formed within the territories of the Bukukinskoye, Belukhinskoye, Antonovogorskoye, Dedovogorskoye, Bom-Gorkhonskoye, and Spokoyenskoye deposits impaired by industrial development.

Methodology: A total of 34 water samples were taken, the concentrations of water anions were determined using conventional methods, cations and metals were determined using the atomic absorption method and inductively coupled plasma mass spectrometry. The determination of the forms of migration of rare earth elements was carried out by the calculation method using the HydroGeo32 software package.

Results and discussion: The highest contents of rare earth elements (total contents up to 1.1–3.6 mg/L) were recorded in the acidic SO₄ Mg–Ca waters of the Bom-Gorkhonskoye, Bukukinskoye, Antonovogorskoye, and Belukhinskoye deposits. The waters of the Spokoyenskoye and Dedovogorskoye deposits were neutral and slightly alkaline HCO₃ Mg–Ca with contents of total lanthanides up to 0.6–1.7 µg/l. Fractionation of rare-earth elements of two differently directed types has been revealed. Positive and negative correlations between the contents of rare earth elements and the content of F⁻, SO₄²⁻, Al, Fe, Mn were identified. Three types of hydrogeochemical media have been identified. These media were different, among other things, by predominant forms of migration: in acidic and weakly acidic waters with Eh > 350 mV, migration occurred mainly in the form of simple cations and sulphate complexes; in slightly acidic and near-neutral waters with Eh 200–350 mV migration occurred in the form of simple cations, sulphate, fluoride, and carbonate ions; in near-neutral and slightly alkaline waters with Eh < 200 mV migration occurred in the form of simple cations and fluoride and carbonate complexes.

Conclusions: In the waters of six tungsten deposits in Eastern Transbaikalia, simple cationic, sulphate, fluoride, and carbonate inorganic forms of the existence of rare earth elements were identified. The obtained results can be used to develop measures for the prevention of water pollution and to carry out water purification.

Keywords: rare earth elements, tungsten deposits, fractionation, speciation.

Funding: The work was prepared as part of the implementation of the theme of State Assignment № FUFР-2021-0006 "Geoecology of aquatic ecosystems of Transbaikalia in the conditions of modern climate and technogenesis, the main approaches to the rational use of waters and their biological resources".



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

[✉] Larisa P. Chechel, e-mail: lpchechel@mail.ru

For citation: Chechel L. P. REE migration in the waters of tungsten deposit technogenesis zones of Eastern Transbaikalia. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Geologiya – Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology*, 2022, no. 4, pp. 108–117. DOI: <https://doi.org/10.17308/geology/1609-0691/2022/4/108-117>

Conflict of interests: The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Borzenko S.V., Zamana L.V., Zarubina O.V. Raspredelenie redkozemel'nyh jelementov v vodah i donnyh osadkah mineral'nyh ozer Vostochnogo Zabajkal'ja (Rossija) [Distribution of rare earth elements in waters and bottom sediments of mineralized lakes in the Eastern Transbaikalian Region (Russia)]. *Litologija i poleznye iskopaemye – Lithology and Mineral Resources*, 2017, vol. 52, no. 4, pp. 263–277. (In Russ.) DOI: 10.1134/S0024490217040022.
2. Tabaksblat L.S. Rasprostranenie i migracionnye vozmozhnosti redkozemel'nyh jelementov v glubokotransformirovannyh shahtnyh vodah Kizelovskogo ugol'nogo bassejna [Distribution and possibilities migration of rare-earth elements in deeply transformed mine waters of the Kizelovskaya Coal Basin]. *Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii. Nauchnye chteniya pamyati P.N. CHirvinskogo – Problems of mineralogy, petrography and metallogeny. Scientific readings in memory of P.N. Chirvinsky*, 2010, no. 13, pp. 300–306. (In Russ.)
3. Chudaeva V.A., Chudaev O.V. Osobennosti nakoplenija i frakcionirovanija redkozemel'nyh jelementov v poverhnostnyh vodah Dal'nego Vostoka v uslovijah prirodnyh i antropogennyh anomalij [Accumulation and fractionation of rare earth elements in surface waters of the Russian Far East under the conditions of natural and anthropogenic anomalies]. *Geohimija – Geochemistry International*, 2011, vol. 49, no. 5, pp. 498–524. (In Russ.) DOI: 10.1134/S0016702911030049.
4. Grawunder A., Merten D. Rare Earth Elements in Acidic Systems – Biotic and Abiotic Impacts. *Bio-Geo Interactions in Metal-Contaminated Soils*, 2012, vol. 31, chapter 4, pp. 81–97. DOI: 10.1007/978-3-642-23327-2_4.
5. Johannesson K.H., Tang J., Daniels J.M., Bounds W.J., Burdige D.J. Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA. *Chemical Geology*, 2004, vol. 209, no. 3–4, pp. 271–294. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2004.06.012.
6. Li X., Chen Z. Distribution and fractionation of rare earth elements in soil–water system and human blood and hair from a mining area in southwest Fujian Province, China. *Environmental Earth Sciences*, 2014, no. 72 (9), pp. 3599–3608. DOI: 10.1007/s12665-014-3271-0.
7. Serrano M.J.G., Auqué Sanz L.F., Nordstrom D.K. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminum. *Chemical Geology*, 2000, vol. 165, pp. 167–180. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00166-7.
8. Wood S.A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chem. Geol.*, 1990, vol. 82, pp. 159–186. DOI: 10.1016/0009-2541(90)90080-Q.
9. Vakh E.A., Vakh A.S., Kharitonova N.A. Soderzhanija redkozemel'nyh jelementov v vodah zony gipergenezna sul'fidnyh rud Berežitovogo mestorozhdenija (Verhnee Priamur'e) [The presence of ree in the waters of the hypergenetic zone of the sulfide ores, the Beresitovy deposit (Upper Priamurie)]. *Ti-hookeanskaja geologija – Russian Journal of Pacific Geology*, 2013, vol. 32, no. 1, pp. 105–115. (In Russ.)
10. Kharitonova N.A., Vakh E.A., Chelnokov G.A., Chudaev O.V., Aleksandrov I.A., Bragin I.V. Geohimija redkozemel'nyh jelementov v podzemnyh vodah Sihotje-Alinskoy skladchatoj oblasti (Dal'nij Vostok Rossii) [REE geochemistry in groundwater of the Sikhote Alin Fold Region (Russian Far East)]. *Ti-hookeanskaja geologija – Russian Journal of Pacific Geology*, 2016, vol. 10, no. 2, pp. 141–154. (In Russ.) DOI: 10.1134/S1819714016020032.
11. Johannesson K.N., Lyons W.B., Yelken M.A., Gaudette Y.E., Stetzenbach K.J. Geochemistry of rare earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: complexation behavior and middle rare-earth elements enrichments. *Chem. Geol.*, 1996, vol. 133, pp. 125–144. DOI: 10.1016/S0009-2541(96)00072-1.
12. Wolkersdorfer C. Rare earth elements (REEs) as natural tracers in mine waters. *Uranium in the Aquatic Environment*. Heidelberg, Germany, 15-21 September 2002, pp. 967–974. DOI: 10.1007/978-3-642-55668-5_112.
13. Wood S.A., Shannon W.M., Baker L. 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. *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems* (edited by Karen H. Johannesson). *Water Science and Technology Library*, 2005, vol. 51, pp. 89–110.
14. Worrall F., Pearson D.G. Water-rock interaction in an acidic mine discharge as indicated by rare earth element patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, vol. 65(18), pp. 3027–3040. DOI: 10.1016/S0016-7037(01)00662-7.
15. Ivanova G.F. *Geohimicheskie usloviya obrazovaniya vol'framitovyh mestorozhdenij* [Geochemical conditions of the wolframite deposits formation]. Moscow, Nauka publ., 1972, 149 p. (In Russ.)
16. *Mestorozhdeniya Zabajkal'ja* [Deposits of Transbaikalia]. In Laverov N.P. (eds.). Moscow, Geoinformmark publ., 1995. vol. 1, (1), 192 p. (In Russ.)
17. Fomin G.S. *Voda. Kontrol' himicheskoj, bakterial'noj i radiacionnoj bezopasnosti po mezhdunarodnym standartam* [Water. Control of chemical, bacterial and radiation safety according to international standards.]. Moscow, Protektor publ., 2010, 1008 p. (In Russ.)
18. Dubinin A.V. *Geohimija redkozemel'nyh jelementov v okeane* [Geochemistry of rare earth elements in the ocean]. Moscow, Nauka publ., 2006, 360 p. (In Russ.)
19. Bukaty M.B. Razrabotka programmogo obespecheniya dlya resheniya gidrogeologicheskikh zadach [Software engineering for the solution of hydrogeological problems]. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta – Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2002, vol. 305, no. 8, pp. 348–365. (In Russ.)
20. Zamana L.V., Chechel L.P. Geohimija drenaznyh vod gornorudnyh ob'ektov vol'framovogo mestorozhdenija Bom-Gorhon (Zabajkal'e) [Geochemistry of drainage water of mining-subject objects of tungsten deposit of Bom-Gorkhon (Transbaikalia)]. *Himija v interesah ustojchivogo razvitiya – Chemistry for Sustainable Development*, 2014, vol. 22, pp. 267–273. (In Russ.)
21. Chechel L.P. Jekologo-gidrogeohimicheskie posledstviya otrabotki vol'framovyh i molibdenovyh mestorozhdenij Vostochnogo Zabajkal'ja [Ecological and hydrochemical consequences of mining tungsten and molybdenum deposits of the Eastern Transbaikalia]. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo*

universiteta – *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 6, 52–63. (In Russ.)

22. Chechel L.P., Zamana L.V. Osobennosti raspredelenija i migracii komponentov v vodah mestorozhdenij Durulguevskogo granitoidnogo massiva (Vostochnoe Zabajkal'e) [Peculiarities of components distribution and migration in waters of deposits of durulguy granitoid massif (East Transbaikalia)]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya – Advances in current natural sciences*, 2019, no. 3–2, pp. 236–243. (In Russ.) DOI: 10.17513/use.37099.

23. Chechel L.P. Osobennosti raspredelenija i frakcionirovaniya RZJe v tehnogennyh vodah vol'framovyh mestorozhdenij Vostochnogo Zabajkal'ja [Peculiarities of distribution and fractionation of REE in technogenic waters of tungsten deposits of East Transbaikalia]. *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij – International Journal of Applied and Fundamental Research*, 2016, no. 12–6, pp. 983–988. (In Russ.) DOI: 10.17513/mjpf.10971.

24. Chudaeva V.A., Chudaev O.V. Povedenie redkozemel'nyh jelementov v uslovijah smesheniya vod raznyh tipov (o. Kunashir, Kuril'skie o-va) [Behavior of rare earth elements during mixing of different types of water (Kunashir, The Kurile Islands)]. *Russian Journal of Pacific Geology*, 2010, vol. 4, no. 2, pp. 171–186 (In Russ.)

25. Sholkovitz E.R. The aquatic chemistry of rare earth elements in river and estuaries. *Aquatic geochemistry*, 1995, vol. 1, pp. 1–34. DOI: 10.1007/BF01025229.

26. Zamana L.V., Chechel L.P., Abramova V.A. Gidrogeohimija zony tehnogeneza rudnyh mestorozhdenij Vostochnogo Zabajkal'ja [Hydrogeochemistry of the zone of technogenesis of ore deposits Eastern Transbaikalia]. *Geologicheskaya evolyuciya vzaimodejstviya vody s gornymi porodami. sb. st. vserossiiskoi konferentsii* [Geological evolution of the interaction of water with rocks: coll. Art. all-Russian conference]. (Chita, 20–25 avgusta 2018), Komi republic: BNC SO RAN publ., 2018, pp. 39–46. (In Russ.) DOI:10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-39-46.

Чечель Лариса Павловна – к.г.-м.н., научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, e-mail: lpchechel@mail.ru, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-4150-6871>

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.

Larisa P. Chechel – PhD in Geology and Mineralogy, researcher, Federal Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, e-mail: lpchechel@mail.ru, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-4150-6871>

Author have read and approved the final manuscript.