

На правах рукописи



Чечель Лариса Павловна

**ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ
ВОЛЬФРАМОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЯ
ПОД ВЛИЯНИЕМ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ФАКТОРОВ**

Специальность: 25.00.07 – Гидрогеология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Томск – 2021

Работа выполнена в Институте природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук (г. Чита)

Научный руководитель кандидат геолого-минералогических наук
Замана Леонид Васильевич

Официальные оппоненты **Бортникова Светлана Борисовна**, доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, заведующий лабораторией геоэлектрoхимии

Плюснин Алексей Максимович, доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, г. Улан-Удэ, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией гидрогеологии и геоэкологии

Защита состоится 23 марта 2021г. в 14 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.25 ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, пр. Ленина 2, строение 5, корпус 20, аудитория 504.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте dis.tpu.ru.

Автореферат разослан 18 февраля 2021 г.

Учёный секретарь диссертационного совета, доктор геолого-минералогических наук, доцент



Строкова Людмила
Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Последняя четверть XX века отмечена началом активного количественного изучения водной миграции поллютантов в горнодобывающих регионах. Ученые разных стран стали изучать проблему загрязняющего влияния складированных отходов добычи и переработки руд, дренажных стоков горных выработок на качество природных вод (Удачин, 2011; Бортникова, 2010; Табаксблат, 2002; Гавришин, 2015; Счастливцев, 2015; Ahmed, 2010; Langmuir, 1997; Nash, 2002; Amos, 2015; McCarthy, 2011; Fawcett, 2015 и др.).

В металлогении Восточного Забайкалья месторождения вольфрама занимают одно из ведущих мест, что связано с широким развитием на его территории вольфрамоносных гранитоидов. Значительная часть этих месторождений уже отработана или отрабатывается в настоящее время, являясь источником постоянного техногенного загрязнения подземных и поверхностных вод. В связи с этим изучение особенностей химического состава вод, развитых в таких районах, степени их техногенного преобразования, а также формирующих их процессов актуально и имеет важное практическое значение в решении задачи сохранения окружающей среды и прогноза ее экологического состояния.

Теоретической базой исследований является разработанное С.Л. Шварцевым представление о двойственном равновесно-неравновесном характере системы вода-порода, что дает возможность для расширения и уточнения понимания процессов, контролирующих состав вод зоны гипергенеза рудных месторождений, как в естественных, так и нарушенных отработкой условиях.

Цель работы: изучение геохимии и особенностей формирования вод, развитых в районах рудных полей вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья.

Основные задачи:

1. изучить ландшафтно-климатические и геолого-гидрогеологические условия районов вольфрамовых месторождений;
2. исследовать химический состав вод и характер распределения в них компонентов, выявить свойственные им ассоциации химических элементов;
3. изучить закономерности миграции химических элементов – рассчитать их формы и показать особенности поведения в зоне действия геохимических барьеров;
4. дать оценку степени термодинамических равновесий вод с основными породообразующими и вторичными минералами, провести геохимическую типизацию образующихся гидрогеохимических систем;
5. выявить ведущие факторы формирования состава вод в районах вольфрамовых месторождений.

Объекты исследования: воды, формирующиеся в зоне гипергенеза Белухинского, Букуинского, Антоновогорского, Спокойнинского вольфрамовых

месторождений и Уронайского Cu-W-Au-Bi рудного узла, расположенных в Восточном Забайкалье.

Материалы и методы исследований. В основу диссертационной работы положены материалы гидрогеохимического опробования территорий локализации вольфрамовых месторождений. Всего было отобрано и проанализировано 848 проб воды и 16 проб вторичных минеральных новообразований. Химико-аналитические исследования проводились в ИПРЭК СО РАН общепринятыми методами. С 2013 года анализ водных проб дополнительно выполнялся методом ICP-MS (Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск). Анализ минеральных новообразований включал исследование на химический (ЗабНИИ, Чита; ГИН СО РАН, Улан-Удэ) и минеральный (ИЗК СО РАН, Иркутск) составы.

При написании работы использовались фондовые материалы геологических и гидрогеологических отчётов ФГУ «ТФГИ по Сибирскому федеральному округу». Хранение и обработка аналитических и картографических данных осуществлялись с помощью средств пакетов программ Excel, Statistica, Photoshop, OriginPro. Термодинамические расчёты выполнялись с помощью программного комплекса HydroGeo (HG32 – автор М.Б. Букаты) и расчетами с использованием справочных материалов (Наумов и др., 1971; Лурье, 1971 и др.).

Личный вклад автора. Лично автором и при ее непосредственном участии выполнен основной объем гидрогеохимического опробования; обобщена и проанализирована имеющаяся по данной территории геолого-гидрогеохимическая информация, проанализированы публикации по теме исследований; выполнен расчет основных форм миграции химических элементов; выявлены геохимические барьеры; проведена оценка степени равновесия вод с основными минералами вмещающих горных пород и вторичными новообразованиями; установлены основные геохимические особенности вод, выполнена их геохимическая типизация, подготовлена значительная часть публикаций. Все разделы диссертации подготовлены автором лично. Основные положения и выводы диссертационной работы опубликованы в рецензируемых изданиях.

Научная новизна:

- на современном аналитическом уровне исследован химический состав вод и характер распределения в них широкого круга ранее не определявшихся компонентов;
- выявлены ассоциации химических элементов, накапливающихся в водах, показана степень техногенного преобразования вод;
- показаны геохимические барьеры и особенности поведения компонентов в зонах их действия;
- определены термодинамические равновесия вод с основными алюмосиликатными минералами, а также вторичными сульфатами, карбонатами, фторидами, вольфраматами и молибдатами, выделены геохимические типы вод;

- показаны ведущие факторы формирования состава вод, дренирующих вольфрамовые месторождения.

Практическая значимость:

- определен уровень концентраций в водах токсичных компонентов;
- установлен неопределенно длительный срок загрязнения водной среды после вывода месторождений из разработки;
- показано, что природные геохимические барьеры не обеспечивают снижение концентраций токсичных компонентов до экологически безопасного уровня; как при разработке месторождений, так и для ликвидации ее последствий требуется создание искусственных барьеров или системы очистки вод;
- данные по содержанию и ассоциациям рудных элементов в ненарушенных условиях могут использоваться при гидрогеохимических поисках рудных месторождений, в особенности вольфрама.

Достоверность полученных результатов обеспечена количеством исследованных водных проб, использованием современных аналитических методов, применением в процессе обработки данных статистических методов анализа, термодинамических расчетов, а также анализом широкого круга научных публикаций по теме диссертации. Сформулированные в работе научные положения и выводы подкреплены убедительными фактическими данными, наглядно представленными в приведенных таблицах и рисунках. Теоретические построения основаны на современных представлениях о закономерностях формирования химического состава вод.

Апробация результатов исследования и публикации. Основные положения диссертации и результаты исследований докладывались и обсуждались *на международных конференциях* – Proceeding of the 5th International Symposium of Geological and mineragenic Correlation in Contiguous Regions of China, Russia and Mongolia (China, 2003); Regularities of the structure and evolution of geospheres. Proceedings of V International Symposium (Vladivostok, 2000); *Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия* (Томск, 2000); 16th International Symposium on Water-Rock Interaction and 13th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (Томск, 2019); а также на *всероссийских совещаниях и конференциях* – Геохимия техногенеза (Иркутск, 1985); Подземные воды Востока России (Тюмень, 1997; Красноярск, 2003); Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири (Томск, 2003); Фундаментальные проблемы квартара: итоги изучения и основные направления дальнейших исследований (Новосибирск, 2009); Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами (Томск, 2012; Владивосток, 2015; Чита, 2018); Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В.А., Усова М.А., Урванцева Н.Н. до наших дней (Томск, 2013).

Диссертационная работа выполнена в ФГБУН Институт природных ресурсов экологии и криологии СО РАН. Результаты работы освещены в 47 публикациях, в том числе 4 – в изданиях, индексируемых в WOS и Scopus, 9 – в журналах из списка ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, включающего 189 наименований. Объем текста – 180 с., количество таблиц – 18, рисунков – 53.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность за поддержку и конструктивные советы научному руководителю к.г.-м.н. Леониду Васильевичу Замане. Автор искренне благодарит коллег – сотрудников ИПРЭК СО РАН, докторов г.-м.н. С.В. Борзенко, Б.Н. Абрамова, Г.А. Юргенсона. Автор благодарен коллегам по Институту Л.И. Усмановой, М.Т. Усманову, Т.Н. Шелковниковой, Е.Б. Матюгиной, Ш.А. Аскарову за всестороннюю помощь в процессе написания работы. Особая благодарность химикам-аналитикам Т.Г. Смирновой и Т.Е. Хвостовой, выполнившим основной комплекс физико-химических исследований вод. За объективную критику и консультации на заключительном этапе работы автор благодарна доктору геол.-мин. наук, профессору С.Л. Шварцеву (ТПУ, Томск), доктору геол.-мин. наук Н.В. Гусевой (ТПУ, Томск) и доктору геол.-мин. наук Е.М. Дутовой (ТПУ, Томск).

ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Первое защищаемое положение. *В рудных полях вольфрамовых месторождений формируются три типа гидрогеохимических сред: первый тип – кислые и слабокислые воды с высокими значениями E_h , характеризующиеся SO_4 и $F-SO_4$ анионным составом с ведущими катионами Ca , Mg , Fe , Al и аномальными концентрациями халько- и сидерофильных рудных компонентов; второй тип – околонейтральные и слабокислые воды с повышенными значениями E_h преимущественно SO_4-HCO_3 и HCO_3 состава, с главными катионами Ca , Mg и Na и высокими содержаниями Zn , Fe , Mn и Al ; третий тип – околонейтральные, слабощелочные и щелочные воды с пониженными значениями E_h преимущественно HCO_3 $Mg-Ca$ или HCO_3 Na состава с повышенными концентрациями рудных анионогенных элементов.*

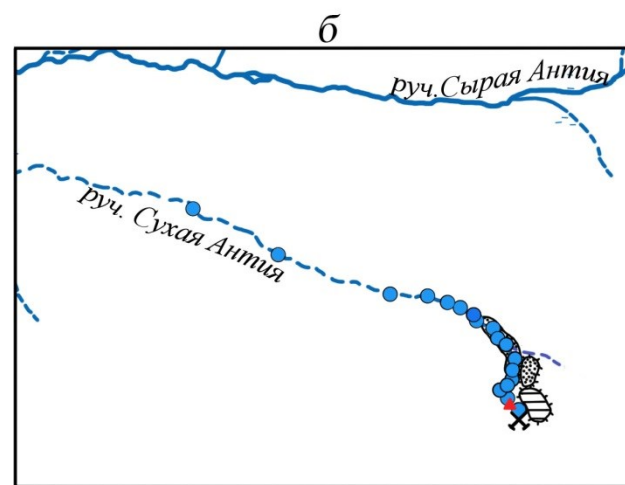
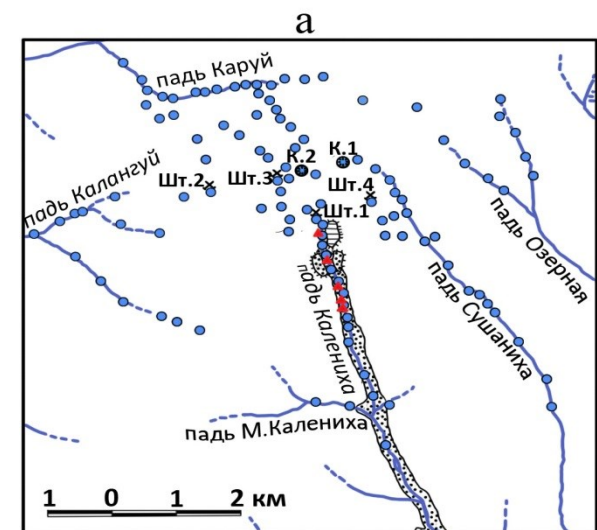
Вольфрамовые месторождения находятся в юго-восточной части Забайкалья в области средних и низких гор (Зорин, 1971; Мещеряков, 1972) (Рисунок 1). Климат территории суровый, резко континентальный, с малым количеством осадков и распространением многолетней мерзлоты островного типа. Изученные рудные объекты расположены в пределах трех ландшафтных зон (Сочава, 1977; Перельман, 1975): горно-таежной – месторождения Кукульбейского рудного узла (Белуха, Букука и Антонова Гора), лесостепной и степной – месторождения Агинского рудного района (Спокойнинское, Уронайское).



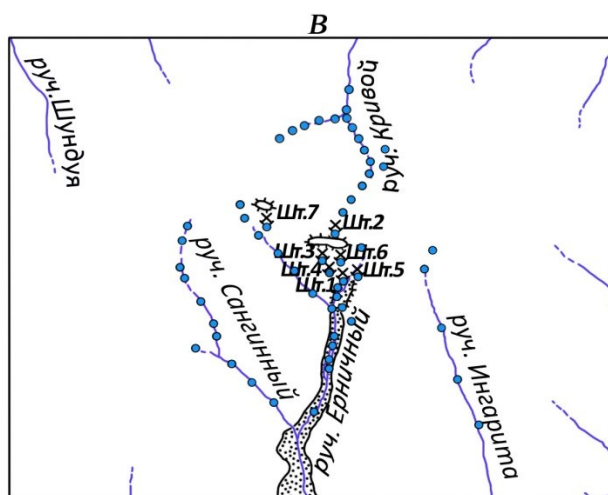
Рисунок 1 – Схема расположения объектов исследования

Вольфрамовые месторождения Кукульбейского рудного узла разрабатывались до начала 1960-х годов. Переработка руды осуществлялась на местных обогатительных фабриках, отходы складировались на прилегающих территориях (Рисунок 2). Спокойнинское месторождение отрабатывается в настоящий период. Промышленная разработка месторождений и рудопроявлений Уронайского рудного узла не велась.

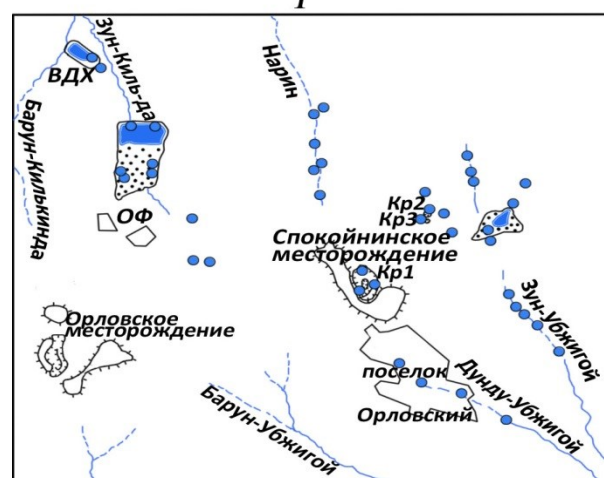
Месторождения Букука, Белуха, Антонова Гора и Спокойнинское тяготеют к участкам развития песчано-сланцевых отложений протерозойского и мезозойского возрастов, прорванных среднеюрскими гранитоидными интрузиями (Иванова, 1972; Онтеев, 1974; Гайворонский, 1985). Для руд жильных кварц-вольфрамит-сульфидных Букукинского, Белухинского и Антоновогорского месторождений характерно повышенное содержание сульфидов, в рудных жилах Белухи заметным распространением пользуются кальцит и анкерит. На Спокойнинском грейзеново-вольфрамитовом месторождении сульфидная минерализация имеет значительно меньшее распространение и носит рассеянный характер. Главные рудные минералы месторождений Кукульбейского рудного узла – вольфрамит, пирит, сфалерит, на Спокойнинском месторождении – вольфрамит, берилл, бисмутит, танталониобаты. В геологическом строении Уронайского рудного узла участвуют осадочно-вулканогенные породы рифея, прорванные каменноугольными и среднеюрскими гранитоидами (Гайворонский, 1988). Скарново-рудные вольфрамоносные образования развиваются по известнякам, известковым брекчиям и туфам. Главные рудные минералы – шеелит, молибдошеелит и магнетит.



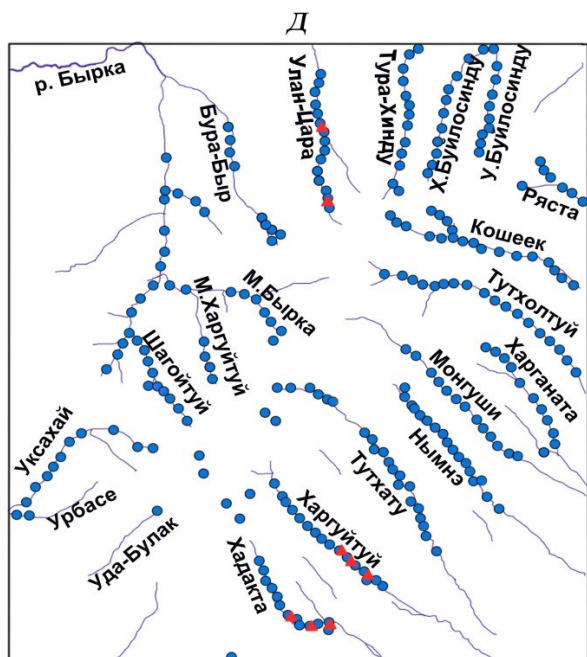
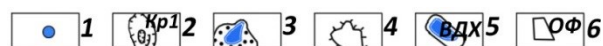
м 1000 500 0 1 2 км



м 1000 0 1 2 3 4 5 км



м 1000 0 1 2 3 4 5 км



4 2 0 4 8 км



Рисунок 2 – Картосхемы фактического материала районов: **а** – Букукинского, **б** – Антоновогорского, **в** – Белухинского месторождений: 1 – пункты отбора проб воды (а) и вторичных образований (б); 2 – горные выработки – карьеры (а), штольни (б); 3 – отвалы пород; 4 – хвосты обогатит. фабрики, 5 – пески хвостохранилищ; **г** – Спокойнинского месторождения: 1 – пункты отбора проб воды; 2 – карьеры; 3 – хвостохранилища и пруды в их пределах; 4 – отвалы пород; 5 – водохранилище; 6 – обогатительная фабрика; **д** – Уронайского рудного узла: 1 – пункты отбора проб воды; 2 – вторичных образований

Месторождения приурочены к апикальным частям интрузивных массивов. В их пределах опробовались водотоки и проявления подземных вод (родники, заболоченности, мочажины), горные выработки (Рисунок 2). Потоки рассеяния месторождений, являвшиеся водотоками первого-второго порядка, ввиду опробования в меженный период интерпретировались как составная часть подземных вод зоны региональной трещиноватости, залегающих выше уровня дренирования. Изучение подземных вод, залегающих ниже уровня дренирования, осуществлялось по родникам, скважинам и заболоченностям в местах разгрузки обводненных разломов.

Формирование кислотности подземных вод в районах Букуинского, Белухинского, Антоновогорского и Спокойнинского месторождений (Таблица 1) в значительной степени контролируется количеством сульфидных и карбонатных минералов в рудных телах, тогда как величина рН вод района Уронайского рудного узла определяется способностью вмещающих пород нейтрализовать кислотность, образующуюся при окислении сульфидов (Удодов и др., 1962; Гаськова и др., 2007; Desborough, 1998; Paktunc, 1999).

Таблица 1 – Диапазон изменения параметров химического состава вод

Показатель	Месторождение				
	Букуинское	Белухинское	Антоновогорское	Спокойнинское	Уронайское
1	2	3	4	5	6
pH	2,06-7,85	3,63-7,54	2,65-6,75	5,87-8,75	5,92-9,10
Eh, мВ	211-574	278-472	303-571	-87-221	–
HCO ₃ ⁻ , мг/л	2,4-120,8	0,90-83,4	0,61-10,4	21,3-686,0	2,92-587,0
SO ₄ ²⁻	1,87-1562	2,30-270,6	21,3-613,1	7,80-617,0	1,00-499,0
Cl ⁻	0,40-52,5	0,40-21,9	0,40-5,60	0,54-95,4	0,35-12,5
F ⁻	0,03-173,2	0,83-38,7	0,62-175,0	0,12-3,41	0,05-4,36
Ca ²⁺	0,40-339,3	1,10-101,1	2,90-177,9	0,60-236,6	0,30-204,5
Mg ²⁺	0,40-250,1	0,02-13,4	0,10-46,8	0,32-125,1	0,10-43,5
Na ⁺	0,20-55,2	1,20-15,9	0,50-13,0	0,60-77,4	3,30-75,7
K ⁺	0,10-13,4	0,10-6,20	0,50-2,80	0,45-14,1	0,05-36,7
Si	0,50-34,2	4,82-9,69	5,50-20,5	1,75-11,5	2,00-13,0
Σ ионов	11,0- 2348	14,0-392,9	40,5-846,0	51,1-1069	47,3-884,4
Химический тип	SO ₄ Ca, F-SO ₄ Mg-Ca, SO ₄ -HCO ₃ Ca	SO ₄ Ca, SO ₄ -HCO ₃ Ca, HCO ₃ -SO ₄ Mg-Ca	SO ₄ Ca, F-SO ₄ Mg-Ca, SO ₄ Na-Ca	SO ₄ -HCO ₃ Mg-Ca, HCO ₃ Na-Mg-Ca, SO ₄ -HCO ₃ Ca-Na	HCO ₃ Mg-Ca, SO ₄ -HCO ₃ Mg-Ca, HCO ₃ - SO ₄ Ca
Al, мкг/л	0,10-131222	35,4-696,1	201,4-20500	10,4-468,0	0,18-14,0
Sr	5,00-2961	20,0-1370	10,0-970,0	40,0-1679	10,0-1420
Li	5,00-589,0	6,53-38,6	13,2-200,0	12,0-405,0	10,0-31,0
Be	12,2-50,0	0,65-4,53	3,19-17,3	0,02-2,74	–
Fe,	20,0-75900	0,80-4800	51,0-32700	20,8-9500	30,0-21235
Mn	0,03-16200	1,20-1400	101,4-2790	3,20-2730	30,0-8220
Cu	0,50-23224	1,00-1500	6,00-3810	0,70-11,0	0,18-42,4
Zn	1,50- 117226	5,20-4600	147,6-10700	0,50-45,8	0,10-43,5
Cd	0,10-1323	0,13-7,87	6,10-182,0	8,00-12,0	–
Pb	0,89-3150	0,20-14,7	0,34-90,0	0,45-13,2	0,18-31,6

1	2	3	4	5	6
As	0,15-33,4	0,52-14,7	0,52-17,9	0,68-605,6	–
Ni	0,05-1151	1,00-28,6	1,70-90,8	0,75-51,0	0,36-9,99
Co	0,15-310,0	0,70-7,52	0,50-72,0	0,50-26,0	0,30-17,1
Ag	0,03-12,1	0,20-2,30	0,15-2,10	0,20-0,89	0,10-167,1
W	0,10-28,8	0,20-21,4	0,20-12,0	0,10-1544	0,10-112,0
Mo	0,02-240,0	0,20-97,3	0,10-40,7	0,11-76,2	0,10-420,0
Y	0,38-174,1	0,26-1,89	1,22-13,0	0,10-0,29	–
Th	0,02-50,3	0,02-0,12	0,09-5,89	0,006-0,11	–
U	1,59-117,0	0,17-0,43	2,04-57,8	2,98-1863	–
Σ РЗЭ	2,23-1071	1,40-8,40	2,50-21,0	0,15-0,71	–
Кол-во проб	224	108	79	45	392

Нарушение естественной горизонтальной гидрогеохимической зональности в результате эксплуатации месторождений в наибольшей степени проявилось в районах сульфидсодержащих месторождений Букуинское, Белухинское и Антоновогорское, где широко развиты кислые, с повышенными минерализацией, содержаниями сульфат-иона и металлов воды (Таблица 1, Рисунок 3).

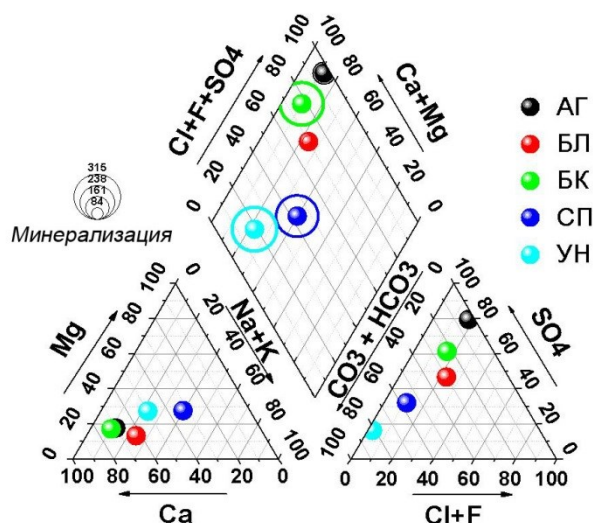


Рисунок 3 – Пайпер-диаграмма
среднего состава вод районов
месторождений:

АГ – Антоновогорского,
БЛ – Белухинского, БК –
Букуинского, СП – Спокойнинского,
УН – Уронайского

Менее минерализованные воды в районе Белухинского и Антоновогорского месторождений (Таблица 1, Рисунок 3), несмотря на высокое содержание в рудах сульфидов, объясняются, в первом случае, кислотонейтрализующим действием карбонатов рудных жил, во втором – высокими скоростями движения вод, определяемыми значительными уклонами местности (44-51 %), и, как следствие, недостаточной для накопления компонентов продолжительностью взаимодействия в системе «вода-горная порода».

Сочетание малого количества сульфидов в рудах и химической нейтральности вмещающих горных пород Спокойнинского месторождения, сульфидного состава оруденения и химически активных пород Уронайского рудного узла с расположением в пределах более засушливой лесостепной ландшафтной зоны, характеризующейся

замедленным водообменом (максимальные уклоны местности 13,3-25,0%), способствует формированию слабощелочных более минерализованных вод (Таблица 1, Рисунок 3). В катионном составе вод заметно возрастает роль ионов Na и Cl (Таблица 1).

Нормирование данных микрокомпонентного состава вод районов месторождений относительно среднего состава вод зоны выщелачивания (Шварцев, 1998) позволило выделить группы элементов, представляющих наибольшую опасность для водных экосистем: Cd, Cu, Zn, Be, Al, Co, Th, Mn – в кислых и слабокислых, W, Mo, U, As, Mn – в слабощелочных и щелочных водах (Чечель, 2017).

По соотношению показателей Eh-pH исследованные воды разделяются на три типа гидрогеохимических сред: I – кислые и слабокислые воды с высокими значениями Eh (> 350 мВ); II – слабокислые и околонеитральные воды с повышенными значениями Eh (200-350 мВ); III – околонеитральные, слабощелочные и щелочные воды с пониженными значениями Eh (< 200 мВ) (Рисунок 4).

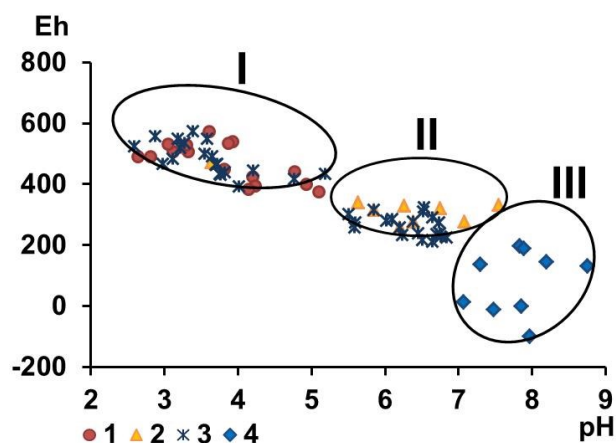


Рисунок 4 – Зависимость Eh-pH для вод, развитых в районах месторождений:

1 – Антоновогорского, 2 – Белухинского, 3 – Букуинского, 4 – Спокойнинского.

На диаграмме: I – кислые и слабокислые воды с высокими значениями Eh; II – околонеитральные и слабокислые воды с повышенными значениями Eh; III – околонеитральные, слабощелочные и щелочные воды с пониженными значениями Eh

Первые два вида гидрогеохимических сред характерны для вод в районах месторождений с сопутствующим сульфидным оруденением (Букука, Белуха, Антонова Гора). *Кислые и слабокислые воды с высокими значениями Eh* характеризуются преимущественным сульфатным химическим составом, ведущими катионами являются Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} (Таблица 1). Им свойственны аномальные концентрации микрокомпонентов (Чечель, 2000, 2006, 2009). *Околонеитральные и слабокислые воды с повышенными значениями Eh* образуются при разбавлении кислых дренажных вод фоновыми либо в естественных условиях на флангах месторождений.

Околонеитральные, слабощелочные и щелочные воды с низкими значениями Eh развиты на малосульфидном Спокойнинском месторождении и, вероятно, на большей части Уронайского рудного узла. В этих водах способностью к накоплению и росту концентраций обладают анионогенные элементы вольфрам, молибден и другие (Таблица 1) (Чечель, 2008; 2009).

Второе защищаемое положение. Основные неорганические формы существования элементов в гидрогеохимических полях вольфрамовых месторождений, контролируемые величиной E_h , pH и содержанием лигандов, представлены простыми катионными, сульфатными, фторидными, гидрокарбонатными, карбонатными и гидроксидными комплексами. Миграция вольфрама и молибдена осуществляется преимущественно в виде анионов кислотных остатков. Наличие геохимических барьеров ограничивает водную миграцию химических элементов в природных и техногенных системах, воздействуя на соосаждение определенных групп компонентов. Наибольшее распространение получили геохимические барьеры комплексного типа, сформировавшиеся при наложении кислородного и сорбционного, а также кислородного и щелочного барьеров.

С помощью программного комплекса HydroGeo 32 (Букаты, 2002) выполнен расчет истинно растворенных неорганических форм миграции металлов, характерных для водных потоков рассеяния изученных месторождений – Mn, Fe, Al, Zn, Pb, Cu, Ni, Co, Cd. Для расчета форм миграции молибдена и вольфрама применялись уравнения (Голева, 1977; Мохосоев, 1977):

$$\begin{aligned}\sum \text{Mo} &= [\text{Mo}^{4+}] + [\text{Mo}^{6+}] + [\text{MoO}_4^{2-}] + [\text{HMoO}_4^-] + [\text{H}_2\text{MoO}_4^0] + [\text{MoO}_2^{2+}] + [\text{HMoO}_3^+], \\ \sum \text{W} &= [\text{WO}_4^{2-}] + [\text{HWO}_4^-] + [\text{H}_2\text{WO}_4^0] + [\text{WO}_2^{2+}] + [\text{HWO}_3^+] + [\text{H}_3\text{WO}_5^-].\end{aligned}$$

Условия, сложившиеся в пределах гидрогеохимических полей месторождений, определили основные неорганические формы существования элементов – простые катионные, сульфатные, фторидные, гидрокарбонатные, карбонатные и гидроксокомплексы (Рисунок 5).

Миграция в виде простых катионов наиболее характерна для Fe (II), Mn и Zn, которые в щелочных условиях сменяются карбонатными и гидрокарбонатными комплексами (Рисунок 5). Сульфатные и гидросульфатные ассоциаты характерны преимущественно для кислых и слабокислых сред и наиболее значимы в миграции Fe, Mn, Cu, Pb, Ni.

Существование металлов в виде гидроксокомплексов более всего свойственно Fe (III), Al, Zn и Pb в нейтральных, слабощелочных и щелочных условиях. Увеличение доли фторидных комплексов, даже при максимальных концентрациях F^- в водах, присуще только Al и Fe (III). Mo и W выделяются на общем фоне исследованных компонентов существованием в форме анионов кислотных остатков.

Изучение форм миграции компонентов в гидрогеохимических полях вольфрамовых месторождений, отбор и анализ донных осадков позволили выделить в их пределах зоны действия **геохимических барьеров** кислородного, щелочного, кислого и сорбционного типов (Чечель, 2017).

Кислородный барьер возникает при резком повышении значений E_h , связанном с увеличением концентраций кислорода, и сопровождается процессами окисления

элементов, что приводит к концентрированию их в виде осадка гидроксидов, характеризующихся минимальными значениями произведений растворимости.

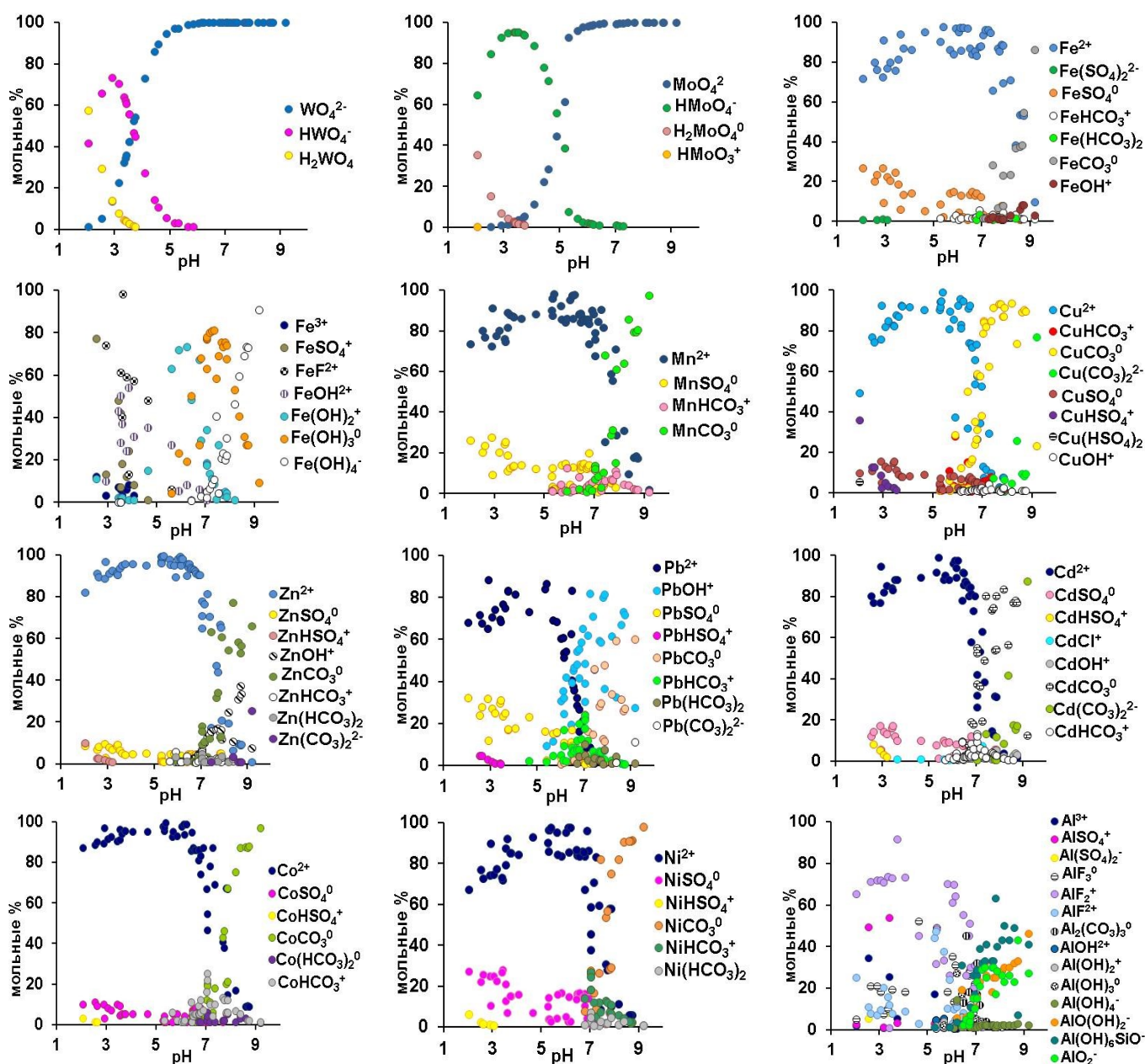


Рисунок 5 – Зависимость форм миграции металлов от величины pH

Такой барьер был зафиксирован в дренажной канаве шламохранилища Спокойнинского месторождения (Рисунок 6а) На выходе дренажных вод в песках шламохранилища величина Eh составила 13 мВ, pH 7,0. Через 2,5 м было отмечено увеличение этих показателей соответственно до 136 и 7,3, на дне появились отложения коллоидов цвета охры. Насыщение вод кислородом в данном случае привело к резкому увеличению Eh и окислению железа по схеме $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ с выпадением твердой фазы его гидроксидов.

Свежеосажденные гидроксиды Fe, Mn и Al являются эффективными сорбентами, на контакте вод с которыми возникает *сорбционный гидроксидный барьер*. В средах с $\text{pH} > 7$ совместно с гидроксидами железа активно соосаждаются

катионогенные элементы-комплексобразователи, свидетельством чего является понижение концентраций металлов на коротком отрезке между точкой разгрузки дренажных вод и точкой начала отложения коллоидов (Рисунок 6 а). Соосаждаемые в данных условиях компоненты представлены в основном простыми катионными формами и гидроксокомплексами (Рисунок 5). Пространственное наложение кислородного и сорбционного геохимических барьеров позволяет классифицировать их как единый *комплексный* геохимический барьер.

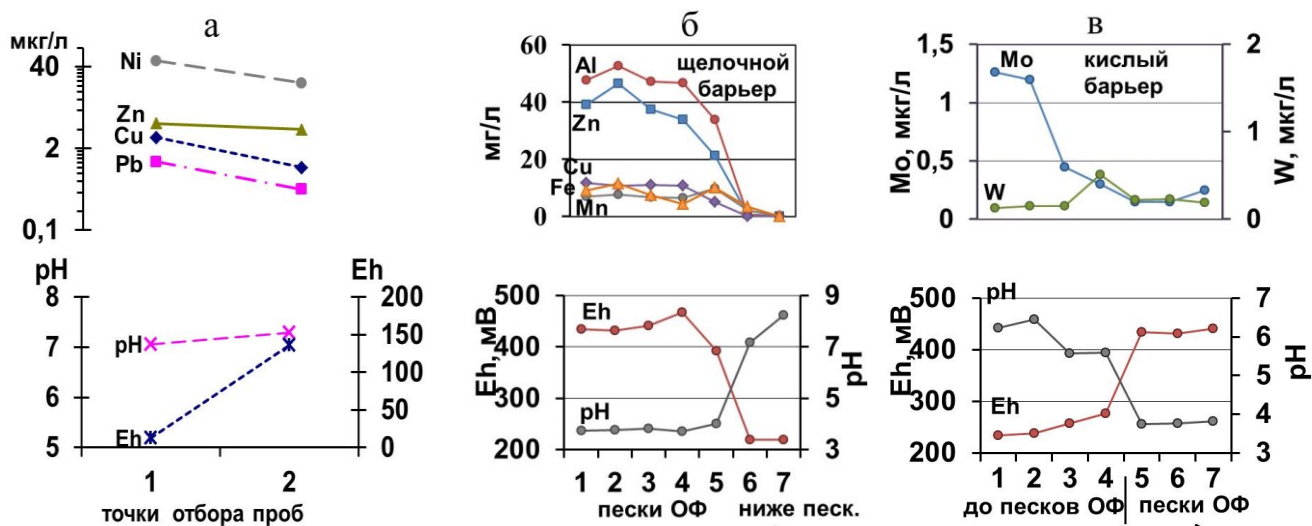


Рисунок 6 – Действие барьеров кислородного и сорбционного (а), щелочного (б), кислого (в) типов

Комплексные барьеры такого типа широко развиты в техногенной зоне месторождений Букука и Белуха и фиксируются по красно-бурым отложениям в долинах ручьев, дренирующих пески хвостов обогатительных фабрик. В кислых средах на таком барьере осаждаются анионогенные элементы – W, Mo, As, Sb и другие (Крайнов и др., 1987).

Химический анализ железистого осадка, отобранного в месте подруслового выхода в долине ручья Калениха (Букука), показал присутствие в его составе Al, Si, Ca, Mg, Na, Ti, Fe, Mn, W, As, Cu, Zn, Pb, Sb, Cr, V, Mo и др. Из осажденных на барьере рудных компонентов наибольшее количество свойственно вольфраму, лучшим осадителем которого в кислых водах является гидроксид железа (Погребняк и др., 1985; Крайнов и др., 2004). Соосаждаемые на этом сорбционном барьере компоненты представлены анионогенными формами. Присутствие в составе осадка металлов-катионогенов связано, вероятно, с действием *сорбционного глинистого* барьера, характеризующегося в зоне гипергенеза отрицательным зарядом. Насыщение вод, отобранных на участке действия барьера, относительно глинистых минералов (нонтронита, каолинита, монтмориллонита) и гетита (HG32) является подтверждением возможности совместного действия гидроксидного и глинистого сорбционных барьеров.

Сорбционный глинистый барьер получил большое распространение в районе Уронайского рудного узла. Химический анализ 10 образцов глинистого осадка показал, что основная их масса представлена литофильными элементами (Si, Al, Ca, Mg, Na, Ti, Mn) и Fe, характеризующими глинистый осадок (Замана, Чечель и др., 1991). Расчеты термодинамических равновесий (HG32) для вод, отобранных одновременно с донными осадками, показали насыщение их относительно глинистых минералов.

В пределах изученных сульфидных месторождений участки формирования *щелочного* геохимического барьера неоднократно фиксировались в местах смешения кислых вод ($\text{pH} < 4,0$), образующихся при фильтрации через размытые пески хвостов обогатительной фабрики, с нейтральными фоновыми водами. Одним из примеров такого барьера может служить заболоченность в низовье пади Калениха (Букука) в месте выхода нейтральных трещинно-жильных подземных вод. По руслу ручья на этом участке образуются обильные железистые отложения, отмечается существенный рост pH и понижение E_h вод (Рисунок 6 б). Происходит смена химического типа вод с SO_4 Mg-Ca на $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$ Mg-Ca, заметно понижаются минерализация (с 0,6 до 0,4 г/л) и содержания тяжелых металлов. Термодинамические расчеты (HG32) показали насыщение этих вод относительно гидроксидов железа и алюминия. Аналогичные щелочные барьеры также установлены в пределах Белухинского и Антоновогорского месторождений. Причем, во всех случаях имеет место формирование щелочного барьера гидролитического типа, поскольку насыщение вод относительно карбонатов, не достигается (Chechel, 2019).

Формирование *кислого* геохимического барьера зафиксировано при попадании водного потока, берущего начало из штольни в верховье пади Калениха, в пески хвостохранилища (Рисунок 6 в). При этом отмечалось резкое понижение значений pH и возрастание E_h . На кислом барьере концентрируются анионогенные элементы, такие как молибден и вольфрам – WO_4^{2-} , HWO_4^- , MoO_4^{2-} , HMoO_4^- (Рисунок 5).

Третье защищаемое положение. *Природа формирования геохимических типов вод вольфрамовых месторождений определяется соотношением ландшафтно-климатического, геолого-структурного и антропогенного факторов. В горно-таежной ландшафтной зоне, в условиях активного водообмена и естественной природной обстановки в соответствии с составом равновесных вторичных минеральных фаз формируются воды алюминиево-кремнистого и кремнистого типов, в нарушенных горной отработкой условиях – воды кремнистого и кислого сульфатно-металлоносного фтористого типов. В условиях замедленного водообмена и более сухого климата лесостепной ландшафтной зоны независимо от степени нарушенности геологической среды преимущественным распространением пользуются воды кремнистого геохимического типа.*

На диаграммах полей устойчивости минералов, построенных по методике Р.М. Гаррелса и Ч.Д. Крайста (1968), воды, за редким исключением, неравновесны с

эндогенными минералами и одновременно равновесны с вторичными минеральными образованиями. Основная часть точек состава вод месторождений Букука, Белуха и Антонова Гора попадают в область устойчивости каолинита и в меньшей степени – Са-, Mg-, Na-монтмориллонита и иллита (Рисунок 7).

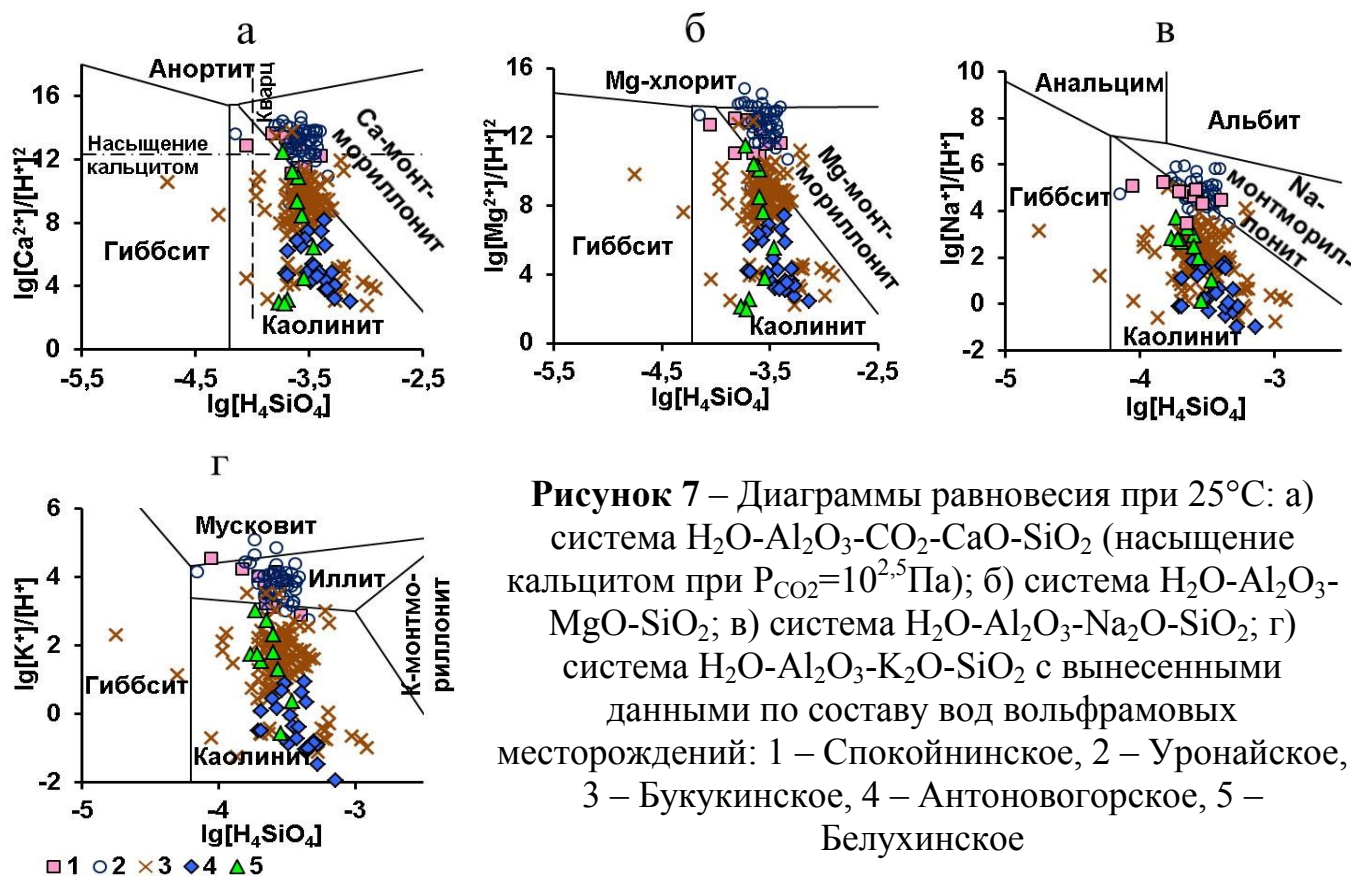


Рисунок 7 – Диаграммы равновесия при 25°C: а) система $H_2O-Al_2O_3-CO_2-CaO-SiO_2$ (насыщение кальцитом при $P_{CO_2}=10^{2,5}$ Па); б) система $H_2O-Al_2O_3-MgO-SiO_2$; в) система $H_2O-Al_2O_3-Na_2O-SiO_2$; г) система $H_2O-Al_2O_3-K_2O-SiO_2$ с вынесенными данными по составу вод вольфрамовых месторождений: 1 – Спокойнинское, 2 – Уронайское, 3 – Букукинское, 4 – Антоновогорское, 5 – Белухинское

Точки состава вод потоков рассеяния Спокойнинского и Уронайского месторождений, характеризующихся более высокими значениями щелочности, расположены преимущественно в полях устойчивости Са-, Mg-, Na-монтмориллонитов и иллита. Основным препятствием для насыщения исследованных вод относительно анортита является достижение ими равновесия с кальцитом (Шварцев, 1998) (Рисунок 7 а, 8 а). Вероятность формирования кальцита в сложившихся условиях наступает при возрастании величины рН более 7,5 и значениях минерализации выше 0,4 г/л. Согласно (Григорьев, 1967) в зоне окисления месторождений вторичные карбонаты встречаются в небольших количествах и представлены кальцитом, сидеритом, родохрозитом, церусситом, малахитом и азуритом, что согласуется с данными, представленными на диаграммах насыщения (Рисунок 8 а – е).

Анализ термодинамических равновесий для кислых и сильноокислых (рН – 2,7-3,8) дренажных вод месторождений показал возможность образования ими вторичных сульфатов – гипса, англезита (Рисунок 8 ж, з), мелантерита, алунита и других. Подтверждением этому служат результаты проведения рентгенофазового анализа двух образцов донных отложений по руслу ручья Калениха (Букука),

согласно которым в составе осадка зафиксированы гипс, ангидрит, флюорит, селлаит и другие минеральные образования. По данным (Григорьев, 1967) в зоне окисления вольфрамовых месторождений Кукульбейского рудного узла вторичные сульфатные минералы встречаются редко и в небольших количествах.

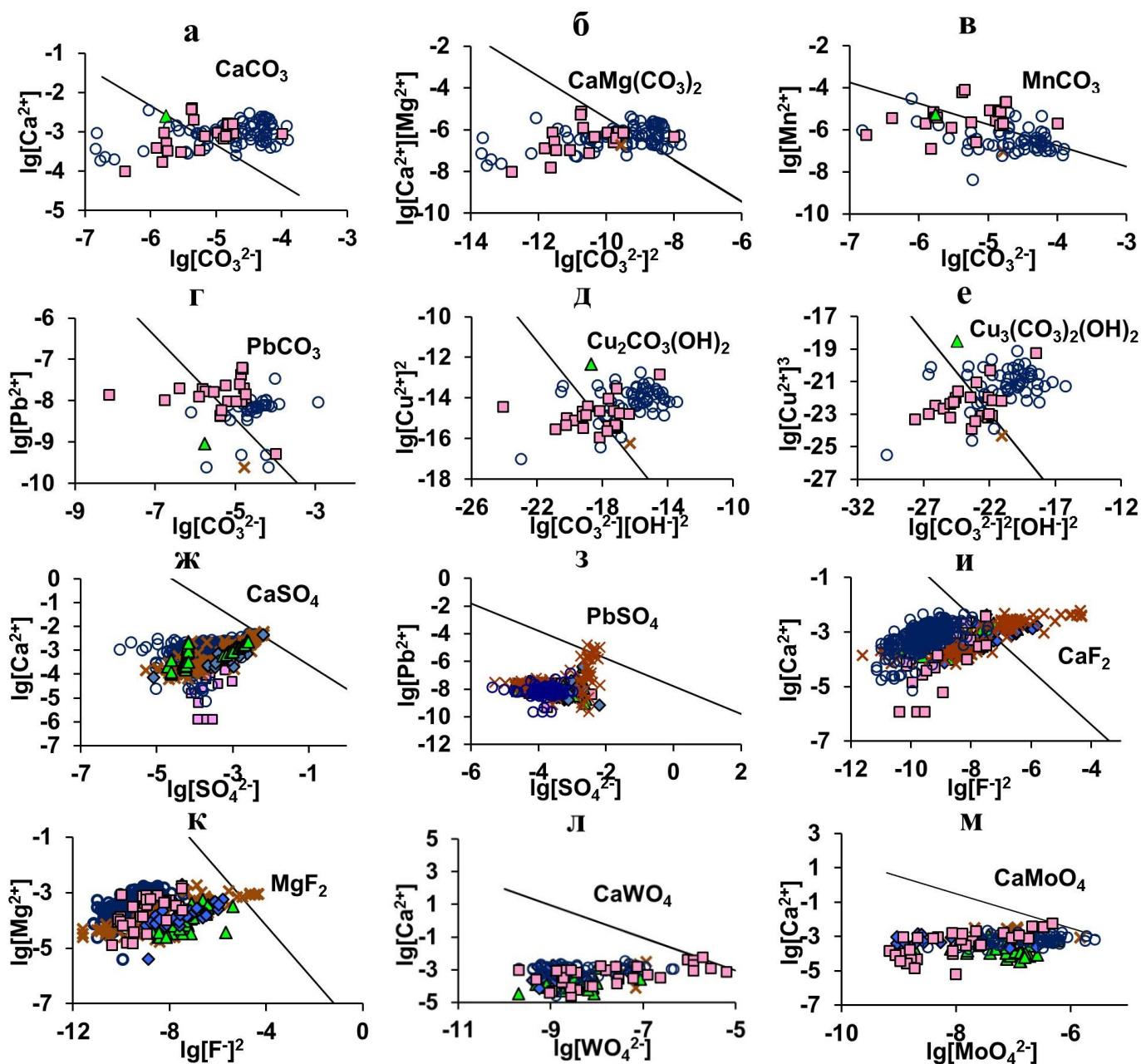


Рисунок 8 – Равновесия вод вольфрамовых месторождений с кальцитом (а), доломитом (б), родохрозитом (в), церусситом (г), малахитом (д), азурином (е), гипсом (ж), англезитом (з), флюоритом (и) селлаитом (к), шеелитом (л), повеллитом (м) при температуре 25°C и давлении 0,1МПа

Условные обозначения на Рисунке 7

Особенностью рассматриваемых вод является их равновесие с фторидами – флюоритом и селлаитом (Рисунок 8 и, к), что подтверждается находками этих минералов в составе гипергенных новообразований по результатам анализа донных отложений, отобранных нами и данными других исследователей (Григорьев, 1967).

Приведенные диаграммы (Рисунок 8 л, м) свидетельствуют о близком к насыщенному и насыщенном состоянии относительно шеелита и повеллита, свойственному водам, формирующимся в пределах лесостепных ландшафтов и характеризующимся максимальными концентрациями вольфрама и молибдена. Одновременно с этим воды далеки от насыщения по отношению к тунгститу, штольциту и вульфениту.

На основании исследований состава вторичного минерального комплекса, формируемого водами, в соответствии с классификацией, предложенной С.Л. Шварцевым (1989, 2005, 2007), было выделено три геохимических типа вод, получивших наибольшее распространение в пределах зоны гипергенеза месторождений – алюминиево-кремнистый, кремнистый и кислый сульфатно-металлоносный фтористый. Воды кремнистого геохимического типа разделены на три подтипа – кремнистый Ca-Mg-Na-K, кремнистый Ca-Mn-Cu-Pb и кремнистый Ca-Mg-F (Рисунок 9).

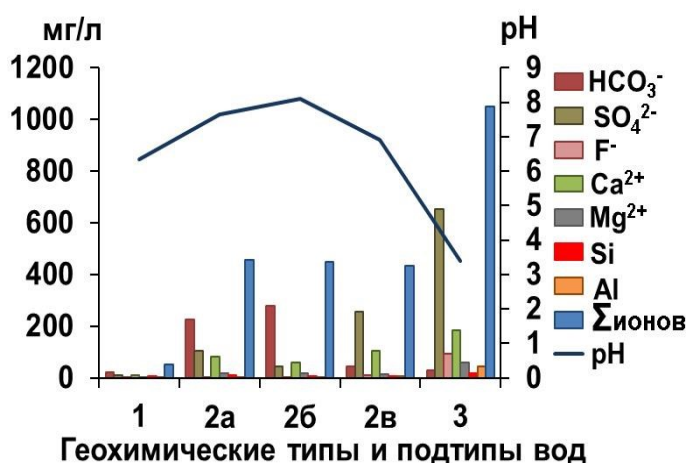


Рисунок 9 – Распределение средних значений параметров состава вод в зависимости от геохимического типа (подтипа): 1) алюминиево-кремнистый; 2) кремнистый: 2а – кремнистый Ca-Mg-Na-K; 2б – кремнистый кальциево-Mn-Cu-Pb; 2в – кремнистый кальциево-магниево-фтористый; 3 – кислый сульфатно-металлоносный фтористый

Водам алюминиево-кремнистого типа свойственно наименьшее время взаимодействия с вмещающей горной породой и соответственно величина их минерализации минимальна. Насыщение вод относительно каолинита не останавливает процесс взаимодействия в системе вода – горная порода и поступление компонентов в раствор, что способствует достижению равновесия вод с монтмориллонитами и гидрослюдами и формированию вод кремнистого Ca-Mg-Na-K подтипа (Рисунок 9). Дальнейший рост минерализации и щелочности растворов ведет к насыщению их относительно карбонатов и фторидов (Рисунок 8) и формированию вод кремнистого Ca-Mn-Cu-Pb и кремнистого Ca-Mg-F подтипов. Воды кремнистого типа получили в районах месторождений наибольшее распространение, причем, в пределах Кукульбейского рудного узла это преимущественно воды кремнистого Ca-Mg-Na-K и Ca-Mg-F, в пределах месторождений Агинского рудного района – кремнистого Ca-Mg-Na-K и Ca-Mn-Cu-Pb подтипов.

Рост содержаний сульфатов, основных катионов и металлов в техногенно-трансформированных водах месторождений Кукульбейского рудного узла продолжается до достижения ими равновесия с сульфатами и фторидами (Рисунок 8) и формирования вод кислого сульфатно-металлоносного фтористого геохимического типа. Эти воды отличаются от вод первых двух типов высокой кислотностью, максимальными значениями минерализации, концентрациями сульфатов, фтора, основных катионов и микроэлементов (Таблица 1, Рисунок 9).

Для определения ведущих факторов формирования вод и проверки гипотезы о первостепенной роли техногенного фактора в горнодобывающих районах был проведен факторный анализ (Боровиков, 1997), выполненный в программе «STATISTICA». Он показал, что на формирование состава вод месторождений воздействуют как внутренние, так и внешние факторы. Основным фактором, контролирующим физико-химические параметры вод, является геологический фактор, а именно, состав руд и вмещающих горных пород (Рисунок 10).



Рисунок 10 – Факторы формирования геохимических типов вод

При этом важную роль играет интенсивность водообмена, определяющая продолжительность взаимодействия воды с горной породой и имеющая в условиях зоны гипергенеза зональный характер. В горнодобывающих районах несомненна ведущая роль техногенного фактора, обуславливающего высокий уровень загрязнения вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Промышленная эксплуатация вольфрамовых месторождений послужила причиной значительной трансформации химического состава вод, формирующихся в их пределах. В районах Белухинского, Букуинского и Антоновгорского месторождений развиты преимущественно слабокислые и кислые SO_4 Ca высокоминерализованные воды с повышенными содержаниями тяжелых металлов. Для зоны гипергенеза Спокойнинского месторождения характерно распространение вод SO_4 - HCO_3 и HCO_3 Mg-Ca состава со слабощелочной реакцией и высокими содержаниями W, Mo, U, As. Формирование вод в естественных условиях Уронайского рудного узла подчиняется поясной зональности распределения, свойственной водам в пределах алюмосиликатных пород. Преимущественным распространением пользуются пресные околонейтральные и слабощелочные HCO_3 Mg-Ca воды с повышенными концентрациями молибдена, вольфрама, цинка, меди и свинца.

Определены группы элементов, накапливающиеся в водах: Cd, Cu, Zn, Co, Be, Al, U, Th, Cs – в кислых и слабокислых водах Букуки, Белухи и Антоновой Горы; W, U, As, Mn, Mo, Rb, Cs – в слабощелочных и щелочных водах Спокойнинского месторождения и Уронайского рудного узла. В районах месторождений выделено три геохимических типа вод – алюминиево-кремнистый, кремнистый и кислый сульфатно-металлоносный фтористый.

Формирование химического состава вод зоны гипергенеза изученных районов определяется разнообразием их геологического строения, степенью нарушенности прилегающих территорий и приуроченностью к разным ландшафтно-климатическим зонам. В районах месторождений, бывших в отработке, на первое место выходит антропогенный фактор. Широкое распространение геохимических барьеров преимущественно комплексного типа, способствующих выведению из раствора широкого круга компонентов, тем не менее, очищения вод до экологически безопасного уровня не обеспечивает. В связи с чем, в случае возобновления эксплуатации месторождений, рекомендуется проведение специальных мероприятий для очистки вод.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, входящие в перечень ВАК и международные базы данных WOS и Scopus

1. Замана, Л.В. Соединения азота в водах зоны техногенеза рудных месторождений Восточного Забайкалья / Л.В. Замана, В.А., В.А. Абрамова, Т.Е. Хвостова, **Л.П. Чечель** // Горный журнал. – 2020. – № 3. – С. 79–83.

2. **Chechel, L.P.** Formation of the chemical composition of mining areas waters on the example of tungsten deposits of Eastern Transbaikalia / L.P. Chechel // E3S Web Conf., 98 (2019) 01006.

3. **Чечель, Л.П.** Геохимические типы вод хвостохранилищ свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья / Л.П. Чечель, Л.В. Замана // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 4. – 17–25.
4. **Чечель, Л.П.** Особенности распределения и миграции компонентов в водах месторождений Дурулгуевского гранитоидного массива (Восточное Забайкалье) / Л.П. Чечель, Л.В. Замана // Успехи современного естествознания. – 2019. – № 3-2. – С. 236-243.
5. **Чечель, Л.П.** Редкие металлы в техногенно-трансформированных водах Жирекенского, Шахтаминского и Бугдаинского молибденовых месторождений (Восточное Забайкалье) / Л.П. Чечель // Международный научно-исследовательский журнал. – 2018. – №10 (76). – Часть 1. – С. 110-114.
6. **Чечель, Л.П.** Химический состав вод техногенных водоемов Восточного Забайкалья / Л.П. Чечель // Международный научно-исследовательский журнал. – 2018. – №11 (77). – С. 100-103.
7. **Чечель, Л.П.** Эколого-гидрогеохимические последствия отработки вольфрамовых и молибденовых месторождений Восточного Забайкалья / Л.П. Чечель // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 6. – С. 52–63.
8. Замана, Л.В. Гидрогеохимические особенности зоны техногенеза полиметаллических месторождений Юго-Восточного Забайкалья / Л.В. Замана, **Л.П. Чечель** // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 1-1. – С. 33-38.
9. Замана, Л.В. Геохимия дренажных вод горнорудных объектов вольфрамового месторождения Бом-Горхон (Забайкалье) / Л.В. Замана, **Л.П. Чечель** // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. - № 22. – С. 267-273.
10. **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.
11. **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.
12. **Чечель, Л.П.** Основные формы водной миграции металлов в зоне гипергенеза вольфрамовых месторождений Агинского рудного узла (Восточное Забайкалье) / Л.П. Чечель // Вестник Камчатской региональной организации Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле. – 2009. – № 2. – Вып. 14. – С. 231–236.
13. **Чечель, Л.П.** Гидрогеохимия Спокойнинского вольфрамитового месторождения (Юго-Восточное Забайкалье) / Л.П. Чечель // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2008. – № 4. – С. 38–42.