

УДК 550.42 (571.55)

ОСНОВНЫЕ ФОРМЫ ВОДНОЙ МИГРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА ВОЛЬФРАМОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АГИНСКОГО РУДНОГО УЗЛА (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

© 2009 Л.П. Чечель

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, 672014;
e-mail: lpchechel@mail.ru*

Изучены неорганические формы миграции рудных и петрогенных компонентов вод зоны гипергенеза вольфрамовых Спокойнинского и Уронайского месторождений, расположенных в Восточном Забайкалье. Для расчета миграционных форм использован программный комплекс HydroGeo 32. В числе основных миграционных форм выделены простые катионные, гидрокарбонатные, карбонатные формы и гидроксокомплексы. Миграция вольфрама и молибдена осуществляется в виде ионов WO_4^{2-} ; MoO_4^{2-} ; $HMoO_4^-$. Миграция металлов в комплексе с ионами SO_4^{2-} , F⁻ и Cl⁻ ограничена.

Ключевые слова: подземные воды миграция; вольфрамовые месторождения Забайкалье.

Изучение форм существования химических элементов в подземных водах разного состава позволяет правильно интерпретировать и прогнозировать процессы их переноса и распределения в гидрогеохимических полях рудных месторождений, что важно при исследовании потоков рассеяния месторождений и техногенного воздействия оруденения на гидросферу, при определении степени насыщения вод по отношению к тем или иным минералам и также при решении некоторых других вопросов. Основной вклад в изучение неорганических форм существования элементов в водах зоны гипергенеза рудных месторождений внесли Г.А. Голева (1977), С.Р. Крайнов (Крайнов и др., 2004), Б.А. Колотов и А.М. Эленбоген (1994), а также другие исследователи.

Определение форм миграции элементов в водах дренажного стока вольфрамовых месторождений Кукульбейского рудного узла, характеризующихся высоким содержанием в рудах сульфидов и положением в горно-таежной ландшафтной зоне, показало, что для основной массы рудных и сопутствующих компонентов характерно преобладание сульфатных, фторидных и простых катионных форм (Замана и др., 2003; Чечель и др., 2000). В связи с этим представляет интерес изучение миграционных свойств элементов, формирующих гидрогеохимические

поля грейзенового Спокойнинского и скарнового Уронайского месторождений Агинского рудного узла (Восточное Забайкалье), расположенных в лесостепной зоне (рис. 1).

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

В пределах изученных месторождений в разные годы было отобрано более 400 водных проб,



Рис. 1. Схема размещения Спокойнинского (1) и Уронайского (2) месторождений.

анализ которых проводился по общепринятым методикам (Лурье, 1984) и включал определение рН, Eh, основных макрокомпонентов, фтора, фосфора, окисляемости, кремния. Для определения концентраций металлов использованы атомно-абсорбционный и эмиссионно-спектральный методы с предварительным концентрированием (Баншиков и др., 1985; Загузин и др., 1980).

Грейзеновое вольфрамит-касситеритовое Спокойнинское месторождение разрабатывалось открытым способом, начиная с 40-х годов прошлого и вплоть до начала текущего столетий. Промышленная отработка скарнового шеелит-сульфидного Уронайского месторождения не велась. Замедленный водообмен и засушливый климат лесостепной ландшафтной зоны определяют режим испарительной концентрации, ведущий к накоплению в водах солей. В зоне гипергенеза месторождений развиты преимущественно околонеутральные и слабощелочные, пресные и с относительно повышенной минерализацией воды $\text{Cl-SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na-Mg-Ca}$ (Спокойнинское) и $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca}$ (Уронайское) состава (таблица). Величина минерализации вод изменяется в широких пределах и имеет четко выраженный поясно-зональный характер распределения. С ростом солёности подземных вод растёт и их рН (рис. 2). На рис. 2 показано, что на изменения величины рН вод влияют и другие факторы, в числе которых следует назвать ландшафтно-климатические особенности, а также состав руд и вмещающих пород территорий месторождений.

Слабощелочная и щелочная среда, повышенная общая минерализация вод препятствуют миграции металлов, в результате даже в техно-

Основные характеристики химического состава вод месторождений (мг/л).

Показатель	Спокойнинское месторождение		Уронайское месторождение
	в естественных условиях	техногенные воды	
рН	6.03-7.33	6.55-7.75	5.9-9.1
Eh, мВ	н.о.	13-197	н.о.
HCO_3^-	30.5-88.0	42.7-348.9	20.1-587.0
SO_4^{2-}	11.6-60.0	7.8-352.0	0.1-499.0
Cl	0.2-2.14	1.1-95.4	0.03-12.5
F	0.12-0.29	0.19-3.30	0.05-4.36
Минерализация	51.1-153.7	66.6-698.6	47.3-884.4
Al	н.о.	0.1-0.3	0.0001-0.014
Li	0.004-0.014	0.014-0.069	0.005-0.031
Fe	0.04-4.45	0.021-9.5	0.001-21.235
Mn	0.003-0.08	0.006-2.03	0.0001-8.220
Cu	0.001-0.0039	0.0007-0.004	0.0001-0.042
Zn	0.004-0.0458	0.0046-0.0207	0.0001-0.0435
Pb	0.0006-0.0059	0.0001-0.0064	0.0001-0.0316
Cd	н.о.	0.008-0.012	н.о.
W	0.0001-0.002	0.0001-0.300	0.0001-0.112
Mo	0.0001-0.0003	0.0001-0.054	0.0001-0.420

Примечание: н.о. — определение не проводилось.

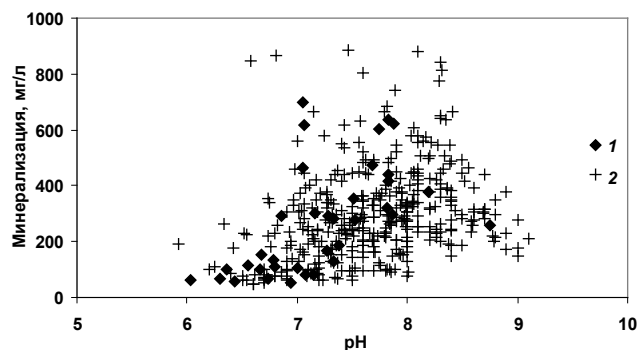


Рис. 2. Зависимость значений рН от минерализации вод зоны гипергенеза: 1 – Спокойнинского и 2 – Уронайского вольфрамовых месторождений.

генных водах Спокойнинского месторождения (карьер, отстойник обогатительной фабрики) их концентрации редко достигают миллиграммовых значений (таблица). В то же время по мере роста рН создается благоприятная гидрогеохимическая обстановка для миграции вольфрама и его элемента-спутника молибдена, содержания которых достигают аномальных значений (мг/л): W – 0.1-0.3; Mo – 0.05-0.4 (таблица), что на два-три порядка выше фоновых концентраций. Более детальная характеристика гидрогеохимических полей Спокойнинского и Уронайского месторождений приведена в ранее опубликованных работах (Чечель, 2008; Чечель и др., 2003).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для расчета форм миграции использована программа равновесного физико-химического моделирования геохимических процессов в системе «вода-порода» HydroGeo 32 (Букаты,

2002). В расчетную выборку вошли 9 водных проб, отобранных в районе Спокойнинского и 12 – в районе Уронайского месторождений. Это поверхностные и подземные воды в естественных и нарушенных горными работами условиях.

Для большинства природных ландшафтов характерно преобладание в водах анионов HCO_3^- ; SO_4^{2-} и Cl^- , которые являются основными лигандами, участвующими в образовании комплексных ионов. Помимо названных в слабощелочных и щелочных средах большое значение приобретают ионы CO_3^{2-} и OH^- . Кроме того, в число основных лигандов при расчетах был включен фтор-ион, известный как один из групповых поисковых признаков на редкометальное оруденение.

Ввиду отсутствия в базе данных термодинамической модели HydroGeo 32 некоторых форм миграции молибдена и вольфрама, их расчет производился вручную. При этом не учитывались гидроксокомплексы и катионные формы, так как их существование возможно только в сильноокислых ($\text{pH} < 3$) водах (Голева, 1977; Иванова, 1972; Мохосоев, Шевцова, 1977). В расчете учитывались следующие формы нахождения вольфрама и молибдена: WO_4^{2-} , HWO_4^- , H_2WO_4^0 , MoO_4^{2-} , HMoO_4^- и H_2MoO_4^0 . Константы неустойчивости соответствующих комплексов рассчитывались на основании термодинамических данных, приведенных в (Наумов и др., 1971). Используя уравнения баланса концентраций для данных форм миграции молибдена и вольфрама:

$$\begin{aligned} \Sigma\text{Mo} &= [\text{MoO}_4^{2-}] + [\text{HMoO}_4^-] + \\ &+ [\text{H}_2\text{MoO}_4^0]; \\ \Sigma\text{W} &= [\text{WO}_4^{2-}] + [\text{HWO}_4^-] + \\ &+ [\text{H}_2\text{WO}_4^0], \end{aligned}$$

мы получали процентное соотношение комплексов вольфрама и молибдена, присутствующих в воде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В числе основных факторов, контролирующих водную миграцию компонентов, выделяют следующие свойства гидрогеохимических полей рудных месторождений: окислительно-восстановительный потенциал, определяющий валентное состояние компонентов вод; кислотно-щелочные условия, формирующиеся в зависимости от состава руд и вмещающих пород; а также вид лигандов, обуславливающих сам процесс комплексообразования (Колотов Б.А., Эленбоген А.М., 1974; Колотов, 1992; Шварцев, 1998).

Изученные воды зоны гипергенеза Спокойнинского и Уронайского месторождений относятся, в основном, к окислительному типу геохимических обстановок, характеризующихся значениями $E_h > 100$ мВ (Крайнов и др., 2004;

Перельман, 1961), присутствием свободного кислорода и миграцией ряда элементов в высшей степени своей валентности. Величина E_h , измеренная нами для техногенных вод Спокойнинского месторождения, изменяется в основном в пределах 131-197 мВ. И только в одной точке (выход грунтовых вод в песках шламохранилища обогатительной фабрики) было зафиксировано значение 13 мВ (таблица), что позволяет говорить о существовании здесь двух типов геохимических обстановок – окислительной и переходной окислительно-восстановительной. Последняя характеризуется неустойчивым геохимическим режимом и возможностью миграции элементов с переменной валентностью в разных ее формах. Из числа изученных к таковым относятся железо, марганец, медь, молибден и вольфрам. Для расчетов на данном этапе были выбраны наиболее распространенные формы названных элементов – Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Mn^{2+} ; Cu^{2+} ; Mo^{6+} ; W^{6+} .

Гидрогеохимические условия, сложившиеся в пределах полей месторождений, определили основные формы существования элементов – простые катионные, гидрокарбонатные, карбонатные и гидроксокомплексы (рис. 3). Простые катионные формы наиболее характерны для миграции железа(II) (65.7-96.9 %) в слабощелочных, околонеутральных и слабощелочных водах, а также марганца (73.6-87.9 %), цинка (64.9-89.9%), лития (69.6-94.7 %) и кадмия (31.9-78.0 %) в слабокислых и околонеутральных средах.

Преимущественный гидрокарбонатный состав вод зоны гипергенеза месторождений определяет распространение гидрокарбонатных комплексов с металлами. Наиболее высокая доля миграции в виде таких комплексов отмечена для свинца – PbHCO_3^+ (50.4%), $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2^0$ (22.1 %) и меди – CuHCO_3^+ (15.2-28.6 %) в слабощелочных водах (рис. 3). Доля гидрокарбонатных комплексов для других металлов, за редким исключением, не превышает 10 %. По мере роста pH вод увеличивается миграция в виде карбонатных комплексов, которые в щелочных водах становятся основными формами переноса марганца – MnCO_3^0 (63.7-97.3 %); железа (II) – FeCO_3^0 (86.1%); меди – $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (76.9 %); цинка – ZnCO_3^0 (52.8-77.0 %), $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (1.0-25.2 %); свинца – PbCO_3^0 (59.9 %); кадмия – $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (87.4 %); лития – LiCO_3^0 (79.8-84.0 %).

В комплексе с гидроксид-ионом осуществляется перенос значительной доли свинца – PbOH^+ (32.3-81.7%) в околонеутральных и слабощелочных водах; цинка – ZnOH^+ (7.5-37.1 %) в слабощелочных и щелочных средах; а также алюминия – $\text{Al}(\text{OH})_6\text{SiO}^-$ (20.7-63.1 %), $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$ (1.0-98.7%) и железа (III) – $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ (9.3-80.9 %), $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (0.1-71.6 %), $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (0.1-90.7 %) в широком диапазоне pH (рис. 3).

ЧЕЧЕЛЬ

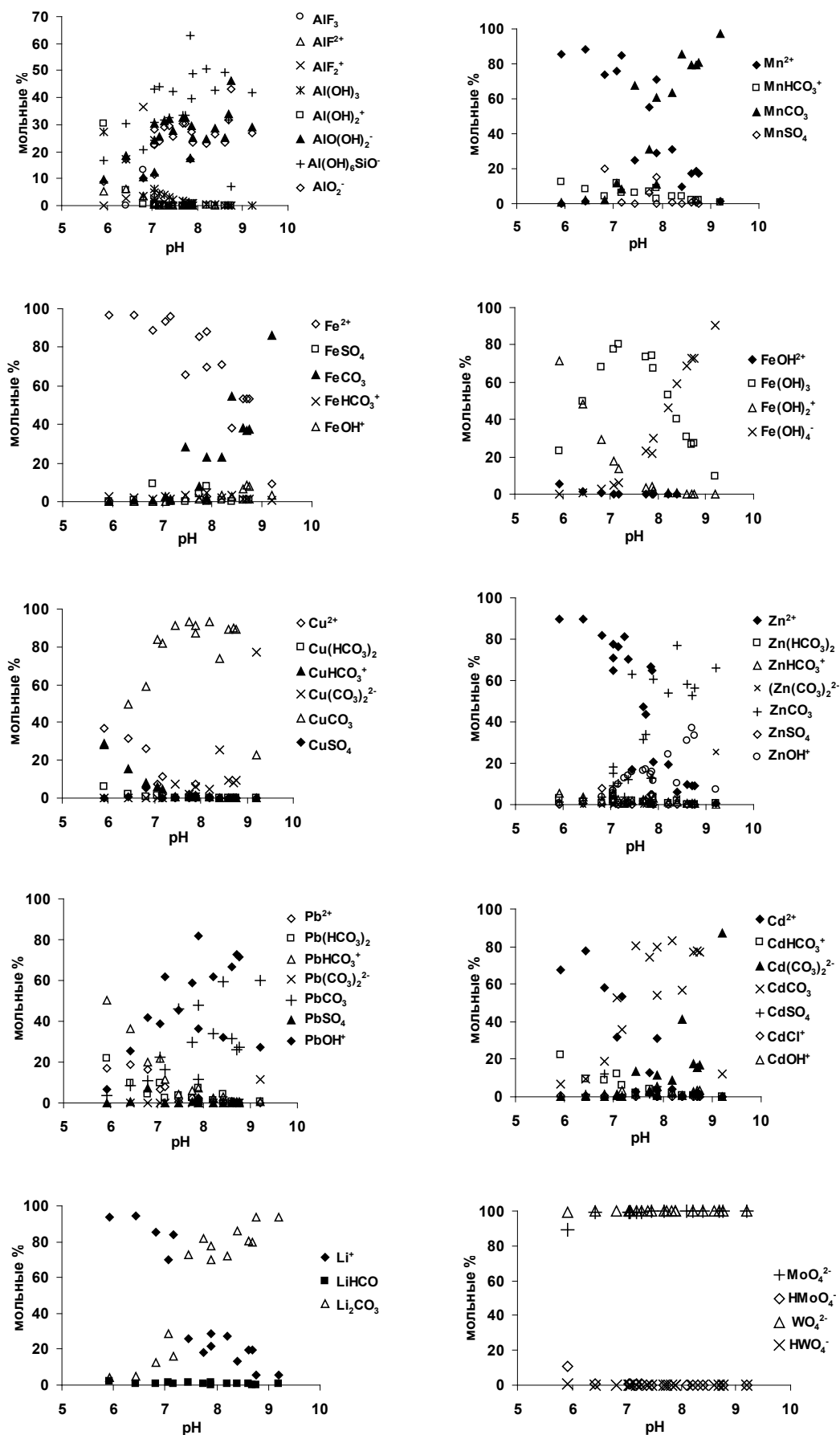


Рис. 3. Зависимость форм миграции металлов от величины рН.

Преимущественно невысокие концентрации в водах месторождений ионов SO_4^{2-} и F^- определяют незначительную долю миграции металлов в виде соответствующих комплексов. Расчет, произведенный для вод с максимальными концентрациями этих лигандов (юго-восточная часть Уронайского месторождения), показал, что в этих условиях сульфатные и фторидные комплексы начинают оказывать заметное влияние на миграцию элементов. Так, доля миграции в виде сульфатного комплекса превысила 10 % для марганца, никеля и кадмия. Увеличение доли фторидных комплексов, даже при максимальных концентрациях фтор-иона в водах, свойственно только алюминию, при этом доля алюмофторидных комплексов увеличивается до 36.3 % (рис. 3).

Концентрация иона Cl^- в гидрогеохимических полях изученных вольфрамовых месторождений (таблица) недостаточно высока для того, чтобы оказывать заметное влияние на миграцию элементов. Расчет для максимальной концентрации в водах хлор-иона показал, что этот лиганд оказывает воздействие на состояние только одного металла – кадмия, доля миграции которого в виде хлоридного комплекса при этом возрастает до 2.0 %.

Основной формой миграции вольфрама в любых щелочно-кислотных условиях вод районов месторождений является ион WO_4^{2-} (99.7-99.9 %) (рис. 3). Преобладающая форма нахождения молибдена в околонейтральных, слабощелочных и щелочных водах изученных месторождений – MoO_4^{2-} (99.7 %). В слабокислой среде ($\text{pH} < 6$ – Уронайское месторождение) сосуществуют два комплекса MoO_4^{2-} (89.2-99.6 %) и HMoO_4^- (до 10.8 %).

ВЫВОДЫ

Расчет основных неорганических форм миграции рудных и петрогенных элементов, формирующих гидрогеохимические поля грейзенового Спокойнинского и скарнового Уронайского месторождений, позволяет сделать следующие выводы:

- в слабокислых водах районов месторождений преобладают в основном простые катионные формы миграции, которые с ростом значений pH сменяются гидрокарбонатными, карбонатными и гидроксокомплексами;

- гидрогеохимические поля вольфрамовых месторождений выделяются на общем фоне аномальными концентрациями вольфрама и молибдена, миграция которых осуществляется в виде анионов вольфрамовой и молибденовой кислот;

- основным фактором, контролирующим

миграционные свойства элементов, являются щелочно-кислотные условия среды миграции.

Список литературы

- Банщикова 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*. 1985. Т. 2. С. 114-117.
- Букаты М.Б.* Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // *Известия ТПУ*. 2002. Т. 305. Вып. 8. С. 348–365.
- Голева Г.А.* Гидрогеохимия рудных элементов. М.: Недра, 1977. 215 с.
- 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.
- Замана Л.В., Чечель Л.П., Усманов М.Т.* Рудные элементы в гидрогеохимических ореолах некоторых типов месторождений Забайкалья // *Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири: Материалы научной конференции, посвященной 100-летию профессора Томского политехнического университета П.А. Удодова*. Томск: Изд-во ТПУ, 2003. С. 156-159.
- Иванова Г.Ф.* Геохимические условия образования вольфрамитовых месторождений. М.: Наука, 1972. 149 с.
- Колотов Б.А.* Гидрогеохимия рудных месторождений. М.: Недра, 1992. 192 с.
- Колотов Б.А., Эленбоген А.М.* О специфике форм миграции микрокомпонентов в подземных водах // *ДАН СССР*. 1974. Т. 216. № 1. С. 187-190.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеиц В.М.* Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / Отв. ред. академик Н.П. Лавров. М.: Наука, 2004. 677 с.
- Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
- Мохосоев М.В., Шевцова Н.А.* Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ: Институт естественных наук БФ СО АН СССР, 1977. 168 с.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
- Перельман А.И.* Геохимия ландшафта. М.: Гос. изд-во геогр. лит.-ры. 1961. – 496 с.
- Чечель Л.П.* Гидрогеохимия Спокойнинского вольфрамитового месторождения (юго-

ЧЕЧЕЛЬ

восточное Забайкалье) // Вестник ИргТУ. 2008. № 4. С. 38-42.

Чечель Л.П., Замана Л.В., Баландис В.А. Особенности формирования макро- и микрокомпонентного состава природных вод Урунайского рудного узла (Восточное Забайкалье) // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам востока России. Иркутск: Издательство ИргТУ, 2003. С. 36-38.

Чечель Л.П., Замана Л.В., Усманов М.Т. Тяжелые

металлы и формы их миграции в дренажных водах вольфрамовых и молибденовых месторождений Восточного Забайкалья // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия: Материалы международной научной конференции. Томск: Изд-во НТЛ, 2000. С. 271-274.

Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд., исправл. и доп. М.: Недра, 1998. 336 с.

BASIC FORMS OF METAL WATER MIGRATION IN THE HYPERGENESIS ZONE OF THE TUNGSTEN DEPOSITS WITHIN THE AGYNSKY ORE CLUSTER (EASTERN TRANSBAIKALIA)

L.P. Chechel

The Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Chita, 672014

The author studied the inorganic forms of metal water migration in the hypergenesis zone of Spokoininskoye and Uronaiskoye deposits located in Eastern Transbaikalia. A HydroGeo 32 software system was used for estimation of the forms of migration. The basic forms of migration are represented by simple cationic, hydrocarbonate, carbonate forms and hydroxides. The tungsten and molybdenum migrate as the ions of WO_4^{2-} ; MoO_4^{2-} ; $HMoO_4^-$. Migration of metals as a whole with ions of SO_4^{2-} , F^- and Cl^- is limited.

Keywords: underground water migration; Transbaikalia tungsten deposits.