

Геохимия КИСЛЫХ ДРЕНАЖНЫХ ВОД ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Приведены концентрации рудных и петрогенных элементов в кислых водах геотехногенных объектов трех месторождений. Высокие концентрации халькофильных элементов и железа объясняются процессами окисления сульфидных минералов, порообразующих элементов – сернокислотным выщелачиванием вмещающих пород. Выполнена термодинамическая оценка форм нахождения элементов в водах и минеральных равновесий.

Введение

В середине прошлого столетия Восточное Забайкалье было одним из основных центров золотодобычи в Советском Союзе. Разработка золоторудных месторождений остается наиболее активно развивающимся направлением горнорудной отрасли в регионе. В последние годы введено в эксплуатацию шесть рудных объектов, столько же находится в стадии подготовки к освоению. Минералого-геохимические особенности золоторудных месторождений, в частности, наличие мышьяковистых и сульфидных руд, образование кислых вод с высокими концентрациями тяжелых металлов, интенсивное сернокислотное выщелачивание горнопромышленных отходов, использование цианидных технологий извлечения золота и т.д. определяют комплекс проблем, требующих исследований и проработок по широкому кругу вопросов – от выяснения геохимических процессов, определяющих физико-химические характеристики дренажных вод, до оценки экологических последствий и разработки мер по минимизации негативного воздействия на окружающую среду конкретных объектов.

Л.В. Замана*, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией геоэкологии и гидрогеохимии, ФГБУН Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук

Одна из наиболее острых экологических проблем горнопромышленных территорий – загрязнение природных вод. Основным фактором, контролирующим геохимические характеристики дренажных вод рудных месторождений, является состав руд и вмещающих пород. Золоторудные месторождения региона в основной массе локализованы в алюмосиликатных породах, имеющих низкий потенциал нейтрализации образующихся при окислении сульфидов кислотных растворов. В результате рН дренажных вод может понижаться до 2,5-3,0, а концентрации металлов превышать фоновые значения в сотни и тысячи раз и достигать сотен мг/л. При наличии в составе руд или вмещающих пород карбонатов кислотные растворы могут нейтрализоваться до щелочных значений рН. Уровень содержания металлов в этом случае существенно ниже. Результаты исследований показывают, что на золоторудных месторождениях Восточного Забайкалья при их разработке формируются оба типа гидрогеохимических обстановок. В настоящем сообщении рассмотрены геохимические особенности кислых дренажных вод некоторых вовлеченных в эксплуатацию месторождений. Исследования формирования химического состава кислотных рудничных вод применительно к конкретному региону, по мнению ряда авторов [1], заслуживает особого внимания в силу масштабов их негативно-экологического воздействия на окружающую среду.

Материалы и методы исследований

Кислые воды установлены в зонах техногенеза Дарасунского, Ключевского и Тасеевского месторождений (рис. 1). Водные объекты кислотного дренажа представлены шахтным водоотливом (Дарасунское месторождение), подотваль-

*Адрес для корреспонденции: l.v.zamana@mail.ru

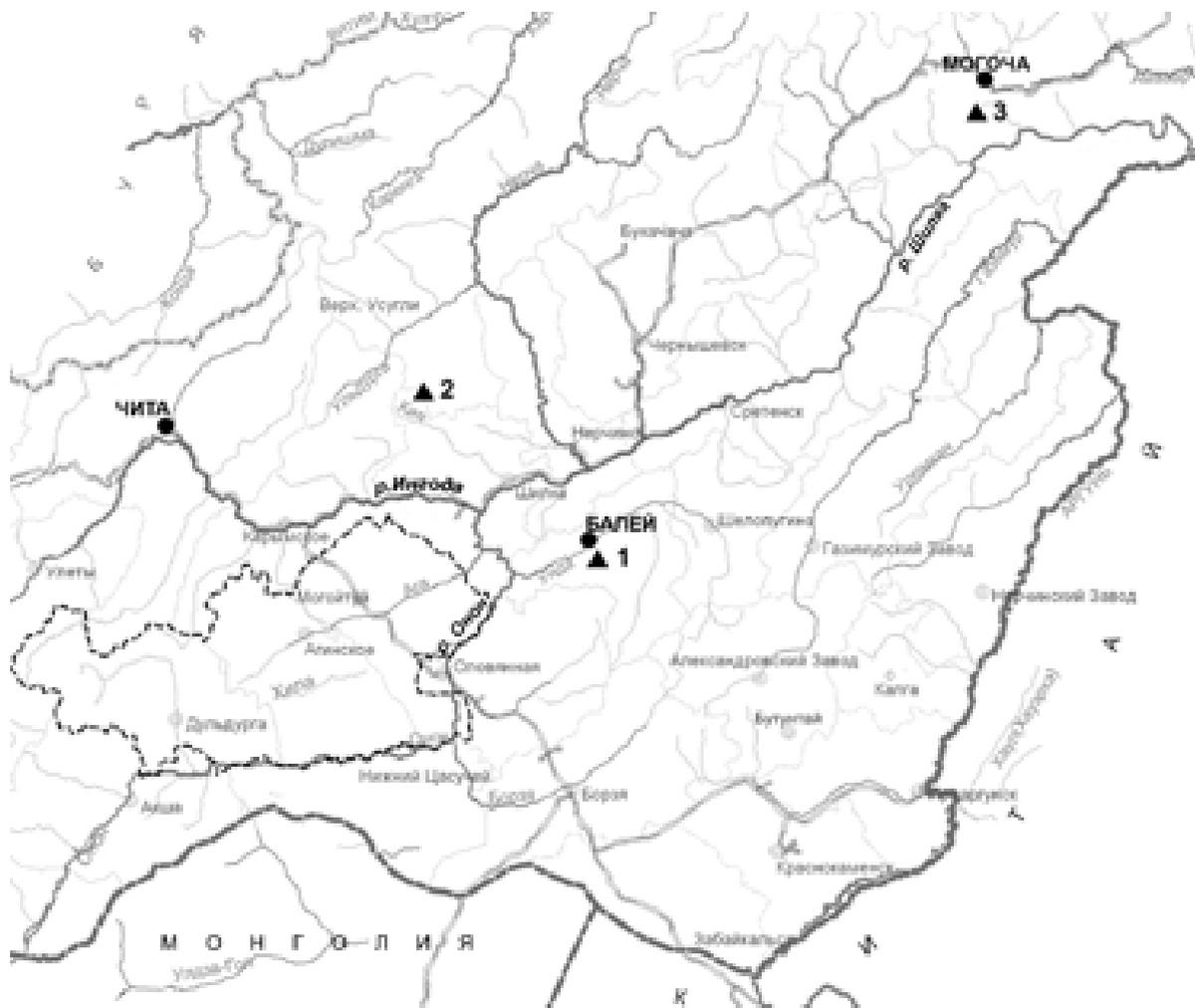


Рис. 1. Местоположение объектов исследований. Месторождения: 1 — Тасеевское, 2 — Дарасунское, 3 — Ключевское.

ными водами (Ключевское и Тасеевское месторождения) и водами карьера и пруда-отстойника хвостохранилища (Тасеевское месторождение).

Водные пробы проанализированы в лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии ИПРЭК СО РАН, аттестованной на выполнение химических анализов воды. 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. Фтор и хлор находили потенциометрическим методом с ионоселективными электродами, сульфат-ион — турбидиметрически после осаждения с $BaCl_2$. Фосфор определялся фотометрическим методом в виде «молибденовой сини». Погрешности измерений соответствовали требованиям ГОСТ 27384-2002. Формы нахождения ком-

понентов в водах и равновесные минеральные фазы рассчитаны с использованием программного комплекса HydroGeo [2], основанного на константах уравнений реакций.

Результаты и их обсуждение

Рассматриваемые месторождения относятся преимущественно к жильному типу, из них Дарасунское и Ключевское локализованы в гранитоидах палеозоя [3, 4], Тасеевское — в песчаниках мезозоя [5]. Первое месторождение относится к золото-кварц-сульфидной формации, второе — к золотосульфидно-кварцевой, а третье — к золотокварцевой. В зависимости от рудно-формационной принадлежности среднее содержание сульфидов по месторождениям падает с 25-30 до 10-15 и 0,5-1,5 %, соответственно. В составе сульфидов кроме преобладающего в большинстве случаев пирита присутствуют арсенопирит, халькопирит,

Таблица 1

Физико-химические характеристики кислых дренажных вод золоторудных месторождений Восточного Забайкалья (концентрации химических компонентов в мг/л, со звездочкой – мкг/л)

Показатель	Объекты опробования						
	1	2	3	4	5	6	7
pH	4,90	3,57	3,28	3,19	3,13	2,89	4,70
Eh, мВ	-	502	4,66	553	565	493	-
HCO ₃ ⁻	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,7
SO ₄ ²⁻	770	1190	5537	2702	2400	4900	1750
Cl ⁻	35,5	7,1	50,2	14,1	6,7	15,9	7,2
F ⁻	1,0	1,44	11,9	7,2	2,0	10,4	0,97
NO ₃ ⁻	2,0	13,6	2,5	2,0	2,2	6,2	21,8
Ca ²⁺	212,4	187,9	399,7	261,6	247,4	334,8	251,7
Mg ²⁺	51,4	126,1	724,6	353,6	341,5	470,8	265,8
Na ⁺	23,2	71,3	571,9	190,7	49,6	4,4	7,9
K ⁺	1,4	4,6	2,7	3,7	10,6	0,2	4,8
Сумма	1101	1602	7301	3535	3063	5743	2414
Si	8,9	6,0	4,7	6,4	5,1	4,9	3,8
Sr	0,06	3,84	6,07	3,81	3,03	2,57	0,45
P	0,085	0,089	0,10	0,072	0,10	0,13	-
Al	0,05	9,64	44,62	16,06	2,91	150,8	6,7
Fe	0,121	14,6	90,69	48,06	182,6	774,1	1,18
Mn	0,128	13,17	88,11	37,74	34,49	30,6	9,73
Cu	0,024	0,107	0,745	0,336	0,082	3,185	3,96
Zn	0,144	0,802	5,131	2,879	1,004	6,31	0,98
Pb*	0,1	1,2	5,1	15,0	5,8	321	312
Cd*	8,5	4,0	7,1	9,3	2,0	195	5,1
Ni	0,026	0,858	3,443	1,633	1,108	5,652	0,378
Co	0,020	0,251	0,566	0,636	0,374	1,085	0,087
As	0,004	0,006	0,077	0,002	0,044	1,323	-

Примечания. Объекты опробования: 1 – шахтный водоотлив Дарасунского рудника; 2–6 – Тасеевское месторождение: 2 – карьер, 3 – хвостохранилище, 4 и 5 – отстойники между отвалами, 6 – подотвальные воды (дождевая лужа); 7 – Ключевское месторождение, разгрузка из-под отвалов. Прочерк – нет определений.

сфалерит, галенит и др. В настоящее время из перечисленных месторождений разрабатывается только Дарасунское, эксплуатация двух других приостановлена в 1990-е годы, но проведена их доразведка и переоценка запасов для возобновления разработки.

По результатам гидрогеохимического опробования, выполненного в период 2004–2012 гг., дренажные воды горных объектов месторождений характеризуются устойчиво кислым характером среды (табл. 1). Анионный состав их исключительно сульфатный, тогда как в составе катионов доминируют щелочноземельные элементы, при этом магний чаще является преобладающим. В рудничных водах Урала такой состав также фиксировался [6], тогда как в формирующихся в естественных условиях водах подобного не наблюдается. Значимыми для определения катионного типа воды в ряде случаев становятся алюминий и железо, концентрации которых достигают сотен

мг/л. Из изученных халькофильных элементов наиболее интенсивно в кислых дренажных водах мигрирует цинк, уступает ему медь, наименее подвижны мышьяк и свинец. Максимальное содержание их не превышает нескольких мг/л.

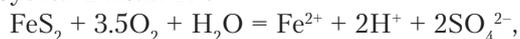
Основным механизмом, обеспечивающим переход сидеро- и халькофильных элементов в водную среду, служит окисление сульфидов. Обогащение дренажных вод алюминием в работе [6] объясняется процессом гидролиза алюмосиликатов. Однако такой механизм не может обеспечить высоких концентраций Al в водах. В зоне гипергенеза, где потенциальные возможности для гидролиза алюмосиликатов практически неограничены, среднее содержание алюминия в подземных водах зоны выщелачивания составляет всего 0,19 мг/л [7]. Основным геохимическим процессом перехода алюминия в кислые дренажные воды является сернокислотное разложение алюмосиликатов, как это видно из

реакции взаимодействия анортита с серной кислотой:

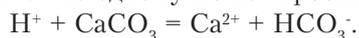


Этим же механизмом обусловлены, в основном, и высокие концентрации в водах других литофильных элементов, в особенности главных катионов кальция и магния.

Кислотность дренажного стока зависит, главным образом, от соотношения кислотообразующего и нейтрализующего потенциалов руд. Первый из них определяется содержанием сульфидов, особенно пирита, второй — карбонатов. Наиболее низкое содержание карбонатов в рудах Ключевского месторождения — на уровне 2-3 % [4]. В дарасунских рудах их около 11 %, в тасеевских — до 20 %. Для нейтрализации кислотности мольные отношения карбонатов и пирита, как основного продуцирующего кислоту компонента, должны быть не менее 2:1, поскольку при окислении 1 моля пирита образуется 2 моля H^+ :



а для нейтрализации каждого из них требуется по одному молю карбоната:



Только тасеевские руды удовлетворяют условию полной нейтрализации потен-

циальной кислотности, тем не менее, дренажные воды как по ранее полученным [8], так и по последним данным и здесь кислые. Объясняется это наличием пирита во вмещающих рудные жилы песчаниках. Дождевой сток с отвалов этих пород (табл. 1, проба 6) имел экстремальные физико-химические характеристики вследствие накопления рудных и петрогенных элементов в поровых растворах в легко подвижных формах в период между выпадением осадков, когда процессы физико-химического выветривания пород из-за свободного доступа воздуха резко усиливаются [9]. В этом причина роста концентраций загрязняющих компонентов в поверхностном стоке горнопромышленных территорий в начальный период паводков, характерной особенностью паводкового типа загрязнения водных объектов [10].

По данным термодинамических расчетов, большинство металлов находится в водах преимущественно в ионной форме, вторыми по значимости являются сульфатные комплексы, как нейтральные, так и положительно и отрицательно заряженные (табл. 2). Существенно менее значимы дигидрофосфатные, дигидроарсенатные, хлоридные и фторидные комплексы металлов. Мышьяк присутствует также в форме отрицательно

Таблица 2

Основные формы нахождения химических элементов в кислых водах Тасеевского месторождения ($\geq 1,0$ мольного % от суммы), по [11].

Формы миграции	Объекты опробования				Формы миграции	Объекты опробования			
	2	3	4	5		2	3	4	5
Sr^{2+}	93,6	90,1	92,0	90,6	$(\text{Zn}(\text{SO}_4)_2)^{2-}$	-	1,9	1,1	1,6
$(\text{Sr}(\text{SO}_4)_2)^{2-}$	1,7	6,0	3,5	5,6	$(\text{ZnHSO}_4)^+$	-	-	1,1	1,9
SrSO_4	4,6	4,1	4,5	3,8	$(\text{ZnH}_2\text{AsO}_4)^+$	-	-	-	4,2
Fe^{2+}	85,7	86,1	84,2	88,2	Pb^{2+}	56,2	62,4	60,8	59,4
FeSO_4	13,8	13,7	14,9	11,5	PbSO_4	31,5	27,5	34,7	24,6
Mn^{2+}	69,7	70,5	68,5	74,3	$(\text{Pb}(\text{SO}_4)_2)^{2-}$	-	3,7	2,2	3,1
MnSO_4	29,1	29,0	31,3	25,0	$(\text{PbHSO}_4)^+$	-	1,4	1,9	3,0
Al^{3+}	74,3	51,3	30,0	76,8	$(\text{PbH}_2\text{PO}_4)^+$	7,4	-	-	-
$(\text{AlF})^{2+}$	21,2	37,7	62,6	9,8	$(\text{PbH}_2\text{AsO}_4)^+$	2,1	2,1	-	8,0
$(\text{Al}(\text{SO}_4)_2)^-$	4,1	3,1	1,5	3,6	$\text{Pb}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$	-	-	-	1,5
$(\text{AlSO}_4)^+$	-	7,2	4,7	9,5	Ni^{2+}	79,2	85,0	83,4	83,8
Cu^{2+}	75,2	74,3	73,8	58,7	NiSO_4	15,0	12,7	15,2	12,0
CuSO_4	18,4	14,5	17,9	10,6	$(\text{Ni}(\text{SO}_4)_2)^{2-}$	-	1,1	-	1,0
$(\text{Cu}(\text{SO}_4)_2)^{2-}$	-	3,0	1,8	2,1	$(\text{NiHSO}_4)^+$	-	-	-	1,1
$(\text{CuHSO}_4)^+$	2,4	4,4	6,0	8,0	$(\text{NiH}_2\text{PO}_4)^+$	4,7	-	-	-
Cu^{2+}	75,2	74,3	73,8	58,7	$(\text{NiH}_2\text{AsO}_4)^+$	-	-	-	1,9
$(\text{CuH}_2\text{PO}_4)^+$	1,2	-	-	-	Co^{2+}	81,7	85,9	85,2	85,0
$(\text{CuH}_2\text{AsO}_4)^+$	1,6	3,0	-	14,4	CoSO_4	13,0	12,2	13,8	11,8
Zn^{2+}	87,4	87,6	86,7	83,9	$(\text{CoH}_2\text{PO}_4)^+$	4,4	-	-	-
ZnSO_4	11,1	8,9	10,6	7,9	$(\text{CoH}_2\text{AsO}_4)^+$	-	-	-	1,3

Примечание. Прочерк — менее 1,0 мол. %.

заряженных гидроксида и оксида, при этом, несмотря на высокие значения окислительно-восстановительного потенциала, как комплексообразователь он находится в трехвалентном состоянии, тогда как в составе лигандов As пятивалентный (метаарсенат). Преимущественно в низших степенях окисления мигрируют также железо и марганец. Сами сульфаты в силу более высоких по сравнению с металлами концентраций представлены, в основном, ионом SO_4^{2-} , далее следуют MgSO_4 и CaSO_4 .

Фтор в рассматриваемых водах, как и в кислом дренажном стоке вольфрамовых месторождений [12, 13], связан в алюмофторидные комплексы, препятствующие выпадению его из вод в виде флюорита CaF_2 и селлаита MgF_2 в случае насыщения по этим минералам по валовым концентрациям. Основной формой нахождения его в водах является комплекс $(\text{AlF})^{2+}$, на который приходится 98,5-99,9 % валового содержания F, доля комплекса $(\text{AlF}_2)^+$ по фтору не превышает 1,3 %, тогда как для алюминия она незначима (менее 0,1 %). Фторид-ион в рассматриваемых водах в большинстве случаев практически отсутствует, максимум его по расчету не превышал 0,7 мол. % от общего содержания, что подтверждается аналитически — фтор определялся ионоселективным потенциометрическим методом напрямую и с применением буферных растворов для перевода его в ионную форму.

Равновесные минеральные фазы вод в зоне техногенеза Тасеевского месторождения, по результатам термодинамических расчетов, представлены кварцем, сульфатами (целестин, гипс), фтор-, и хлорапатитом, флюоритом и селлаитом с невысокими индексами насыщения. Равновесие по гидроксидам и вторичным алюмосиликатам ввиду высокой кислотности вод здесь не достигается. При $\text{pH} > 4,0$ (дренажные воды Дарасунского и Ключевского месторождений) в составе равновесных фаз появляются гиббсит, монтмориллониты, иллиты.

Заключение

Таким образом, кислотный дренажный сток формируется при отработке сульфидсодержащих золоторудных месторождений различной рудно-формационной принадлежности при недостаточном для нейтрализации образующихся растворов карбонатности самих руд или вмещающих

Ключевые слова: биохимическая потребность в кислороде, биохимическое потребление кислорода, коэффициент скорости биохимического окисления, качество воды, математическое моделирование

пород. Кислотный компонент может усиливаться за счет вмещающих пород. Высокие концентрации халькофильных элементов и железа определяются процессами окисления сульфидных минералов, резко усиливающимися при добыче и переработке руд вследствие аэрации горных выработок и высокой пористости пород отвалов и хвостов обогащения. Сернокислотное воздействие на рудовмещающие породы приводит к обогащению дренажных вод породообразующими элементами, включая алюминий, которые не выводятся из раствора из-за кислой среды, препятствующей образованию содержащих их гидроксидов и алюмосиликатов (монтмориллонитов и др.). При высоких содержаниях металлы становятся значимыми для определения химического состава кислотного дренажного стока и определяют особый геохимический тип сульфатных металлоносных вод.

Исследования проведены по проектам СО РАН «Роль ледяных покровов в сезонных геохимических и гидробиологических циклах малых соленых и пресных озер Забайкалья» и «Гидрогеохимия, криогеохимия и электрофизические свойства ледяных образований в зоне техногенеза рудных месторождений Забайкалья» и при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 11-05-98043-р_сибирь_a.

Литература

1. Удачин В.Н. Распределение физико-химических параметров в карьерных озерах Блявинского и Яман-Касинского колчеданных месторождений (Южный Урал) / В.Н. Удачин, П.Г. Аминов, Г.Ф. Лонцакова, В.В. Дерягин // Вестник ОГУ. 2009. №5. С. 169-172.
2. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Известия ТПУ. 2002. Т. 305. Вып. 6. С. 348-365.
3. Криволицкая Н.А. Парагенетические ассоциации минералов и условия образования руд Ключевского месторождения золота (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38. №4. С. 344-361.
4. Юргенсон Г.А. Дарасунское месторождение золота // Энциклопедия Забайкалья: Читинская область: В 4 т. Т. II: А–П / Гл. ред. Р.Ф. Гениатулин. Новосибирск: Наука, 2006. С. 282-283.
5. Юргенсон Г.А. Балейское рудное поле / Г.А. Юргенсон, Р.В. Грабеклис // Месторождения Забайкалья / Коллектив авторов. Под ред. акад.

Н.П. Лаверова (в 2 кн.). М.: Геоинформмарк, 1995. Т. 1. Кн. II. С. 19-32.

6. Удачин В.Н. Химический состав и механизмы формирования кислых рудничных вод Южного Урала / В.Н. Удачин, Б. Вильямс, Р. Китагава, Г.Ф. Лонщакова, П.Г. Аминов, Л.Г. Удачина // Вода: химия и экология. 2011. №10. С. 3-8.

7. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд., исправл. и доп. М.: Наука, 1998. 366 с.

8. Замана Л.В. Эколого-гидрогеохимическая характеристика водных объектов золотопромышленных разработок Балеиско-Тасеевского рудного поля (Восточное Забайкалье) / Л.В. Замана, М.Т. Усманов // Известия Сибирского отделения секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2009. Т. 34. №1. С. 105-111.

9. Макаров В.Н. Влияние влажности на скорость окисления сульфидов / В.Н. Макаров, И.П. Кремянецкая, Т.Н. Васильева, О.П. Корытная // Инженерная экология. 1997. №5. С. 19-25.

10. Замана Л.В. Особенности проявления техногенеза в гидрохимическом режиме поверхностной

гидросферы Забайкалья // Многоцелевые гидрогеохимические исследования в связи с поисками полезных ископаемых и охраной подземных вод. Томск: Томский политехнический университет, 1993. С. 109.

11. Замана Л.В. Металлы и формы их миграции в кислых водах горнопромышленных объектов Тасеевского золоторудного месторождения (Восточное Забайкалье) / Л.В. Замана, М.Б. Букаты // Мат. конф. «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами». Томск: Изд-во НТЛ, 2012. С. 216-219.

12. Замана Л.В. Формы миграции фтора в кислых дренажных водах вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья / Л.В. Замана, М.Б. Букаты // Докл. АН. 2004. Т. 396. №2. С. 235-238.

13. Чечель Л.П. Неорганические формы миграции Fe, Mn, Ni, Co, Cd и Al в водах зоны гипергенеза вольфрамовых месторождений (Юго-Восточное Забайкалье) // Вода: химия и экология. 2013. №1. С. 108-114.

L.V. Zamana

GEOCHEMISTRY OF ACIDIC DRAINAGE WATER OF GOLD ORE FIELD OF THE EAST TRANS-BAIKAL

Concentration of ore and major elements in acidic water of geotechnogenic objects of three deposits are given. High concentrations of chalcophile elements and iron are explained the oxidation process of sulfide minerals, rock-forming elements, i.e. sulfuric acid leaching of the country rocks. A thermodynamic evaluation of element forms in water and mineral equilibriums were realized.

Key words: sulfate composition, sulfide oxidation, sulfuric acid leaching, migration forms, mineral equilibrium