

С. Р. КРАЙНОВ, Н. Г. ПЕТРОВА, И. В. БАТУРИНСКАЯ

СОЛЯНЫЕ ОЗЕРА ВОСТОЧНОГО ПАМИРА — КОНЦЕНТРАТОРЫ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 30 IV 1970)

Ранее было сообщено (¹) о высоких концентрациях вольфрама в щелочных минерализованных водах ряда озер Восточного Памира (оз. Сасык-Куль, Чукур-Куль). Последующие исследования показали, что озера Восточного Памира помимо вольфрама обогащены многими, в том числе и редкими, элементами: Li, Rb, В, TR, Ti, As, Mo, Br, J. Распространение некоторых из этих элементов (редкие щелочи) в водах озер Восточного Памира было ранее изучено Т. Ф. Бойко (²), которым было установлено наличие в них высоких концентраций Li и Rb (соответственно 75,7 и 1,6 мг/кг во впадине у берега оз. Туз-Куль).

В процессе наших исследований общий химический состав определяли при помощи общепринятых методов (³), а редкие элементы — количественно колориметрическими (В, ΣTR, Ti, As, Mo, Br, J) и пламеннофотометрическими (Li, Rb, Cs) методами. Большая часть определений была проведена в нашем институте В. М. Жариковой, Л. Дубинчук, В. Н. Белеховой, В. Кургановой, а определения ΣTR — в Средне-Азиатском научно-исследовательском институте геологии и минерального сырья Л. Л. Галкиной.

Район озер расположен на высоте 3,8—4,2 км. В геологическом отношении он приурочен к области стыка тектонических зон Центрального, Юго-Западного и Юго-Восточного Памира. Коренные породы в районе озер представлены метаморфическими породами до Сп, прорванными гранитоидами мезозойского возраста. Эти породы разбиты неотектоническими нарушениями, с которыми связаны выходы углекислых и азотных щелочных термальных вод (источники Япиль-Куль, Кой-Тезек и др.).

Район характеризуется резкоаридным климатом. Количество осадков ≤ 100 мм/год, среднегодовая температура до -5° , относительная влажность 31—57%. Величина испаряемости 1—2 м. Коэффициент аридности, представляющий собой, по Н. А. Димо, отношение среднегодового количества осадков к среднегодовой температуре, 15—20.

Из табл. 1 видно, что воды исследованных озер представляют собой рассолы Cl—CO₂(HCO₃)—SO₄—Na-типа с минерализацией до 100 г/л и более. рН этих вод достигает 10. По классификации М. Г. Валяшко (⁴), эти озера относятся к карбонатному типу. Формирование их химического состава связано с испарительной концентрацией вод гранитоидных пород, происходящей в условиях резкоаридного климата.

Табл. 1 свидетельствует также о том, что содержания отдельных элементов (особенно Li, Ti, ΣTR, As, W, Br) в водах озер весьма значительны. Для того чтобы установить степень концентрирования этих элементов в озерных водах, мы подсчитали коэффициенты концентрации элементов, представляющие собой отношение содержания элемента в водах (% в расчете на 1 кг воды) к его среднему содержанию в гранитоидах (см. табл. 2).

Ориентировочные формы нахождения редких элементов в водах озер (см. табл. 2) установлены нами по аналогии с результатами наших специ-

Химический состав поверхностных вод озер Восточного Памира (мг/л)

	I Сасын-куль (n = 6)	II Чувур-Куль (ожное) (n = 5)	III Туз-Куль (n = 2)	IV Харгуш (n = 3)
Макроэлементы				
K	1880—1825	168	635—710	1230
Na + K (по разн.)	30 308—51 447	12 489—38 595	14 311—14 248	24 683—25 492
Ca	Не обн.	Не обн.	Не обн.	27—37
Mg	10,0—38,8	15—25	19—23	137—321
HCO ₃	5320—9699	570—4626	1519—2152	7760—20 646
CO ₃	6533—22 750	2395—19 813	5102—5910	2084—7930
SO ₄	2369—10 590	9153—15 349	8547—9204	4692—9393
Cl	22 100—40 100	7100—26 490	8600—9100	17 100—35 240
F	1,5—7,5	0,8—1,6	1,5	1,2—1,6
SiO ₂	Не обн.	Сл.	Не обн.	2—5
Микроэлементы				
Li	0,34—1,06	0,28—1,1	4,8—7,8 (75,7 мг/кг*)	5,17 Не обн.
Rb	0,22—0,34	Не обн.	Не обн. (1,6 мг/кг*)	<0,1 Не обн.
Cs	<0,1	<0,1	<0,1	0,60
Nb	0,010—0,04	0,002	0,005	—
Ti	0,6—4,0	3,5	0,15—2,0	—
TR	0,45	—	0,119	—
B	20,0	30	—	—
As	8,0	5	—	—
Mo	0,3	0,5	—	—
W	2,0	1,5	—	—
J	2,0	2,0	2,0	—
Br	52,0	35,0	16,0	—
Минерализация	72 300—133 030	32 615—96 670	38 740—40 000	66 456—74 085
pH	9,0—10,4	9,4—10,0	9,8	8,6—9,4

Формулы химического состава: I — $M_{72,3-133} \frac{Cl_{48-54} CO_{19-40}^3 SO_{5-17}^4}{Na + K_{108}}$;

II — $M_{32,6-97} \frac{Cl_{2-45} CO_{31-39}^3 SO_{12-35}^4}{Na + K_{100}}$; III — $M_{33,7-40,0} \frac{Cl_{37-39} CO_{27-30}^3 SO_{23-23}^4}{Na + K_{102}}$;

IV — $M_{67-74} \frac{Cl_{44-38} HCO_{31}^3 CO_{27}^3}{(Na + K)_{94} Mg_2}$.

* Во впадине у берега озера (?).

альных исследований по изучению форм миграции ряда редких элементов в щелочных водах (°). Из представленных данных видно, что по формам миграции среди редких элементов, обнаруженных в водах озер, выделяются три группы — катионогенных элементов (Li, Rb), элементов-комплексообразователей (Nb, TR, Ti), анионогенных элементов (W, Mo, As, B, Br, J).

В графическом виде соотношение концентраций элементов в водах озер с их средними содержаниями в гранитоидах (по А. П. Виноградову (°)) можно видеть на рис. 1. Вместе с табл. 2 он показывает, что элементы, различающиеся по формам нахождения в водах озер, существенно различаются по степени концентрирования. В этом отношении их можно расположить в следующий ряд (по уменьшению способности к концентрированию): анионогенные (Br > J > As > B > W > Mo) > катионогенные (Li > Rb) > элементы-комплексообразователи (TR > Ti = Nb).

Степень концентрирования анионогенных элементов (особенно Br, J, As, W) в водах озер значительна. Концентрация их здесь превышает их средние содержания в гранитоидах. Минимальной степенью концентриро-

вания в озерах обладают элементы-комплексообразователи (коэффициент концентрации всего $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-2}$). Причины накопления в щелочных растворах элементов разных групп различны.

Аниогенные элементы. Растворимость соединений анионов этих элементов с натрием чрезвычайно велика (растворимости при 20° составляют (г/кг): $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 724, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 650, $\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 265 и т. д.). В связи с этим при существовании источников элементов все аниогенные элементы могут беспрепятственно накапливаться при увеличении минерализации щелочных вод до концентраций, значительно превышающих кларки земной коры. Чрезвычайно высокие концентрации вольфрама (до 70 мг/кг WO_3) в щелочной рапе оз. Серлаз (Калифорния) — убедительное доказательство этого утверждения.

Катиогенные элементы. Накопление этих элементов при увеличении минерализации вод озер связано со значительной растворимостью соединений лития и рубидия с анионами этих вод (растворимости при 20° Li_2CO_3 133, LiCl 785, RbCl 911 г/кг и т. д.). Накопление катиогенных элементов в водах озер сдерживается их сорбцией мелкодисперсными (глинистыми) образованиями, поступающими в озера с поверхностными водами (напомним, что сорбция редких щелочных элементов глинами интенсифицируется в щелочных средах). В связи с этим

Рис. 1. Степень концентрации элементов в водах соляных озер Восточного Памира. а — катиогенные элементы, б — элементы-комплексообразователи, в — аниогенные элементы

концентрация редких щелочных элементов в водах озер распределяется в порядке, обратном их способности сорбироваться: $\text{Li} > \text{Rb} > \text{Cs}$.

Таблица 2

Ориентировочные формы нахождения элементов и коэффициенты их концентрации (К) в водах озер Восточного Памира

	Элемент	Формы нахождения в водах	K_{max}
Катиогенные	Li	Li^+	1—2
	Rb	Rb^+	$8 \cdot 10^{-3}$
Комплексообразователи	TR	Карбонатные и фтор-карбонатные комплексы	$n \cdot 10^{-3}$
	Ti	Фтор-карбонатные комплексы, соединения с органическим веществом	$2 \cdot 10^{-3}$
	Nb	Карбонатные, фтор-карбонатные комплексы, соединения с органическим веществом, ниобат-ионы	$2 \cdot 10^{-3}$
Аниогенные	B	Анионы борных кислот	2—5
	As	AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-}	5—6
	Mo	MoO_4^{2-}	0,5
	W	WO_4^{2-}	1—2
	Br	Br^-	18—25
	J	J^-	5

Элементы-комплексообразователи. Все эти элементы являются типичными элементами-гидролизатами. pH гидролиза большинства этих элементов < 7 . Многие из них не способны проявлять свойство

амфотерности в природных условиях (TR, Ti и др.). В связи с этим существование этих элементов в щелочных водах возможно только в виде комплексных соединений с аддендами этих вод — карбонат-ионами, фтором, органическим веществом (⁵). Эти комплексные соединения обладают достаточной растворимостью в щелочных водах, поэтому возрастание минерализации этих вод вследствие испарительного концентрирования способствует и накоплению в них элементов-комплексобразователей.

Источником редких элементов для вод озер являются граниты и метаморфические породы с околокларковыми концентрациями большинства этих элементов, слагающие области питания озер. Что же касается агентов привноса редких элементов в озера, то они, видимо, смешанные и различны для разных элементов. Как мы уже отмечали, район озер принадлежит к области интенсивного неотектонизма, характеризующейся проявлением глубинных вод (углекислых и азотных термальных), многие из которых обогащены W, Mo, Nb и другими элементами (⁷). В связи с этим привнос элементов в озера надо связывать не только с поверхностными и грунтовыми водами, роль которых в питании озер очевидна, но и с глубинными трещинно-жильными водами.

Авторы благодарны Л. Л. Галкиной и И. К. Кирюхиной за определение ΣTR в водах.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт гидрогеологии и инженерной
геологии

Поступило
26 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Р. Крайнов, ДАН, 168, № 4 (1966). ² Т. Ф. Бойко, Металлоносность поверхностных вод и рассолов, «Наука», 1969. ³ А. А. Резников, Е. Н. Муликовская, И. Ю. Соколов, Методы анализа природных вод, 1963. ⁴ М. Г. Вальяшко, Тр. Всесоюз. н.-и. инст. геолургии, в. 23 (1952). ⁵ С. Р. Крайнов, Геохимия, № 3 (1968). ⁶ А. П. Виноградов, Геохимия, № 7 (1962). ⁷ С. Р. Крайнов, Геохимия, № 4 (1962).