

Неорганические ФОРМЫ МИГРАЦИИ Fe, Mn, Ni, Co, Cd и Al В ВОДАХ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА ВОЛЬФРАМОВЫХ **месторождений** (юго-восточное Забайкалье)

Изучены неорганические формы миграции рудных и петрогенных компонентов (Mn, Fe, Ni, Co, Cd, Al) вод зоны гипергенеза пяти вольфрамовых месторождений, расположенных в Восточном Забайкалье. Для расчета миграционных форм использован программный комплекс HydroGeo 32. В числе основных миграционных форм выделены простые катионные, сульфатные, фторидные, гидрокарбонатные, карбонатные и гидроксидные комплексы.

Введение

Исследования миграционных форм рудных компонентов в водах потоков рассеяния месторождений Забайкальского края касались преимущественно определения долей взвешенной и растворённой форм [1, 2]. Из растворённых форм изучались в основном возможности миграции металлов в виде коллоидных растворов и органических комплексов.

Ранее нами были изучены неорганические формы миграции W, Mo, Cu, Zn и Pb в водах дренажей вольфрамовых и молибденовых месторождений восточного Забайкалья [3-5]. Целью данного исследования явилось определение растворённых неорганических форм миграции Mn, Fe, Ni, Co, Cd и Al в широком диапазоне pH в водах зоны гипергенеза вольфрамовых месторождений различного генезиса.

Л.П. Чечель,
научный
сотрудник,
ФГБУН Институт
природных
ресурсов,
экологии
и криологии
Сибирского
отделения
Российской
академии наук

Краткая характеристика объектов

Исследования проводились в пределах пяти вольфрамовых месторождений, расположенных в юго-восточном Забайкалье. Это жильные оловянно-вольфрамовые Белухинское, Букукинское и Антоногогорское месторождения Кукульбейского рудного узла, грейзеновое оловянно-вольфрамовое Спокойнинское и скарновое золото-вольфрамово-висмутовое Уронайское месторождения Агинского рудного узла. Главными рудными минералами изученных месторождений являются вольфрамит и шеелит. Для руд Белухи, Букуки и Антоновой Горы характерно повышенное содержание сульфидов, а для первых двух также — флюорита.

В течение продолжительного времени в районах месторождений, за исключением Уронайского, велась добыча полезных ископаемых. Извлечение рудных компонентов производилось на местных фабриках. Отвалы и хвостохранилища не рекультивировались. Вскоре после ликвидации рудников хвостохранилища были размыты, пески вынесены в речную сеть на удаление до 3-5 и более километров. Нарушение геологического пространства привело к изменению условий водообмена и дренирования подземных вод, следствием чего явилось усиление химического выноса основных ионов, а для сульфидсодержащих месторождений, помимо прочего, формирование кислото дренажного стока и рост концентраций тяжелых металлов, алюминия и фтора. В *табл. 1* приведено распределение основных показателей химического состава вод, формирующихся в пределах месторожде-

*Адрес для корреспонденции: lpchechel@mail.ru

Таблица 1

Изменения показателей химического состава вод вольфрамовых месторождений (SO_4^{2-} -Mn – мг/л, Cd -Co – мкг/л)

Показатель	Месторождение				
	Белуха	Букука	Антонова Гора	Спокойнинское	Уронай
pH	3,6-8,1	2,1-7,2	2,7-6,8	6,0-8,8	3,7-9,0
Eh, мВ	278-472	211-558	373-571	13-197	н.о.
SO_4^{2-}	1,9-271	0,5-640	0,8-613,1	7,8-352,0	0,5-499
HCO_3^-	0,9-83,4	0,4-102	0,6-10,4	21,3-348,9	2,9-587
Cl ⁻	0,2-21,9	0,2-25,1	0,3-5,6	0,2-95,4	0,2-12,5
F ⁻	0,83-38,7	0,03-131,5	0,62-23,9	0,8-3,3	0,05-4,36
Ca ²⁺	1,1-101	0,4-241,8	2,9-177,9	0,1-164,5	0,3-204,5
Mg ²⁺	0,1-13,4	0,4-45,7	0,1-46,8	0,3-43,6	0,1-43,5
Na ⁺	1,2-15,5	0,2-20,4	0,5-13	0,6-77,4	3,3-114,1
K ⁺	0,1-6,2	0,1-13,4	0,5-2,8	0,02-14,1	0,1-36,7
Si	5,26-9,69	0,5-23	5,5-20,5	0,5-7,2	2-13
Min	11-393	11-954	7,9-846	51,1-698,6	47,3-884,3
Al	0,063-0,7	0,0002-107	0,02-20,5	0,1-0,3	0,1-14
Fe	0,013-4,8	0,02-75,9	0,05-32,7	0,02-9,46	0,05-21,2
Mn	0,01-1,4	0,02-10,8	0,1-2,79	0,032-2,03	0,02-8,2
Cd	0,1-7,87	0,1-1100	6,3-182	8-12	н.о.
Ni	0,2-28,6	0,2-540	2,1-90,8	0,8-51	0,2-10
Co	0,2-7,52	0,2-220	0,2-72	0,5-26	0,2-17,1

Примечание: н.о. – показатель не определялся.

ний. Более детальная характеристика гидрогеохимических полей месторождений дана в ранее опубликованных работах [3-6].

Материалы и методы исследования

Определение миграционных форм компонентов проводилось методом термодинамических расчётов с использованием программы равновесного физико-химического моделирования геохимических процессов в системе «вода-порода» HydroGeo 32 [7].

В пределах изученных вольфрамовых месторождений основными лигандами, участвующими в образовании комплексных ионов, являются анионы HCO_3^- ; SO_4^{2-} , Cl⁻, CO_3^{2-} , OH⁻ и F⁻. Формирующиеся воды относятся, преимущественно, к окислительному типу геохимических обстановок [8, 9], характеризующихся значениями Eh > 100 мВ, присутствием свободного кислорода и миграцией элементов в высшей степени своей валентности. Железо, как известно, в зависимости от значений щелочно-кислотного и окислительно-восстановительного по-

тенциалов встречается в природных водах в двух- и трехвалентном состоянии; учёт их количества осуществлялся при помощи уравнения Нернста [8, 10].

Результаты и их обсуждение

Согласно [8, 9] железо в подземных водах мигрирует, преимущественно, в виде Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_n^{3-n}$ и $\text{Fe}(\text{ФК})_n^{3-2n}$. В околонейтральных подземных водах с низкими положительными значениями Eh оно находится в виде Fe^{2+} . При возрастании окислительно-восстановительного потенциала вод более 250 мВ и величины pH более 5 происходит окисление и выпадение его в осадок в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В этом случае, если воды не содержат органических веществ, в них может присутствовать не более 20 мкг/л железа. Проведённое нами опробование вод зоны гипергенеза вольфрамовых месторождений показало максимальные содержания железа на уровне n-10n мг/л (при средних значениях 0,n-n мг/л) (табл. 1). Отсутствие положительной корреляции между содержаниями железа и величиной перманганатной окисляемости

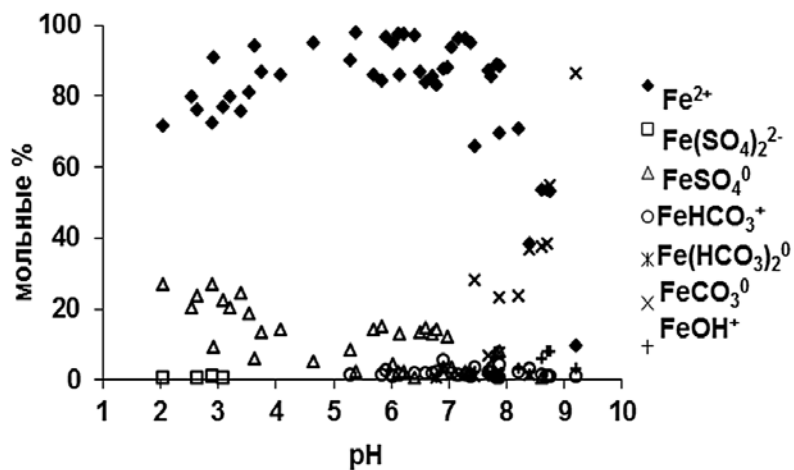


Рис. 1. Распределение форм миграции Fe(II) в зависимости от величины pH вод.

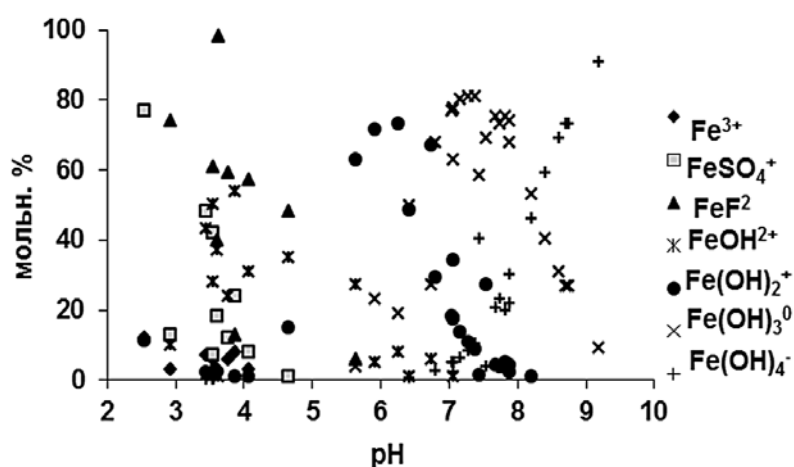


Рис. 2. Распределение форм миграции Fe(III) в зависимости от величины pH вод.

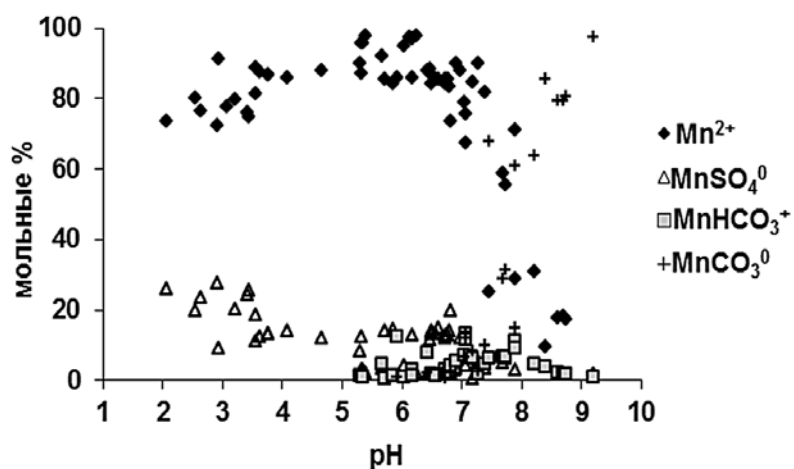


Рис. 3. Распределение форм миграции Mn в зависимости от величины pH вод.

вод месторождений свидетельствует о незначительной роли органического вещества в миграции железа. Согласно [1] около 44 % от валового количества железа в водах месторождений Забайкалья находится в составе фильтрационной взвеси. Кроме того, значительная часть железа мигрирует в зоне гипергенеза в форме коллоидных растворов [9].

Расчёт форм нахождения компонента в водах месторождений показал, что *двухвалентное железо* практически в любых щелочно-кислотных условиях существует в виде акваиона Fe^{2+} , исключая лишь щелочные ($pH > 9$) среды (рис. 1). В кислых и сильнокислых водах с простой катионной Fe^{2+} сосуществуют сульфатные формы — $FeSO_4^0$ до 27 % (здесь и далее под % понимать мольные %) и $Fe(SO_4)_2^{2-}$ (около 1 %). Снижение кислотности растворов (pH 5-6,5) способствует уменьшению количества сульфатных и появлению гидрокарбонатной форм; доля миграции в виде катиона Fe^{2+} при этом составляет 84-98 %. В нейтральных средах сохраняется миграция в виде сульфатного комплекса (до 15 %), незначительно возрастает доля гидроксокомплексов, появляются карбонатная и гидроксидная формы. Доля простой катионной формы в миграции двухвалентного железа в этих условиях составляет от 66 до 96 %. Для слабощелочных и щелочных вод характерна смена ведущих форм миграции — при возрастании величины pH до 8 начинается постепенное снижение доли Fe^{2+} и параллельное увеличение карбонатной формы, которая при $pH \approx 9$ становится основной. Доли прочих форм в миграции двухвалентного железа составляют не более 10 %.

Среди состояний *Fe(III)* преобладают сульфатные, фторидные и гидроксокомплексы (рис. 2). В кислых и сильнокислых водах дренажных стоков месторождений основными формами существования трёхвалентного железа являются (%): $FeSO_4^+$ (1-77), FeF_2^+ (13-98), $FeOH^{2+}$ (1-54), меньшую роль играют формы Fe^{3+} — до 12 и $Fe(OH)_2^+$ — до 15 %. В этих условиях изменения форм миграции трёхвалентного железа наиболее всего зависят от концентраций лигандов, а именно фторидных и сульфатных ионов. С увеличением щёлочности растворов ($pH > 5$) из всех форм трёхвалентного железа в водах существуют только гидроксидные, сменяющие одна другую в зависимости от величины pH . В слабокислых водах (pH 5-6,5) своего максимума достигает форма $Fe(OH)_2^+$ (48-

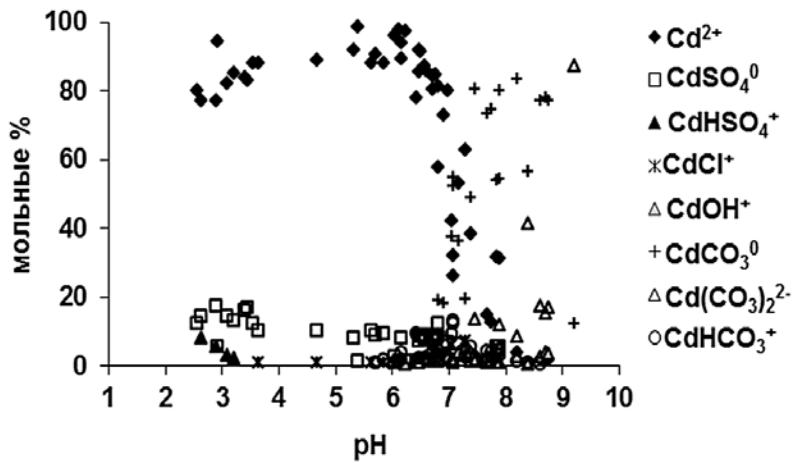


Рис. 4. Распределение форм миграции Cd в зависимости от величины pH вод.

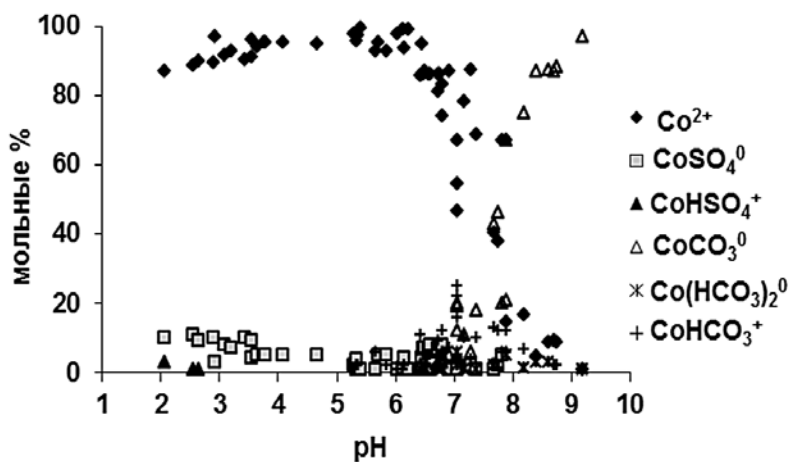


Рис. 5. Распределение форм миграции Co в зависимости от величины pH вод.

73 %), растёт по мере увеличения щёлочности доля комплекса $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ (от 4 до 50 %) и, наоборот, снижается доля ионов FeOH^{2+} (от 1 до 27 %). В околонеutralных средах продолжается снижение долей комплексов FeOH^{2+} и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Напротив, появляется и закономерно возрастает количество ионов $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (2-40 %), максимальных долей достигает форма $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ (27-81 %). В слабощелочных и щелочных водах сосуществуют три формы (%) — $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (1-27), $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ (9-75), $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (4-91), последняя из которых при $\text{pH} > 8,5$ становится ведущей.

Согласно [8] среди комплексных соединений марганца значимы, в основном, соединения с анионами фульвокислот (если концентрация органического вещества превышает 100 мг/л) и с ионами CO_3^{2-} (при

$\text{pH} > 8,5$). Проведённые расчёты показали, что в широком диапазоне pH основной формой миграции марганца является простая катионная форма Mn^{2+} (рис. 3). В кислых и сильноокислых водах марганец помимо простой катионной формы существует в виде MnSO_4^0 (до 28 %), причём увеличение количества сульфатных комплексов происходит параллельно со снижением кислотности растворов и возрастанием концентраций иона SO_4^{2-} . В диапазоне pH 5-8 в водах сохраняют устойчивость формы — Mn^{2+} (25-98 %), MnSO_4^0 (1-20 %), MnHCO_3^+ (1-13 %), MnCO_3^0 (1-68 %). С ростом щёлочности вод происходит снижение количества сульфатных и увеличение гидрокарбонатных и затем карбонатных форм миграции. В слабощелочных и щелочных средах сосуществуют три формы марганца (%): Mn^{2+} (2-31), MnHCO_3^+ (1-4), MnCO_3^0 (64-97), последняя из которых в этих условиях становится основной.

Расчёты форм миграции кадмия показали, что в кислых и сильноокислых сульфатных водах он существует преимущественно в виде простого катиона Cd^{2+} (77-94 %), а также сульфатной и гидросульфатной форм — CdSO_4^0 (6-17 %), CdHSO_4^+ (2-8 %) (рис. 4). Снижение кислотности растворов ведёт к уменьшению количества сульфатного комплекса CdSO_4^0 (1-10 %) и появлению гидроксо- и карбонатных форм миграции CdOH^+ , CdCO_3^0 , CdHCO_3^+ при сохранении ведущей роли простой катионной формы. Некоторая часть кадмия (до 1 %) в водах с $\text{pH} < 6,5$ переносится в составе хлоридного комплекса CdCl^+ . В околонеutralных средах ведущая роль простой катионной формы снижается с 91 до 26 % и на первое место выходит карбонатный комплекс CdCO_3^0 (3-80 %); другие формы миграции кадмия в этих условиях представлены $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, CdHCO_3^+ и CdOH^+ . Сохраняется сульфатная форма CdSO_4^0 (1-12 %) и несколько увеличивается доля миграции компонента в виде хлоридного иона CdCl^+ (1-7 %). В слабощелочных и щелочных водах миграция кадмия в виде акваиона постепенно прекращается и осуществляется преимущественно в виде комплексов CdCO_3^0 (12-83 %) и $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (1-87 %), причём доля последнего возрастает по мере увеличения щёлочности растворов (рис. 4). Доли в миграции компонента прочих форм составляют не более 6 %.

Согласно [9, 11] основная форма миграции кобальта в реальных значениях pH подземных вод — простой катион Co^{2+} . Этот металл образует легко растворимые хлориды,

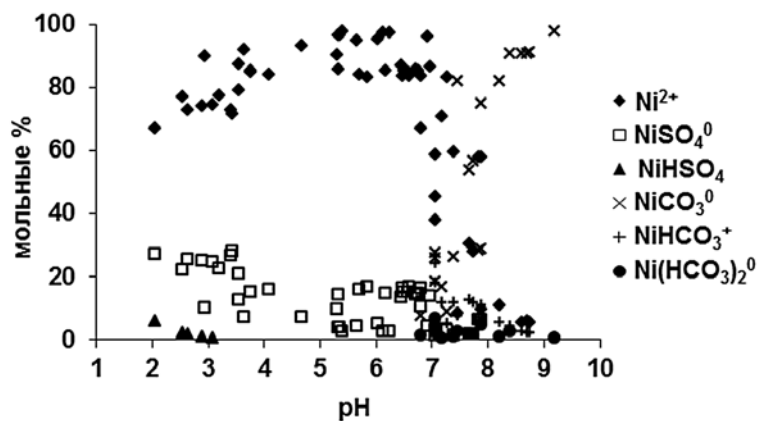


Рис. 6. Распределение форм миграции Ni в зависимости от величины pH вод.

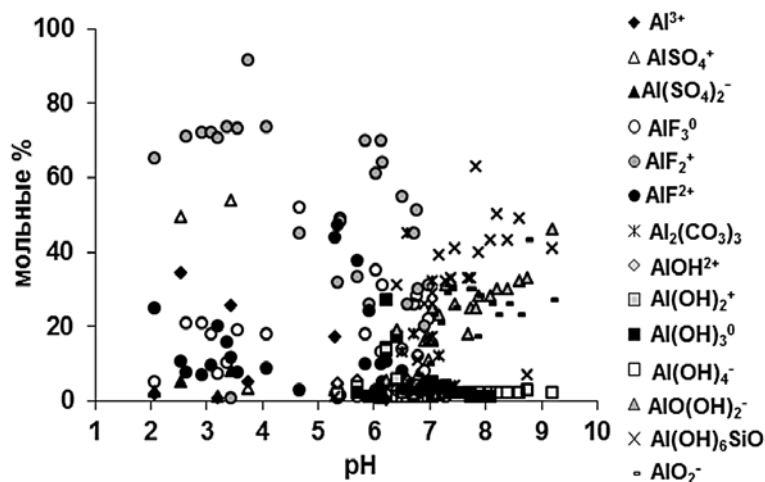


Рис. 7. Распределение форм миграции Al в зависимости от величины pH вод.

сульфаты и гидрокарбонаты. Значительная часть кобальта переносится в виде взвеси, возможна также его миграция с гумусовыми веществами. Наши расчёты показали, что в кислых и сильнокислых сульфатных водах изученных месторождений миграция кобальта осуществляется преимущественно в форме катиона Co^{2+} , количество сульфатной и гидросульфатной форм заметно ниже (рис. 5). В слабокислых средах (pH 5-6,5) это соотношение сохраняется, появляется гидрокарбонатная форма CoHCO_3^+ (до 11 %). В околонеитральных водах происходит снижение количества акваионов Co^{2+} с 87 до 47 %, количество формы CoHCO_3^+ при этом сначала возрастает до 25 % (при pH 7,06), а затем снижается до 10 % (при pH 7,45), появляется карбонатный комплекс CoCO_3^0 (1-20 %). Помимо названных форм в околонеитральных растворах до 8 % кобальта мигрирует в виде CoSO_4^0 и $\text{Co}(\text{HCO}_3)_2^0$. При

дальнейшем увеличении щёлочности вод (pH > 7,5) происходит смена ведущих форм существования металла — простая катионная форма Co^{2+} (1-67 %) замещается карбонатным комплексом CoCO_3^0 (20-97 %), заметно меньшие его доли существуют в виде CoHCO_3^+ , CoSO_4^0 и $\text{Co}(\text{HCO}_3)_2^0$.

Близкий к кобальту элемент — *никель*, согласно [9, 11], обладает лучшими миграционными способностями в подземных водах, его основные неорганические формы миграции в кислых водах Ni^{2+} , NiSO_4^0 , в околонеитральных водах он существует преимущественно в виде комплексных соединений с органическим веществом или во взвешенном состоянии. Расчёт неорганических форм миграции никеля показал, что основное его количество в кислых и сильнокислых водах вольфрамовых месторождений находится в виде акваиона Ni^{2+} (67-93 %), совместно с которым существуют комплексы NiSO_4^0 (7-28 %) и NiHSO_4^+ (1-6 %) (рис. 6). В слабокислых водах месторождений для никеля характерны две формы миграции — Ni^{2+} (81-98 %) и NiSO_4^0 (1-17 %). В околонеитральных средах ведущей в миграции компонента становится карбонатная форма NiCO_3^0 (8-82 %), доли простой катионной и сульфатной форм заметно убывают. Часть никеля находится в виде гидрокарбонатных форм — NiHCO_3^+ (5-27 %), $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2^0$ (1-7 %). Дальнейшее возрастание щёлочности вод приводит к постепенному затуханию миграции никеля в форме простого катиона и нейтрального сульфатного комплекса и преобладанию карбонатной формы NiCO_3^0 (53-98 %), совместно с которой в этих условиях, помимо названных, существуют комплексы NiHCO_3^+ (до 13 %) и $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2^0$ (до 5 %).

Водная миграция *алюминия* осуществляется в виде ионной, коллоидной и взвешенной форм [9, 12, 13]. В зависимости от величины pH в водах существуют следующие формы алюминия: при pH < 4,5 — Al^{3+} , при pH 5-6 — $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, при pH > 7 — $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Согласно нашим расчётам в кислых и сильнокислых средах (pH < 5) преобладают фторидные комплексы алюминия: AlF_2^+ (1-92 %), AlF_3^0 (5-52 %), AlF_2^+ (3-25 %) (рис. 7). На втором по важности месте в миграции алюминия находятся сульфатная AlSO_4^+ (1-54 %), и простая ионная Al^{3+} (до 34 %) формы. Комплекс $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$ распространён в значительно меньшей степени. Такой разброс в долях миграционных форм объясняется различиями в концентрациях лигандов, в частности, фтора.



Кислые сульфатные воды дренажных стоков вольфрамовых месторождений характеризуются тесными положительными корреляционными связями между концентрациями в водах алюминия и фтора ($r = 0,75-0,90$), что указывает на предпочтительное формирование алюмофторидных по сравнению с другими комплексами. Возрастание долей простой катионной и сульфатных форм отмечается в водах при понижении концентраций фтора (рис. 7). В работе [14], посвящённой изучению форм существования фтора в водах кислых дренажных стоков, также говорится о преобладании комплексов фтора с алюминием. В слабокислых средах (рН 5-6,5) количество форм нахождения алюминия возрастает в результате появления разнообразных гидроксидных комплексов. Ведущая роль в миграции алюминия сохраняется за алюмофторидными ионами — до 47-70 %. Количество простой катионной и сульфатной форм при этом заметно понижается (%): Al^{3+} — 1-17, $AlSO_4^+$ — 2-5. Доли гидроксокомплексов увеличиваются с ростом рН и составляют (%): $Al(OH)_6SiO^-$ — 1-31, $Al(OH)_3^0$ — 1-27, $Al(OH)_4^-$ — 1-14, $AlO(OH)_2^-$ — 2-19, $Al(OH)_2^+$ — 1-6, $AlOH^{2+}$ — 1-5. В нейтральных средах миграция алюминия в виде Al^{3+} и $AlSO_4^+$ не характерна. В этих условиях происходит снижение долей алюмофторидных и возрастание гидроксидных комплексов. Среди последних преобладают гидроксосиликатная $Al(OH)_6SiO^-$ и гидроксооксидная $AlO(OH)_2^-$ формы (рис. 7). В околонеutralных условиях от 2 до 45 % алюминия существует в виде карбонатного комплекса $Al_2(CO_3)_3^0$. Дальнейшее увеличение щёлочности вод способствует установлению в миграции алюминия господства гидроксокомплексов, из которых не более 3 % находится в виде $Al(OH)_3^0$ и $AlOH_4^-$, преобладающие формы — $Al(OH)_6SiO^-$ (7-63 %) и $AlO(OH)_2^-$ (18-46 %). Значительная доля в миграции алюминия принадлежит форме AlO_2^- (17-43 %).

Заключение

Условия, сложившиеся в пределах гидрогеохимических полей изученных вольфрамовых месторождений определили основные неорганические формы существования элементов — простые катионные, сульфатные, фторидные, гидрокарбонатные, карбонатные и гидроксокомплексы. Большое значение в формировании комплексных соединений наряду с величиной рН имеют концентрации лигандов. Формы

нахождения в водах месторождений железа (II), марганца, кадмия, никеля и кобальта во многом сходны, им свойственно преобладание простой катионной формы от кислых до околонейтральных и слабощелочных сред, на смену которым с увеличением щёлочности приходят гидрокарбонатные и карбонатные формы. В миграции алюминия и железа (III) в кислых и слабокислых растворах отмечается явная зависимость от концентраций иона F⁻, при возрастании которых фторидные формы миграции становятся ведущими; в околонейтральных, слабощелочных и щелочных водах эти компоненты существуют в виде гидроксидных ионов, образование карбонатных комплексов им не свойственно.

Литература

1. Погребняк Ю.Ф. Рудные элементы в водах зоны гипергенеза месторождений Забайкалья / Ю.Ф. Погребняк, Л.А. Кондратенко, Т.Г. Лапердина и др. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. 203 с.
2. Плюснин А.М. Природные гидрогеологические системы, формирование химического состава и реакция на техногенное воздействие (на примере Забайкалья) / А.М. Плюснин, В.И. Гунин. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2001. 137 с.
- 3 Чечель Л.П. Тяжелые металлы и формы их миграции в дренажных водах вольфрамовых и молибденовых месторождений Восточного Забайкалья / Л.П. Чечель, Л.В. Замана, М.Т. Усманов // Мат. междунар науч. конф. «Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия». Томск: Изд-во НТЛ, 2000. С 271-274.
4. Чечель Л.П. Гидрогеохимия Спокойнинского вольфрамитового месторождения (юго-восточное Забайкалье) // Вестник ИрГТУ. 2008. № 4. С. 38-42.

Ключевые слова: месторождения, металлы, миграция, форма, лиганды

5. Чечель Л.П. Основные формы водной миграции металлов в зоне гипергенеза вольфрамовых месторождений Агинского рудного узла (Восточное Забайкалье) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2009. № 2. Вып. 14. С. 231-236.
6. Чечель Л.П. Основные геохимические типы дренажных вод вольфрамовых месторождений Юго-Восточного Забайкалья. / Л.П. Чечель, Л.В. Замана // Вестник ТГУ. 2009. № 329. С. 271-277.
7. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Известия ТПУ. 2002. Т. 305. Вып. 8. С. 348-365.
8. Крайнов С.Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец. Отв. ред. академик Н.П. Лаверов. М.: Наука, 2004. 677 с.
9. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Гос. изд-во геогр. лит-ры. 1961. 496 с.
10. Гаррелс Р.М. Растворы, минералы, равновесия. / Р.М. Гаррелс, Ч.Л. Крайст. М.: Мир, 1968. 142 с.
11. Колотов Б.А. Основы гидрогеохимических поисков рудных месторождений. / Б.А. Колотов, В.З. Рубейкин и др. М.: Недра, 1983. 197 с.
12. Посохов В.Е. Общая гидрогеохимия. Л.: Недра, 1975. 208 с.
13. Справочник Химия воды. Электронный ресурс: <http://wwtec.ru/index.php?id=206>.
14. Замана Л.В. Формы миграции фтора в кислых дренажных водах вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья. / Л.В. Замана, М.Б. Букаты // Докл. Академии наук. 2004. Т. 396. № 2. С. 235-238.



L.P. Chechel

INORGANIC PATTERNS OF Fe, Mn, Ni, Co, Cd and Al MIGRATION IN WATER OF HYPERGENESIS ZONES OF TUNGSTIC DEPOSITS (SOUTH-EASTERN TRANS-BAIKAL)

This article represents results of microbiological studies and obtained by lux-biosensors data on pollution by different toxins forsprings in Rostov-on-Don city in 2011 year. The most genotoxic contaminated springs were revealed. It was shown that 87% of springs in Rostov-on-Don city are out of keeping with microbial safety requirements.

Key words: deposits, metals, migration, shape, ligands.