

## ОСНОВНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ ДРЕНАЖНЫХ ВОД ВОЛЬФРАМОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮГО-ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № НШ-3561.2008.5.*

Исследован химический состав дренажных вод вольфрамовых месторождений в горно-таёжных и лесостепных ландшафтах. Изучено их равновесие с наиболее распространенными в зоне гипергенеза вторичными минералами. Выделено три геохимических типа вод.

**Ключевые слова:** вольфрамовые месторождения; дренажные воды; равновесия.

Геохимические исследования дренажных вод рудных месторождений в последние годы получили достаточно широкое развитие. Связано это в основном с экологическими проблемами, возникающими в горнодобывающих районах и вызывающими необходимость оценки дренажных стоков месторождений как источника техногенного преобразования природной среды [1 и др.]. В предлагаемой работе обобщены данные многолетних гидрогеохимических исследований четырех вольфрамовых месторождений, расположенных в Юго-Восточном Забайкалье. Три из них, относящиеся к Кукульбейскому рудному району, – Антоновогорское, Белухинское и Букукинское – разрабатывались до начала 60-х гг. прошлого столетия. Эти месторождения после ликвидации рудников оказались в заброшенном состоянии и более сорока лет служат источниками загрязнения природных вод, которое заметно усилилось из-за размыва хвостохранилищ и выноса в речную сеть отходов переработки руд. На Спокойнинском месторождении (Агинский рудный район) добыча вольфрама велась с 1940 г. вплоть до начала текущего столетия.

Целью данного исследования является изучение геохимических типов дренажных вод, формирующихся в нарушенных горными работами условиях. Используются данные химического анализа 233 проб воды. Для каждой водной пробы общепринятыми методами [2] определялись pH, Eh, основные макрокомпоненты, фтор, фосфор, окисляемость перманганатная, кремний. Концентрации металлов находились атомно-абсорбционным (Cu, Zn, Pb, Fe, Mn, Ni, Co, Ag и др.) и эмиссионно-спектральным (Mo, W, Sn) методами с предварительным концентрированием [3, 4]. Понятие «геохимический тип вод» [5] объединяет характеристики водного раствора и образуемых им вторичных минералов, вероятность выпадения которых определена по диаграммам равновесий и термодинамическими расчетами по программе равновесного физико-химического моделирования геохимических процессов в системе «вода–порода» [6].

Изученные месторождения относятся к кварц-вольфрамит-сульфидному (Букука, Белуха), кварц-касситерит-вольфрамитовому (Антонова гора) и грейзеново-вольфрамитовому (Спокойнинское) промышленным типам оловянно-вольфрамовой рудной формации. В геологическом строении рудного поля Букукинского месторождения принимают участие в основном гранодиориты и, в меньшей степени, осадочные породы, представленные сланцами, песчаниками и мелкогалечными конгломератами. Рудное поле Белухинского месторождения сложено биотит-роговообманковыми

диоритами, в меньшей степени – порфиroidными биотитовыми гранитами. В целом для руд этих месторождений характерно повышенное содержание сульфидов и флюорита [7]. Антоновогорское месторождение залегает в мелкозернистых мусковитизированных и грейзенизированных гранитах, прорывающих песчано-сланцевую толщу средней юры [8]. Главный рудный минерал месторождений Кукульбейской группы – вольфрамит. Месторождения приурочены к горно-таежному ландшафтному поясу с развитием многолетнемерзлых пород островного типа. Количество осадков находится на уровне 300–400 мм в год. Для района характерен среднегорный крутосклонный рельеф с относительными превышениями над долинами 400–600 м. Приводораздельное положение месторождений обусловило высокую интенсивность водообмена и их хорошо дренированность.

В пределах Спокойнинского месторождения выделяются два типа оруденения. К первому относятся грейзены и грейзенизированные породы, развитые преимущественно в апикальной части интрузии; второй тип представлен кварцевыми жилами с околужильными кварц-мусковитовыми грейзенами, залегающими в основных гранитах, реже в сланцах. Главным рудным минералом также является вольфрамит. К числу минералогических особенностей рудных тел Спокойнинского месторождения относится незначительное количество в них сульфидов и флюорита. Месторождение находится в лесостепной ландшафтной зоне с низкорным рельефом. В районе развита многолетняя мерзлота островного типа. Количество осадков распределяется неравномерно и не превышает 280 мм в год. Относительные превышения над долинами рек составляют здесь 250–300 м.

В естественных условиях в зоне гипергенеза на месторождениях Кукульбейского рудного района формируются преимущественно слабокислые и нейтральные (со значениями pH 5,8–7,0) ультрапресные воды с минерализацией менее 100 мг/л гидрокарбонатного и сульфатно-гидрокарбонатного кальциевого состава. Для них характерны повышенные концентрации алюминия (до 0,4 мг/л) и кремнезема (18,2–30,2 мг/л). Рост минерализации фоновых вод сопровождается увеличением значений pH. Коэффициенты корреляции между минерализацией и pH, а также концентрациями ионов гидрокарбоната, хлора, кальция и магния изменяются в пределах 0,52–0,86. Характерна прямая корреляционная связь между минерализацией (M) и pH, с одной стороны, и алюминием и кремнием – с другой: M–Si – 0,33; M–Al – 0,56, pH–Si – 0,33 и pH–Al – 0,53.

В районе Спокойнинского месторождения в ненарушенных условиях развиты околонефральные (рН 6,0–7,3) ультрапресные и пресные воды с минерализацией до 300 мг/л. Преимущественный состав их сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-кальциевый и магниевый-натриевый. Характерны повышенные содержания ионов хлора (до 44,6 мг/л), сульфата (до 103,0 мг/л) и натрия (до 21,8 мг/л), что свойственно водам, формирующимся в условиях лесостепной ландшафтной зоны. Средние значения концентраций алюминия и кремнезема равны 0,2 и 10,2 мг/л соответственно.

Техногенное нарушение геологического пространства, появление высоко проницаемых отходов горного производства в виде отвалов и песков, содержащих рудные минералы, привели к изменению условий водообмена и дренирования подземных вод. Результатом этого явилось формирование гидрогеохимических систем, существенно отличающихся по своим физико-химическим характеристикам от природных. Наиболее общими чертами этих отличий являются усиление водной миграции химических элементов, особенно тяжелых металлов, а для сульфидных месторождений – появление, кроме прочего, кислотного дренажного стока [9].

В техногенных потоках рассеяния месторождений Кукульбейского рудного района наблюдается рост минерализации в 2–27 раз, ее максимальные значения отмечены при дренировании песков хвостохранилищ (табл. 1). Для вод характерны преимущественно сульфатный и гидрокарбонатно-сульфатный анионный состав и снижение значений рН в слабокислую и кислую области. В водах Белухинского месторождения отмечается повышенное содержание хлор-иона, источником которого служат вмещающие оруденение магматические породы. Наиболее низкие значения рН (2,88–3,75 – Антонова Гора; 2,6–3,2 – Букука) фиксировались в водах, фильтрующихся через отвалы штолен и пески хвостохранилищ, а также в водах карьера на Букукинском месторождении (2,06–2,9). На выходах из штолен только на Антоновой Горе вода была кислая (рН – 3,37), на Букуке и Белухе значения рН составили 5,3 – 6,7 и 6,1–6,7 соответственно. В пределах Спокойнинского месторождения формируются преимущественно слабощелочные воды с минерализацией до 700 мг/л (табл. 1). Химический состав техногенных вод остается практически таким же, как в ненарушенных условиях, за исключением карьера, воды которого относятся к сульфатному кальциевому типу.

Таблица 1

Химический состав вод дренажного стока за период опробования с 1982 по 2005 г., мг/л

Показатель	Месторождение			
	Белухинское	Букукинское	Антоновогорское	Спокойнинское
рН	6,0–7,3	2,1–7,0	2,9–5,7	6,6–8,8
Eh, мВ	н.о.	211–467	373–571	13–197
Ca <sup>2+</sup>	7,0–84,1	4,2–241,8	7,9–76,0	0,3–164,5
Mg <sup>2+</sup>	0,6–9,9	0,59–33,5	1,5–14,2	0,8–43,6
Na <sup>+</sup>	1,7–7,6	0,2–20,3	1,5–13,0	0,6–77,4
K <sup>+</sup>	0,5–5,1	0,3–6,7	0,6–2,8	0,02–6,3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,9–143,0	0,5–985,4	21,5–313,9	7,8–352,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,5–83,4	0–88,5	0–5,5	42,7–348,9
Cl <sup>-</sup>	0,17–21,9	0,2–7,8	0,2–2,8	1,1–95,4
F <sup>-</sup>	1,0–8,1	0,12–208,0	0,01–23,9	0,19–3,3
SiO <sub>2</sub>	н.о.	1,07–38,5	11,8–43,4	1,07–15,4
Минерализация	22,0–223,0	18,0–1079,4	41,5–361,9	66,6–698,6
Al	н.о.	0,1–106,5	0,02–20,5	0,1–0,3
Sr	0,02–0,4	0,005–1,49	0,03–0,15	0,07–1,26
Fe	0,013–4,8	0,02–75,9	0,05–8,74	0,02–9,46
Mn	0,001–1,4	0,002–10,8	0,1–1,55	0,006–2,03
Zn	0,006–4,6	0,009–86,2	0,15–9,13	0,0005–0,021
Cu	0,0004–1,5	0,002–16,9	0,13–3,81	0,0007–0,004
Pb	0,001–0,007	0,0001–3,15	0,0003–0,09	0,00002–0,0031
Cd	н.о.	0,003–1,1	0,03–0,18	0,008–0,012
Ni	0,0001–0,0127	0,0001–0,870	0,002–0,07	0,0008–0,051
Co	0,0006–0,0041	0,0001–0,220	0,0001–0,072	0,001–0,026
Ag	0,0002–0,0023	0,00003–0,0052	0,00003–0,0021	0,00003–0,00028
W	0,0001–0,0069	0,0001–0,0288	0,0001–0,00107	0,0001–0,300
Mo	0,0001–0,0159	0,0001–0,0355	0,0001–0,0407	0,0001–0,0537
Sn	0,0001–0,001	0,0001–0,0057	0,0002–0,0027	0,0001–0,00195

Примечание. н.о. – определение показателя не проводилось.

В зоне гипергенеза Антоновогорского и Букукинских месторождений формируются наиболее агрессивные кислые дренажные воды, являющиеся одновременно и наиболее минерализованными. Для них характерны обратно-пропорциональные, в отличие от естественных условий, зависимости между показателем рН и минерализацией, рН и SiO<sub>2</sub> (рис. 1, а, б).

Для Спокойнинского и Белухинского месторождений характерно увеличение рН с ростом минерализации воды

до 400 мг/л (рис. 2), что определяется незначительным развитием сульфидов в рудах первого из них и более высоким потенциалом нейтрализации вмещающих пород второго (диориты) по сравнению с породами Букуки и Антоновой Горы (гранодиориты, граниты).

Отличия в условиях формирования дренажных вод определяются, кроме того, различными Eh-обстановками водной среды – окислительной на Букукинском и Антоновогорском месторождениях и окис-

лительно-восстановительной – на Спокойнинском (табл. 1). В ландшафтах с преобладанием окислительной среды большинство рудных компонентов отличается высокой миграционной способностью. На месторождениях Кукульбейского рудного района в дренажных водах фиксировались anomalно высокие содержания металлов (Cu, Zn, Pb, Cd, Al, Fe, Mn) и фтора. Выявлена тесная взаимосвязь содержания в водах алюминия и фтора, обусловленная существованием алю-

мофторидных комплексов [10]. В то же время кислые воды неблагоприятны для миграции вольфрама и молибдена, которые в этих условиях выпадают из раствора в результате образования вторичных минералов и сорбции гипергенными новообразованиями, в особенности гидроксидами железа [11, 12]. Максимальные концентрации вольфрама и молибдена в дренажных водах месторождений Кукульбейской группы не превышают единиц – первых десятков мкг/л.

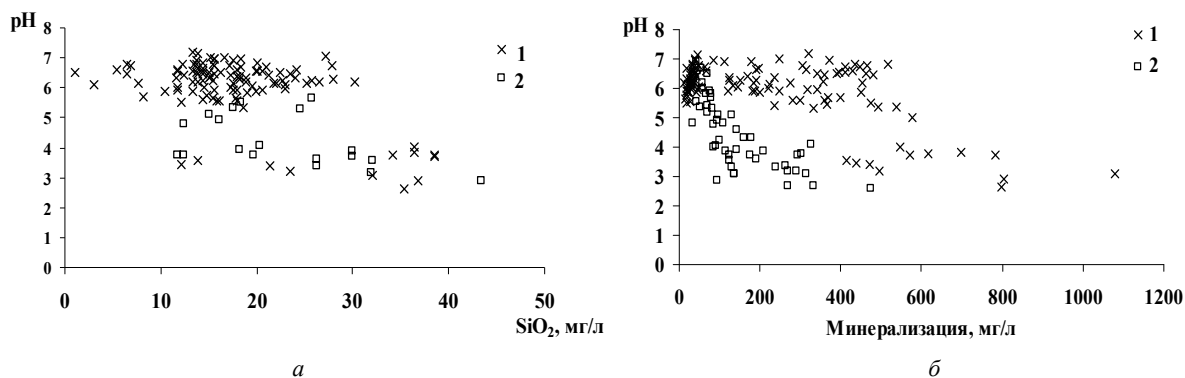


Рис. 1. Зависимость значений pH от содержаний кремнезема (а) и величины минерализации (б) в водах зоны гипергенеза: 1 – Букукинского; 2 – Антоновогорского месторождений

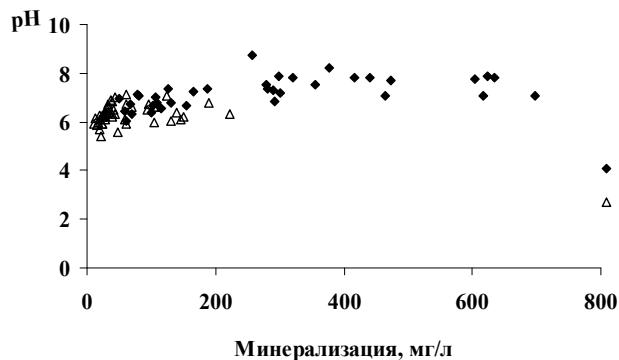


Рис. 2. Зависимость значений pH от минерализации вод зоны гипергенеза: 1 – Спокойнинского; 2 – Белухинского вольфрамовых месторождений

Основные рудные элементы в гидрогеохимическом поле Спокойнинского месторождения – вольфрам, молибден, олово, железо и марганец. Низкие концентрации меди, цинка и свинца в дренажных водах (на уровне единиц–десятков мкг/л – см. табл. 1) являются следствием незначительного присутствия сульфидов в рудах и неблагоприятной для их миграции слабощелочной и щелочной среды. Одновременно с этим воды содержат более высокие концентрации вольфрама и молибдена, миграционные свойства которых в щелочных обогатенных натрием водах выше, чем в кислых [11].

Изученные месторождения расположены в разных ландшафтно-климатических зонах, что также сказывается на химическом составе и свойствах формирующегося дренажного стока. При смене горно-таежного ландшафтного пояса на лесостепной происходит заметное снижение интенсивности водообмена, возрастают щелочность и соленость техногенных растворов. Это приводит к постепенной смене характера равновесия в системе «вода–порода» – от кислых и слабокис-

лых равновесных по большей части с каолинитом дренажных вод Антоновогорского, Букукинского и Белухинского месторождений к нейтральным и слабощелочным водам Спокойнинского месторождения, равновесным преимущественно с минералами группы монтмориллонита и кальцитом (рис. 3).

Применение термодинамического моделирования для изучения процессов вторичного минералообразования позволяет значительно расширить круг возможных вторичных минералов, чем это представлено на рис. 3. При построении модели были учтены основные макро- и микрокомпоненты, а также соответствующие им ассоциаты (комплексные ионы). В список минералов вошли наиболее распространенные в зоне окисления вторичные алюмосиликаты, карбонаты, сульфаты, оксиды, гидроксиды, цеолиты, галогениды и другие из числа имеющихся в базе данных. В расчетную выборку включены данные химического анализа по 9 водным пробам. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Для оценки степени насыщения раствора относительно ка-

ждого из минералов использован параметр насыщенности  $L$ , отрицательные значения которого свидетельствуют о недонасыщении, положительные – о пересыщении, а близкие к нулю – о равновесии раствора и соответствующего минерала. Полученные значения степени

насыщения исследуемых вод относительно вторичных минералов разбиты на две группы – значения параметра  $L$  вод, равные нулю и выше, отнесены к группе равновесных, от 0 до  $-5$  – к группе близких к равновесию [13].

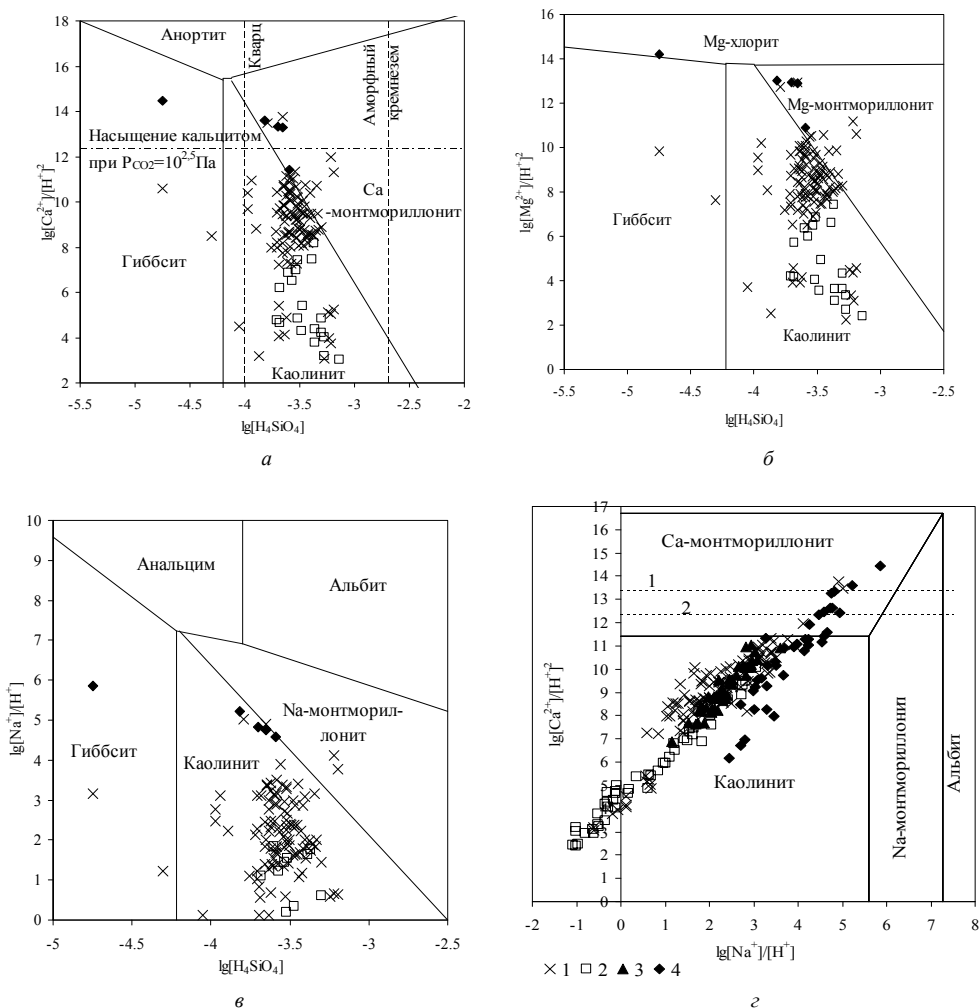


Рис. 3. Диаграммы равновесия дренажных вод вольфрамовых месторождений с кальциевыми (а), магниевыми (б), натриевыми (в) и кальциево-натриевыми (з) минералами: 1 – Букука; 2 – Антонова Гора; 3 – Белуха; 4 – Спокойнинское. На диаграмме з: линия 1 – насыщение кальцитом при  $P_{CO_2} = 10^{1.5}$  Па; 2 – насыщение кальцитом при  $P_{CO_2} = 10^{2.5}$  Па

Т а б л и ц а 2

Результаты термодинамического моделирования по программе HydroGeo32 [6]

Место отбора пробы воды и её характеристика	Равновесные $L \geq 0$	Близкие к равновесию $0 > L > -5$
1	2	3
Белухинское месторождение		
Бл-85-30 – дренажный сток штольни; рН – 6,1; химический состав вод – $HCO_3-Ca-Mg$ ; минерализация – 165,0 мг/л	Монтмориллонит (Ca, Mg, K); ломонтит $CaAl_2Si_4O_8(OH)_8$ ; вайрацит $CaAl_2Si_4O_{12}(H_2O)_2$ ; флюорит $CaF_2$ ; кварц $SiO_2$	Мелантерит $(Fe^{2+})SO_4(H_2O)_7$ ; гиббсит $Al(OH)_3$ ; бейделлит (Ca, Mg, Na K); иллит (K; K- $Fe^{3+}$ ; K-Mg); тенорит $CuO$ ; малахит $Cu_2CO_3(OH)_2$ ; церуссит $PbCO_3$
Бл-85-31 – из ручья ниже отвалов штольни, вода имеет беловатый цвет, такой же налет на камнях; рН – 6,4; химический состав вод – $Cl-HCO_3 Mg-Ca$ ; минерализация – 249,0 мг/л	Гиббсит $Al(OH)_3$ ; каолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ; монтмориллонит (Ca; Mg; K; Na-Ca; $Fe^{2+}-Mg$ ); иллит (K-Mg; K- $Fe^{3+}$ ); ломонтит $CaAl_2Si_4O_8(OH)_8$ ; вайрацит $CaAl_2Si_4O_{12}(H_2O)_2$ ; алунит $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ; кварц $SiO_2$ ; флюорит $CaF_2$	Гётит $(Fe^{3+})OOH$ ; тенорит $CuO$
Букукинское месторождение		
Бк-02-1 – дренажный сток штольни «Капитальная», вода прозрачная; по дну тонкая корочка буровато-серых отложений; рН – 6,48; химический состав вод – $SO_4 Ca$ ; минерализация – 541,0 мг/л	Нонтронит $(Fe^{3+})_2Si_4O_{10}(OH)_2$ ; гиббсит $Al(OH)_3$ ; каолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ; монтмориллонит $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ ; монтмориллонит (Ca; Mg; K); бейделлит (Na); иллит (K; K- $Fe^{3+}$ ; K-Mg); целестин $SrSO_4$ ; кварц $SiO_2$	Гётит $(Fe^{3+})OOH$ ; монтмориллонит(Mg- $Fe^{3+}$ ; Na-Ca); гипс $CaSO_4(H_2O)_2$ ; англезит $PbSO_4$

1	2	3
Бк-03-9 – из восточного карьера; pH – 2,06; химический состав вод – SO <sub>4</sub> Mg–Ca; минерализация – 516,3 мг/л	Кварц SiO <sub>2</sub>	Гипс CaSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ; англезит PbSO <sub>4</sub> ; целестин SrSO <sub>4</sub>
Бк-03-8 – из подруслового выхода в пади Калениха; вода прозрачная; на камнях белый налет; pH – 2,64; химический состав вод – SO <sub>4</sub> Ca; минерализация – 798,4 мг/л	Англезит PbSO <sub>4</sub> ; кварц SiO <sub>2</sub>	Гипс CaSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ; целестин SrSO <sub>4</sub>
<b>Антоновогорское месторождение</b>		
АГ-03-1 – из дренажного стока штольни на её устье. Вода прозрачная, без особенностей. На камнях – палочковидные, шарообразные минеральные образования (до 5 мм в диаметре) серого цвета; pH – 4,08; химический состав вод – SO <sub>4</sub> Mg–Ca; минерализация – 509,0 мг/л	Кварц SiO <sub>2</sub>	Гётит (Fe <sup>3+</sup> )OOH; иллит (K–Fe <sup>3+</sup> ); гипс CaSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ; целестин SrSO <sub>4</sub>
АГ-05-1 – на устье штольни, вода прозрачная, новообразований кремнезема у штольни и ниже нет; pH – 3,61; Eh – 571 мВ; химический состав вод – SO <sub>4</sub> Ca; минерализация – 389,0 мг/л	Гётит (Fe <sup>3+</sup> )OOH; иллит (K–Fe <sup>3+</sup> ); кварц SiO <sub>2</sub>	Лепидокрокит (Fe <sup>3+</sup> )OOH; целестин SrSO <sub>4</sub>
<b>Спокойнинское месторождение</b>		
Сп-05-1 – в северо-восточной части карьера, вода бурая, pH – 7,83; Eh – 197 мВ; химический состав вод – SO <sub>4</sub> Mg–Ca; минерализация – 635 мг/л	Нонтронит (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ; гиббсит Al(OH) <sub>3</sub> ; каолинит Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ; монтмориллонит Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ; монтмориллонит(Ca; Mg; K; Mg–Fe <sup>3+</sup> ; Na–Ca); иллит (K–Fe <sup>3+</sup> ; K–Mg); алуниит KAl <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	Гётит (Fe <sup>3+</sup> )OOH; кальцит CaCO <sub>3</sub> ; флюорит CaF <sub>2</sub> ; доломит CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; гипс CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O; церуссит PbCO <sub>3</sub> ; кварц SiO <sub>2</sub>
Сп-05-3 – из дренажной канавы в песках шламохранилища, вода прозрачная; pH – 7,06; Eh – 13 мВ; химический состав вод – SO <sub>4</sub> –HCO <sub>3</sub> Ca–Na; минерализация – 669 мг/л. Ниже по течению вода постепенно становится желтовато-бурой, изменяются Eh (139 мВ) и pH (7,26)	Гематит (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; гётит (Fe <sup>3+</sup> )OOH; гиббсит Al(OH) <sub>3</sub> ; каолинит Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ; монтмориллонит Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ; монтмориллонит (Ca; Mg; Mg–Fe <sup>3+</sup> ; Na–Ca; K); иллит (K–Fe <sup>3+</sup> ; K–Mg); ломонит CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>8</sub> ; доломит CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; алуниит KAl <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ; кварц SiO <sub>2</sub>	Лепидокрокит (Fe <sup>3+</sup> )OOH; вайрацит CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> 2H <sub>2</sub> O; гипс CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O; целестин SrSO <sub>4</sub> ; тенорит CuO; кальцит CaCO <sub>3</sub> ; церуссит PbCO <sub>3</sub> ; стронцианит SrCO <sub>3</sub> ; флюорит CaF <sub>2</sub>

За редким исключением дренажные воды изученных месторождений насыщены относительно кварца (табл. 2). Для сильноокислых и кислых вод (pH<5) это нередко единственный минерал, с которым воды равновесны – месторождения Букука (воды карьера и подруслового выхода в пади Калениха) и Антонова Гора (дренажный сток штольни). В 2003 г. в процессе опробования Антоновогорского месторождения от устья штольни на протяжении около 100 м наблюдались свежывывавшие минеральные образования, идентифицированные как аналог полимеризованной кремнекислоты, фрагментами раскристаллизованной в структуре тридимита [14]. По результатам химического анализа осадок более чем на 90% представлен SiO<sub>2</sub>. Приведенные в табл. 2 результаты термодинамических расчетов по пробе АГ-03-1 совпадают, таким образом, с данными минералогического и химического анализов.

Сходные результаты моделирования для сильноокислых и кислых вод Антоновогорского и Букукинского месторождений по разным пробам позволяют также предположить, что такого рода осадки являются минеральными фазами, образующимися при сухих погодных условиях. Ранее они не фиксировались, вероятнее всего, из-за смыва дождевыми водами. На возможность высаживания кварца совместно с глинистыми минералами, особенно активно из кислых (pH<4) вод, указывает также Яхонтова [15].

Помимо кварца сильноокислые и кислые воды, для которых характерны повышенные содержания сульфат-иона, кремнезема и тяжелых металлов (в мг/л): SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 122–405; SiO<sub>2</sub> – 18,4–35,4; Al<sup>3+</sup> – 14,2–87,9; Fe<sub>общ.</sub> – 0,2–75,9; Mn<sup>2+</sup> – 1,03–10,46; Cu<sup>2+</sup> – 1,25–16,9;

Zn<sup>2+</sup> – 5,52–63,8; Pb<sup>2+</sup> – 0,003–1,63), равновесны или близки к равновесию с гидроксидами железа (гётит, лепидокрокит), глинистыми (иллит) и сульфатными минералами (англезит, целестин, гипс).

Гипс, как известно, является характерным минералом зоны гипергенеза многих сульфидных месторождений [15]. Его образование возможно на разных стадиях формирования зоны окисления в ассоциации с другими гипергенными минералами. На представленной диаграмме (рис. 4, а) видно, что в основном для техногенных вод изученных месторождений равновесие с гипсом нехарактерно.

Слабокислые штольневые воды на Букукинском месторождении (табл. 2, Бк-02-1) характеризуются сульфатным кальциевым составом, повышенными минерализацией, концентрациями (мг/л) сульфат-иона – 301; кремнезема – 15,6 и металлов (Al<sup>3+</sup> – 9,3; Mn<sup>2+</sup> – 3,74; Zn<sup>2+</sup> – 12,86). Они насыщены или близки к насыщению относительно некоторых сульфатных минералов (целестин, англезит) и кварца. Но наряду с этим отмечено их насыщение относительно глинистых минералов (каолинит, монтмориллонит и др.).

Дренажные воды Белухинского месторождения пресные и ультрапресные, слабокислые с заметно более низкими (по сравнению с Антоновой Горой и Букукой) концентрациями сульфат-иона и тяжелых металлов (мг/л): SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 6,4–63,5; Fe<sub>общ.</sub> – 0,01–0,03; Mn<sup>2+</sup> – 0,7–1,4; Cu<sup>2+</sup> – 0,6–1,5; Zn<sup>2+</sup> – 2,6–4,6; Pb<sup>2+</sup> – 0,005–0,007. Эти воды равновесны с гиббситом, глинистыми алюмосиликатными минералами, цеолитами, алуниитом, кварцем и флюоритом, а также близки к равновесию с

некоторыми карбонатными, глинистыми и другими минералами (табл. 2).

Миграция фтора в кислых дренажных водах месторождений Кукульбейского рудного узла в виде устойчивых алюмофторидных комплексов [10] способствует

накоплению его в водной среде, результатом чего является достижение равновесия этих вод с флюоритом (рис. 4, б, табл. 2). Гипергенная разность последнего встречается редко, поэтому вероятно выпадение из вод разнообразных фторалюминатов [15].

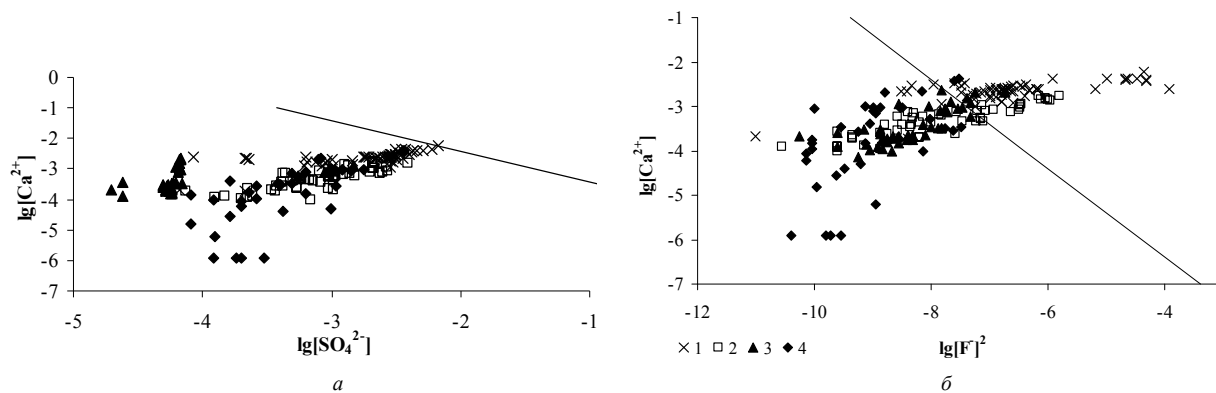


Рис. 4. Равновесие вод зоны гипергенеза вольфрамовых месторождений с гипсом (а) и флюоритом (б). Месторождения: 1 – Букукинское; 2 – Антоновогорское; 3 – Белухинское; 4 – Спокойнинское

Режим замедленного водообмена, характерный для лесостепных и степных районов юго-восточного Забайкалья, ведет к росту солености и значений pH вод зоны гипергенеза. Следствием этого является насыщенное и близкое к насыщенному состояние техногенных вод Спокойнинского месторождения к карбонатным (доломит, кальцит, стронцианит и церуссит) и сульфатным (алунит, гипс, целестин) минералам (см. рис. 3, а, з; табл. 2). Для них характерны повышенные значения минерализации (> 0,6 г/л) и значения pH > 7, химический состав вод SO<sub>4</sub> Mg–Ca и SO<sub>4</sub>–HCO<sub>3</sub> Ca–Na. Рост концентрации сульфат-иона в дренажных водах месторождения обусловлен сочетанием двух факторов – присутствием (хотя и в незначительном количестве) сульфидных минералов в рудах и, в какой-то степени, действием процессов испарительного концентрирования.

В шламохранилище Спокойнинского месторождения был зафиксирован скачок значений окислительно-восстановительного потенциала Eh с 13 мВ в точке выхода вод (табл. 2, проба Сп-05-3) до 139 мВ ниже по потоку, где вода стала постепенно приобретать желтовато-бурую окраску. Визуально в этом месте отмечалось выпадение на стенках и дне канавы бурого осадка. В данном случае обогащение вод атмосферным кислородом привело к смене переходной окислительно-восстановительной обстановки на окислительную, что сопровождалось увеличением доли трехвалентного железа и его выпадением в виде гидроксидов. Термодинамические расчеты показали равновесие этих вод с гётитом и гематитом, а также близость к равновесию с лепидокрокитом. Кроме того, в этих водах достигается равновесие с гиббситом и глинистыми алюмосиликатными минералами.

Существенных различий в формирующейся вторичной фазе в нарушенных и ненарушенных условиях на Спокойнинском месторождении не отмечается, что объясняется развитием неблагоприятных для миграции тяжелых металлов щелочных вод и малосульфидным составом руд [16]. Формирование вторичной фазы в этих условиях контролируется временем взаимодейст-

вия воды с горной породой – воды приводораздельных частей склонов равновесны с алюмосиликатными минералами, а нижних частей склонов и долин – с алюмосиликатными и карбонатными.

Таким образом, проведенные исследования позволяют говорить о формировании трех геохимических типов дренажных вод, два из которых развиты в зоне гипергенеза месторождений, характеризующихся повышенным содержанием сульфидов в рудах и положением в пределах горно-таежной ландшафтной зоны. Это сильноокислые и кислые сульфатные с повышенной минерализацией и аномально высокими содержаниями металлов и фтора воды, равновесные с кварцем и некоторыми сульфатами (Букука, Антонова Гора). Такие воды по своим физико-химическим характеристикам наиболее близки к кислому сульфатно-металлоносному геохимическому типу подземных вод [17].

Воды второго типа развиты в пределах Букукинского и Белухинского месторождений. Их отличает слабкокислая реакция среды, повышенные содержания металлов и фтора, насыщение относительно кварца, глинистых алюмосиликатов, флюорита и других минералов. Здесь, вероятнее всего, имеет место смешение вод двух геохимических типов – кремнистого (Ca–Mg–Na–K–Fe), развитого в ненарушенных условиях, и кислого сульфатно-металлоносного, формирующегося в зоне окисления сульфидной минерализации. В числе особенностей дренажных вод месторождений Кукульбейского рудного узла следует назвать их повышенную фтористость, результатом чего является равновесие вод с флюоритом.

Наконец, в районе Спокойнинского месторождения развиты околонеутральные и щелочные с более высокой минерализацией дренажные воды, насыщенные относительно глинистых алюмосиликатных и карбонатных вторичных минералов. Эти воды можно отнести к типу щелочных и околонеутральных кремнистых карбонатно-кальциевых вод [17].

Основными факторами, контролирующими геохимические характеристики дренажных вод изу-

ченных вольфрамовых месторождений, являются: а) состав руд, наличие или отсутствие в них сульфидных минералов; б) состав вмещающих пород, определяющий потенциал нейтрализации кислого дренажного стока; в) ландшафтно-климатические усло-

вия, отражающие соотношение количества выпадающих атмосферных осадков и величины испарения; г) интенсивность водообмена, определяющая время взаимодействия подземных вод с горными породами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Табаксблат Л.С.* Геохимические обстановки техногенной трансформации рудничных вод // Доклады АН. 1998. Т. 361, № 1. С. 97–99.
2. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
3. *Банщиков В.А., Сусленкова Р.М., Кондратенко Л.А.* Атомно-абсорбционное определение тяжелых металлов в природных водах с их предварительным концентрированием соосаждением с висмутом в виде диэтилдитиокарбаматов // Геохимия техногенеза. Иркутск: СибГЕОХИ, 1985. Т. 2. С. 114–117.
4. *Загузин В.П., Ксензова В.И., Погребняк Ю.Ф.* Химико-спектральное определение вольфрама, молибдена и олова в природных водах // Журнал аналитической химии. 1980. № 6. С. 1143–1147.
5. *Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд., испр. и доп. М.: Недра, 1998. 366 с.
6. *Букаты М.Б.* Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Известия ТПУ. 2002. Т. 305, вып. 8. С. 348–365.
7. *Онтоев Д.О.* Стадийность минерализации и зональность месторождений Забайкалья. М.: Наука, 1974. 244 с.
8. *Иванова Г.Ф.* Геохимические условия образования вольфрамитовых месторождений. М.: Наука, 1972. 150 с.
9. *Чечель Л.П., Замана Л.В.* Техногенная гидрогеохимия вольфрамовых месторождений Юго-Восточного Забайкалья // Природные ресурсы Забайкалья и проблемы геосферных исследований: Материалы науч. конф. Чита, 2006. С. 266–268.
10. *Замана Л.В., Букаты М.Б.* Формы миграции фтора в кислых дренажных водах вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья // Доклады АН. 2004. Т. 396, № 2. С. 235–238.
11. *Крайнов С.Р.* Геохимия редких элементов в подземных водах. М.: Наука, 1973. 395 с.
12. *Чечель Л.П., Замана Л.В.* Минеральные равновесия дренажных вод вольфрамового месторождения Букука // Минералогия и геохимия ландшафтов горнорудных территорий. Современное минералообразование: Тр. I Всерос. симп. и VII Всерос. чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана. Чита, 2006. С. 105–108.
13. *Букаты М.Б.* Равновесие подземных рассолов Тунгусского бассейна (Сибирская платформа) с минералами эвапоритовых и терригенных фаций // Геология и геофизика. 1999. Т. 40, № 5. С. 750–763.
14. *Замана Л.В., Юргенсон Г.А., Котова Е.Н.* Кремнезем неупорядоченной структуры из дренажных вод месторождения вольфрама Антонова Гора (Восточное Забайкалье) // Доклады АН. 2005. Т. 404, № 6. С. 814–816.
15. *Яхонтова Л.К., Зверева В.П.* Основы минералогии гипергенеза. Владивосток: Дальнаука, 2000. 336 с.
16. *Чечель Л.П.* Вторичное минералообразование в зоне гипергенеза вольфрамовых месторождений Агинского рудного узла (Восточное Забайкалье). Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: Тр. II Всерос. симп. с междунар. участием и VIII Всерос. чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана. Чита: Изд-во ЗабГГПУ, 2008. С. 44–47.
17. *Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода: В 5 т. Т. 2: Система «вода–порода» в условиях зоны гипергенеза / Отв. редактор тома Б.Н. Рыженко. Изд-во СО РАН, 2007. 389 с.*

Статья представлена научной редакцией «Науки о Земле» 6 июня 2009 г.