

УДК 550.42 (571.55)

## Геохимия дренажных вод горнорудных объектов вольфрамового месторождения Бом-Горхон (Забайкалье)

Л. В. ЗАМАНА, Л. П. ЧЕЧЕЛЬ

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения РАН,  
ул. Недорезова, 16а, Чита 672014 (Россия)**E-mail: l.v.zamana@mail.ru*

(Поступила 27.12.13; после доработки 17.03.14)

### Аннотация

Изложены результаты определения широкого круга макро- и микрокомпонентов дренажных вод горнопромышленных объектов (карьер, штольни, хвостохранилище) действующего вольфрамового рудника Бом-Горхон (Забайкалье). Установлен сильноокислый характер вод хвостохранилища, аномально высокий уровень концентраций алюминия, фтора, халькофильных, редкоземельных и других элементов. Приведены данные по формам алюминия и фтора. В нормализованных по сланцу профилях РЗЭ наиболее кислые воды хвостохранилища отличаются максимумом по церию.

**Ключевые слова:** кислые воды, химический состав, металлы, фтор, алюмофторидные комплексы, редкоземельные элементы

### ВВЕДЕНИЕ

До середины прошлого столетия Забайкалье было одним из основных регионов добычи вольфрама в Советском Союзе. В Кукульбейском рудном районе (Восточное Забайкалье) одновременно разрабатывалось несколько вольфрамовых месторождений, эксплуатация которых прекращена еще в начале 1960-х годов. Вместе с тем, как показывают гидрогеохимические исследования, горнопромышленные объекты (штольни, отвалы, хвостохранилища и др.) этих месторождений до сих пор остаются источниками выноса в речную сеть токсичных компонентов и, как следствие, их повышенных концентраций в воде. В этом плане интересны исследования физико-химических характеристик дренажного стока рудных объектов действующего вольфрамового рудника Бом-Горхон, особенно в связи с положением его на периферии Байкальской природной территории.

Цель исследований – на основе современных химико-аналитических возможностей, в

том числе с использованием масс-спектрометрического метода, получить данные по широкому кругу химических элементов в дренажных водах, особенно по неизученным ранее редким и редкоземельным элементам, выявить особенности их миграции в этих водах в зависимости от физико-химических характеристик водной среды.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Разрабатываемое рудником Бом-Горхон одноименное кварц-гюбнерит-сульфидное месторождение расположено в хребте Цаган-Хуртей вблизи границы Забайкальского края и Республики Бурятия, на водоразделе рек Бом-Горхон, Мышетая и Зун-Тигня – правобережных притоков р. Хилок. Район его локализации в ландшафтном отношении входит в горно-таежную зону. Рельеф местности среднегорный расчлененный, отметки водоразделов 1200–1300 м, глубина эрозионного вреза 200–300 м. В геологическом строении место-

ТАБЛИЦА 1

Места отбора водных проб

Пробы	Водный объект	Координаты	
		с. ш.	в. д.
БГ-13-1	Озеро в карьере	51°18'47.9"	109°20'17.9"
БГ-13-2	Водоотвод штольни № 4	51°18'48.8"	109°20'09.0"
БГ-13-3	Пруд-отстойник хвостохранилища	51°18'15.9"	109°21'02.7"
БГ-13-4	Дренажный сток штольни № 7	51°18'49.8"	109°21'47.3"
БГ-13-5	Ручей в хвостохранилище	51°18'10.5"	109°20'48.8"
БГ-13-6	Выход под дамбой хвостохранилища	51°17'51.6"	109°20'47.8"

рождения участвуют биотитовые и биотит-амфиболовые кристаллические сланцы протерозойского возраста, раннепалеозойские гранитоиды и раннемезозойские гранитоиды рудного Бом-Горхонского массива, сложенного биотит-роговообманковыми гранодиоритами, кварцевыми диоритами, биотитовыми и лейкократовыми гранитами. Рудные тела жильного типа, в их составе из жильных минералов преобладают микроклин  $KAlSi_3O_8$ , кварц  $SiO_2$ , мусковит  $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ , флюорит  $CaF_2$ , а из рудных – пирит  $FeS_2$ , гюбнерит  $MnWO_4$ , молибденит  $MoS$ , сфалерит  $ZnS$  и др. Помимо основного рудного компонента вольфрама имеются попутные металлы висмут и олово [1].

Месторождение эксплуатируется с 1986 г., сначала открытым, затем подземным (штольневый) способом. В настоящее время функционирует штольня № 7 на горизонте 1100 м. Руда перерабатывается на местной обогатительной фабрике гравитационным методом, отходы переработки складываются в хвостохранилище по днищу долины в истоках р. Зун-Тигни. Образовавшийся горнопромышленный ландшафт типичен для разработки полезных ископаемых и включает карьер, приустьевые площадки штолен, отвалы вскрышных и вмещающих пород, хвостохранилище с прудом-отстойником, транспортные коммуникации и др. Такие ландшафты характеризуются высокими концентрациями тяжелых металлов в пыли, техногенных наносах, растениях, дренажных водах.

В июле 2013 г. нами опробованы воды карьера, дренажного стока штолен № 4 и 7, пруда-отстойника и ручья в хвостохранилище, а

также выхода фильтрационных вод под замыкающей дамбой хвостохранилища (табл. 1).

На точках отбора водных проб измерялись значения pH,  $E_h$  и электрической проводимости. Макро- и микроэлементный состав проб (табл. 2) исследовали в лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии ИПРЭК СО РАН (Чита). Щелочноземельные элементы и металлы определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре SOLAAR 6M (Германия) в аргон-ацетиленовом пламени или с электротермической атомизацией в зависимости от их содержания, Na и K – в эмиссионном режиме на том же спектрофотометре. Углекислотные компоненты измерены титриметрическим методом. Фтор и хлор находили потенциометрически с ионоселективными электродами. Для определения фтора в связи с возможным преобладанием комплексных форм использовался также фотометрический метод с реагентами цирконилом и ализарином. Сульфат-ион находили турбидиметрическим методом после осаждения с  $BaCl_2$ , фосфор – фотометрическим, в виде “молибденовой сини”. Формы азота также определяли фотометрическим методом с реактивами Несслера ( $NO_3^-$ ), Грисса ( $NH_4^+$ ) или натрием салицилово-кислым ( $NO_2^-$ ). Анализы водных проб выполнены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) в аналитическом центре Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН (Иркутск). Нормализация содержаний РЗЭ дана нами по австралийскому постаршейскому сланцу (PAAS) по значениям, приведенным в [2]. Формы нахождения элементов рассчитаны с помощью программы HydroGeo [3], основанной на константах реакций.

ТАБЛИЦА 2

Физико-химические характеристики вод горнорудных объектов месторождения Бом-Горхон по результатам определений ИПРЭК СО РАН

Пара- метры	Пробы					
	БГ-13-1	БГ-13-2	БГ-13-3	БГ-13-4	БГ-13-5	БГ-13-6
pH	5.30	5.80	3.16	6.18	4.70	3.04
$E_h$ , мВ	289	299	461	335	451	512
ЭП*	0.13	0.34	1.44	0.70	0.68	3.84
<i>Содержание, мг/л</i>						
CO <sub>2</sub>	23.8	17.6	414	49.2	160	1513
ПО**	3.2	5.01	0.86	1.7	3.9	0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.05	6.1	0	12.2	3.66	0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	44.6	202.5	775.6	375	288.3	2100
Cl <sup>-</sup>	1.3	2	2.2	2.5	1.4	2.8
F <sup>-</sup>	0.2	2.39	47.7	13.8	26.2	262
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	–	–	0.89	18.6	–	–
Ca <sup>2+</sup>	17.8	61.9	138.6	121.8	85.6	820.7
Mg <sup>2+</sup>	2.46	12.6	19.6	13.5	19.9	11.4
Na <sup>+</sup>	1.6	7.5	3.6	6.6	6.7	13.1
K <sup>+</sup>	3.13	2.09	0.97	2.00	2.33	3.59
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.07	0.14	0.2	0.52	–	0.14
Σ	74.1	297	988	547	434	3213
Si	3	6.9	10.9	7.4	8.8	12.7
Sr	0.018	0.035	0.039	0.059	0.091	0.266
P <sub>общ</sub>	0.065	0.067	0.05	0.06	0.055	0.045
<i>Содержание, мкг/л</i>						
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	10	70	<10	67	14	12
Mn	61.7	43.4	285.3	860	733.8	11 791
Fe	32.5	164	1886	873	366	427
Zn	231	404	7323	5243	10 998	69 915
Cu	74.9	46.7	24.8	2059	23.1	49.4
Pb	0.19	0.29	4.22	<0.18	0.4	0.39
Cd	3.26	3.62	7.8	74.3	7.4	2.75
Ni	4.7	3.66	9.8	4.93	13.9	87.8
Co	1.03	2.58	39.4	11.5	23.4	67.2
Al	314	238	263 533	5837	21 081	139 218
Ag	3.43	4.2	1.64	<0.1	<0.1	0.54
As	<0.52	<0.52	11.9	<0.52	<0.52	<0.52
Cr	1.49	0.85	1.47	0.85	0.85	2.88

Примечание. Прочерк – не обнаружено (ниже предела обнаружения).

\* ЭП – электрическая проводимость, мС/см.

\*\* ПО – перманганатная окисляемость, мг О/л.

ТАБЛИЦА 3

Содержание элементов по результатам анализа методом ICP-MS, мкг/л

Элементы	Водные пробы					
	БГ-13-1	БГ-13-2	БГ-13-3	БГ-13-4	БГ-13-5	БГ-13-6
Li	18	24	174	83	135	1062
Be	3.77	3.73	18	21	17	80
B	2.93	5.2	5.3	6.9	4.70	10.4
Sc	0.026	0.041	5.4	0.49	0.92	40
Ti	0.61	3.37	14.2	1.79	174	58
V	0.061	0.24	1.76	0.089	4.82	3.12
Ga	0.020	0.050	0.46	0.15	1.12	3.13
Ge	0.017	0.016	0.081	0.034	0.074	0.30
Se	0.16	1.09	0.067	2.07	0.27	0.50
Br	1.51	8.6	6.9	7.2	8.3	11.4
Rb	5.5	2.07	11.4	12.6	11.2	55
Y	0.079	1.06	40	2.97	10.9	324
Zr	0.11	0.16	1.40	0.30	1.72	3.36
Nb	0.0006	0.016	0.058	0.013	0.27	0.24
Mo	0.15	0.46	0.32	3.66	0.74	1.30
Sn	0.0041	0.080	0.044	0.11	0.14	0.10
Sb	0.021	0.059	0.032	0.22	0.095	0.036
Cs	0.044	0.21	0.95	3.67	0.88	1.75
Ba	27	44	16	26	61	13.4
La	0.19	2.36	108	20	23	771
Ce	0.41	2.67	250	25	24	1855
Pr	0.032	0.34	19	1.83	2.51	142
Nd	0.13	1.25	65	5.7	8.2	492
Sm	0.021	0.21	10.8	0.74	1.35	86
Eu	0.0045	0.042	2.00	0.14	0.27	16
Gd	0.021	0.20	8.9	0.69	1.45	82
Tb	0.0018	0.026	1.49	0.086	0.25	11.4
Dy	0.012	0.15	7.4	0.45	1.57	59
Ho	0.0022	0.030	1.37	0.079	0.31	10.8
Er	0.0048	0.095	3.67	0.19	0.82	29
Tm	0.0007	0.013	0.51	0.024	0.11	4.00
Yb	0.0051	0.085	3.33	0.14	0.63	26
Lu	0.0007	0.015	0.45	0.019	0.095	3.69
Hf	0.0017	0.0056	0.13	0.012	0.074	0.91
Ta	0.0003	0.0006	0.029	0.0032	0.0084	0.22
W	0.16	11.4	0.82	7.3	7.9	4.09
Re	0.0004	0.0022	0.0050	0.013	0.0016	0.020
Bi	0.027	7.7	0.60	3.89	31	9.8
Th	0.025	0.52	112	2.88	4.97	943
U	0.28	1.06	32	53	22	321

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты химико-аналитического определения водных проб приведены в табл. 2 и 3.

Вода карьерного озера (проба БК-13-1) слабокислая сульфатная кальциевая, минерализация ее составляет менее 100 мг/л ввиду положения карьера на водоразделе и высокой доли дождевого питания. Несмотря на выработку рудных жил, в анионном составе преобладают сульфаты. Это связано с окислением сульфидов вмещающих пород, которые обогащены рудными компонентами в окложильных зонах при рудообразовании. На безрудных площадях фоновые воды в этой ландшафтной зоне имеют гидрокарбонатный состав. Влияние оруденения проявляется также в повышенных и аномальных концентрациях микроэлементов (Mn, Zn, Cu, Cd, Ag, Be).

Дренажные воды штолен (пробы БК-13-2 и БК-13-4) слабокислые, сульфатного кальциевого и магниево-кальциевого состава, пресные. Концентрации металлов в штольневых водах существенно выше, чем в воде карьерного озера, и по ряду элементов достигают миллиграммовых значений (Zn, Cu, Al). Повышены также концентрации Mn, Fe, Co, Ag (см. табл. 2), редких, редкоземельных и радиоактивных элементов (см. табл. 3). Более минерализованы воды штольни № 7, дренирующей более глубокие горизонты месторождения. Для них также свойственны и более высокие концентрации микроэлементов, достигающие по Mo, Cu и Cd максимальных значений.

Воды ручья в хвостохранилище (проба БК-13-5) кислые, сульфатные магниево-кальциевые, пресные. В их микрокомпонентном составе отмечаются высокие концентрации Al, Zn, Fe, Mn, Li, Be, W, Sn, Bi и Ti, причем для последних трех компонентов они максимальные.

Воды пруда-отстойника и дренажа хвостохранилища (пробы БК-13-3 и БК-13-6) отличаются сильнокислой реакцией, сульфатным и фторидно-сульфатным кальциевым составом с минерализацией до 3.2 г/л (выход под дамбой хвостохранилища). Им присущи максимальные для исследованных вод концентрации макро- ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ) и микрокомпонентов (Sr, Mn, Fe, Zn, Pb, Ni, Co, Al, As, Cr, Li, Be и др.). Эти воды наиболее полно соответствуют типу кислых сульфатных

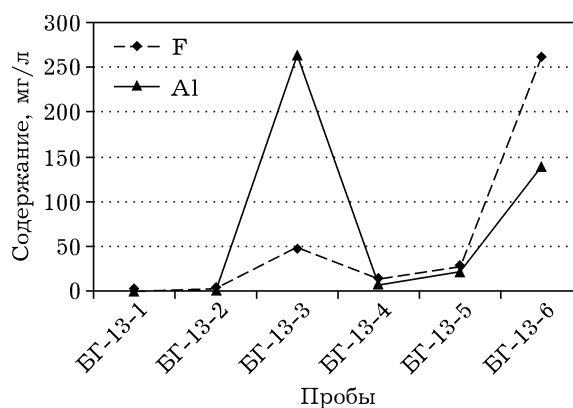


Рис. 1. Распределение концентраций фтора и алюминия по точкам отбора проб.

металлоносных вод, формирующихся в зоне техногенеза и на других сульфидсодержащих вольфрамовых месторождениях Восточного Забайкалья [4].

Общая минерализация воды растет с увеличением кислотности, главным образом вследствие сернокислотного разложения вмещающих пород. При этом возрастают содержания не только основных катионов, но алюминия и редкоземельных элементов (см. табл. 3), которые обычно концентрируются в плагиоклазах. На рассматриваемом месторождении концентратором РЗЭ может быть также флюорит – источник аномально высоких концентраций фтора, которые существенно превышают равновесные с флюоритом из-за образования алюмофторидных комплексов. Как показывают расчеты по другим вольфрамовым месторождениям [5, 6], в кислых водах фтор обычно присутствует в виде комплекса  $\text{AlF}_2^+$ . Доминирующая форма нахождения фтора зависит от эквивалентных соотношений концентраций F и Al. В пробе БК-13-3 из-за очевидного преобладания алюминия (рис. 1) она представлена преимущественно комплексом  $\text{AlF}^{2+}$ , а в пробе БК-13-6, где концентрация фтора заметно выше концентрации алюминия, доминирует форма  $\text{AlF}_3$  (табл. 4). Произведение валовых содержаний фтора и кальция для пробы БК-13-6 в  $1.3 \cdot 10^5$  раз превышает произведение растворимости (ПР) флюорита. Это опровергает представление о контроле содержания фтора в водах ПР флюорита [7, 8], кальциевый барьер в кислой среде не оказывает ограничивающего действия на концентрации фтора, что от-

ТАБЛИЦА 4

Алюмофторидные комплексы в формах алюминия в образцах водных проб, моль-%

Формы	БГ-13-1	БГ-13-2	БГ-13-3	БГ-13-4	БГ-13-5	БГ-13-6
$Al^{3+}$	3.13	–	60.13	–	0.024	–
$AlF^{2+}$	82.38	5.31	25.65	2.32	30.79	1.68
$AlF_2^+$	3.00	66.51	0.024	52.92	64.38	41.93
$AlF_3$	–	27.84	–	43.64	4.78	53.60
$AlF_4^-$	–	0.30	–	1.03	–	2.78
$AlSO_4^+$	0.29	–	11.31	–	–	–
$Al(SO_4)_2^-$	–	–	2.86	–	–	–
$Al_2(CO_3)_3$	3.41	–	–	0.015	–	–
$Al(OH)_3$	1.35	–	–	0.014	–	–
$Al(OH)_2^+$	6.09	–	–	–	–	–

Примечание. Прочерк – отсутствуют.

мечалось нами и ранее [9]. На этом основании дренажные воды редкометалльных фторсодержащих месторождений можно выделить в отдельный тип техногенных гидрогеохимических аномалий [10].

Иным образом кислая среда влияет на миграцию в водах вольфрама. Хотя концентрации его в водах (за исключением двух проб с наименьшими значениями) типичны для гидрогеохимических ореолов вольфрамовых месторождений, они существенно меньше по

сравнению с содержанием большинства металлов. Низкий уровень концентраций W в дренажных водах обусловлен мобилизацией его вторичными минералами группы тунгстита ( $WO_3 \cdot nH_2O$ ), которые плохо растворяются в кислой среде [7].

Особый интерес представляют полученные данные по редкоземельным элементам. Лантаноиды относятся к группе элементов-гидролизатов, поэтому в кислых водах их концентрации на несколько порядков выше, нежели в щелочных. Полученные нами данные соответствуют этим представлениям (см. табл. 3). В то же время нормализованные профили РЗЭ (рис. 2) по водам штольни № 7 и выхода под дамбой (пробы БГ-13-4 и БГ-13-6), которые различаются по величине pH и содержанию редких земель (на два порядка), демонстрируют уменьшение концентраций лантаноидов, от легких к тяжелым. Иное распределение установлено для одного из рудных районов Испании, где наибольшие концентрации отмечены для РЗЭ средней группы (Sm–Ho) [11]. Эта же картина наблюдается и в кислом карьерном озере в штате Монтана (США) [12] и типична для кислых рудничных вод. Аналогичное фракционирование отмечалось также для шахтных вод бассейна р. Рудной (Приморье) [13].

В наших исследованиях похожий профиль получен только для менее кислого ручья (pH 4.70). Сток его преимущественно обеспечивается притоком из бокового, слабонару-

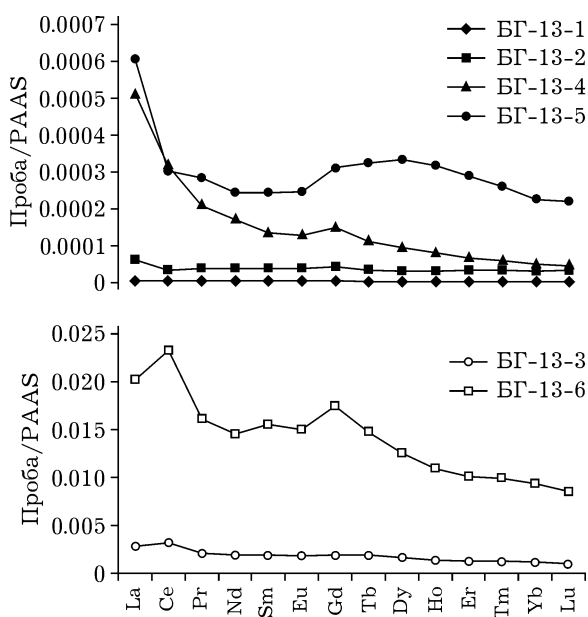


Рис. 2. Профили нормированных концентраций РЗЭ по точкам опробования.

шенного горными работами распадка, в вершине которого размещены отвалы карьера. Различия в профилях фракционирования по представленным пробам и известным данным для кислых вод [11–13] могут быть обусловлены как разными соотношениями РЗЭ в источниках выноса (породах и рудах), так и отличающимися физико-химическими характеристиками водной среды, и, прежде всего, различным содержанием лигандов, которые участвуют в комплексообразовании с редкими землями, особенно фтора. Исходя из произведений растворимости гидроксидов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  ( $4 \cdot 10^{-25}$  и  $1.6 \cdot 10^{-55}$  соответственно, согласно [14]), все кислые воды пересыщены по  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ . Тем не менее церий не выпадает из растворов, а в нормализованных профилях не наблюдается типичного цериевого минимума. Напротив, максимум по пробе воды, фильтрующейся через пески и дамбу хвостохранилища, свидетельствует о выносе Се из песков. Это может быть связано с тем, что основная его доля переходит в устойчивые комплексные соединения. Комплексообразование, по-видимому, обеспечило аномально высокие концентрации и других РЗЭ, причем они могут быть и выше установленных нами. Так, в работе [15] указаны следующие данные по их содержанию, мг/л: La 1.9, Се 4.0, Pr 0.3, Nd 0.9, Sm 0.1.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка Бом-Горхонского месторождения оказала существенное воздействие на физико-химические характеристики водной среды на участке его локализации. Основным фактором этого воздействия стало возросшее по сравнению с ненарушенными условиями окисление сульфидов и дальнейшее сернокислотное разложение жильных минералов, вмещающих пород и отходов добычи и обогащения. В конечном итоге дренажные воды приобрели кислотные свойства и сконцентрировали широкий спектр

химических элементов, причем содержание большинства из них многократно превышает допустимые для водных объектов пределы. Интенсивнее всего гидрогеохимические изменения происходят в хвостохранилище.

Исследования выполнены в рамках проекта СО РАН VIII.79.1.3 “Гидрогеохимия, криогеохимия и электрофизические свойства ледяных образований в зоне техногенеза рудных месторождений Забайкалья”.

Авторы благодарят председателя ООО “Старательская артель “Кварц”” Н. Ф. Оглоблина за предоставленную возможность осуществить гидрогеохимическое опробование; химиков-аналитиков С. В. Борзенко, Т. Г. Смирнову, Т. Е. Хвостову за физико-химические определения, аналитиков Е. В. Смирнову и О. В. Зарубину за анализы водных проб методом ICP-MS.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Сизых В. И. Бом-Горхонское вольфрамовое месторождение / Месторождения Забайкалья // Под ред. Н. П. Лаверова (в 2 кн.). М.: Геоинформмарк, 1995. Т. 1, кн. 1. С. 134–138.
- 2 Дубинин А. В. // Литология и полезные ископаемые. 2004. № 4. С. 339–358.
- 3 Букаты М. Б. // Изв. ТПУ. 2002. Т. 305, Вып. 6. С. 348–365.
- 4 Чечель Л. П., Замана Л. В. // Вестн. Томск. гос. ун-та. 2009. № 12. С. 271–277.
- 5 Замана Л. В., Букаты М. Б. // Докл. АН. 2004. Т. 396, № 2. С. 235–238.
- 6 Чечель Л. П. // Вода: химия и экология. 2013. № 1. С. 108–114.
- 7 Крайнов С. Р. Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). М.: Недра, 1973. 296 с.
- 8 Колотов Б. А., Крайнов С. Р., Рубейкин В. З., Самсонов Б. Г., Соколов И. Ю., Эленбоген А. М. Основы гидрогеохимических поисков рудных месторождений. М.: Недра, 1983. 199 с.
- 9 Zamana L. V., Chechel L. P. // J. Geosci. Res. NE Asia. 2004. Vol. 7, No. 1. P. 52–57.
- 10 Замана Л. В. // Геохимия. 1992. № 2. С. 228–237.
- 11 Olias M., Ceron J. C., Fernandez I., de la Rosa J. // Environ. Pollution. 2005. Vol. 135, Issue 1. P. 53–64.
- 12 Gammons C. H., Wood S. A., Jonas J. P., Madison J. P. // Chem. Geology. 2003. Vol. 198. P. 269–288.
- 13 Чудаева В. А., Чудаев О. В. // Геохимия. 2011. № 5. С. 523–549.
- 14 Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
- 15 Эпова Е. С., Еремин О. В., Филенко Р. А., Юргенсон Г. А. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 2. С. 207–210.