Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи

Чечель Лариса Павловна

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

Специальность 25.00.07 – Гидрогеология

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
кандидат геолого-минералогических наук,
Замана Леонид Васильевич

Чита – 2020 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ…… 4

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ПРОБЛЕМЫ, МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ …… . 11

1.1. Состояние изученности и постановка проблемы……..… 11

1.2. Методы исследований…….…… 23

ГЛАВА 2. ЛАНДШАФТНО-КЛИМАТИЧЕСКИЕ И ГЕОЛОГО-ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РАЙОНОВ ИССЛЕДОВАНИЙ …… 28

2.1. Физико-географические условия…… 28

2.2. Геологические условия и состав оруденения …….. 36

2.3. Гидрогеологические условия…….…….. 49

ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОД РАЙОНОВ ИССЛЕДОВАНИЙ…… 65

3.1. Букукинское месторождение…….. 65

3.2. Антоновогорское месторождение…….. 76

3.3. Белухинское месторождение…….. 81

3.4. Спокойнинское месторождение…….…….. 87

3.5. Уронайский рудный узел…….... 94

3.6. Сравнительная характеристика гидрогеохимических полей месторождений в естественных и нарушенных разработкой условиях……. 99

ГЛАВА 4. ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД В РАЙОНАХ РУДНЫХ ПОЛЕЙ ВОЛЬФРАМОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ…… 108

4.1. Формы водной миграции рудных компонентов и особенности их поведения в зоне действия геохимических барьеров…….. 108

4.2. Минеральные равновесия вод с основными породообразующими и

вторичными минералами, геохимическая типизация вод…… 132
4.3. Основные процессы и факторы формирования химического состава вод месторождений……..…… 147
ЗАКЛЮЧЕНИЕ……. 156
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ…… 159

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Изучение водной миграции загрязняющих веществ в горнодобывающих регионах разных стран мира, заметно активизировавшееся в конце 20 века, показало, что наиболее экологически опасными являются складированные отходы добычи и обогащения сульфидных руд, окисление которых способствует формированию кислых дренажей с аномально высокими содержаниями тяжелых металлов (Удачин, 2011; Бортникова, 2010; Табаксблат, 2002; Гавришин, 2015; Счастливцев, 2015; Ahmed, 2010; Langmuir, 1997; Nash, 2002; Amos, 2015; McCarthy, 2011; Fawcett, 2015). Нейтральные и щелочные рудничные воды, при этом, несут не меньшую угрозу**:** концентрации тяжелых металлов в них невелики, однако высокой подвижностью обладают токсичные анионогенные элементы (Alderton, 2005; Lindsay, 2015; Nordstrom, 2015; Zhou, 2017).

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 чем, изучение особенностей химического состава и степени техногенной трансформации вод, развитых в этих районах, 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, Букукинского, Антоновогорского, Спокойнинского вольфрамовых месторождений и Уронайского Cu-W-Au-Bi рудного узла, расположенных в Восточном Забайкалье. Выбор объектов исследований определяется разнообразием геологического строения месторождений, степени нарушенности прилегающих территорий, а также приуроченностью к разным ландшафтно-климатическим зонам.

Материалы и методы исследований. Основой диссертационной работы послужили материалы гидрогеохимического опробования территорий локализации вольфрамовых месторождений. В период с 1985 года было отобрано и проанализировано 848 проб воды и 16 проб вторичных минеральных новообразований. Химико-аналитические исследования проводились в аттестованной лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии ИПРЭК СО РАН общепринятыми методами – потенциометрией, турбидиметрией, титриметрией,

колориметрией, атомно-абсорбционной спектрометрией и спектральной эмиссией. Дополнительно анализ водных проб выполнялся методом ICP-MS в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (Иркутск). Анализ минеральных новообразований включал исследование на химический (спектральный анализ – ЗабНИИ, Чита; ГИН СО РАН, Улан-Удэ; рентгенофлуоресцентный анализ – ИГ Коми НЦ УРО РАН, Сыктывкар) и минеральный (рентгенофазовый анализ – ИЗК СО РАН, Иркутск) составы.

Для написания диссертационной работы были использованы фондовые материалы Забайкальского филиала 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 (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 его 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 основная часть публикаций.

Научная новизна.

- на современном аналитическом уровне исследован химический состав вод и распределение в них широкого круга ранее не определявшихся компонентов;
- выявлены ассоциации химических элементов, накапливающихся в водах, показана степень техногенного преобразования вод;
- выявлены геохимические барьеры и показаны 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.

Защищаемые положения.

1. В рудных полях вольфрамовых месторождений формируются три типа гидрогеохимических сред: первый тип – кислые и слабокислые воды с высокими значениями Eh, 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 Eh преимущественно SO_4-HCO_3 и HCO_3 составов, 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 Eh преимущественно HCO_3 Mg-Ca или HCO_3 Na состава с повышенными концентрациями рудных анионогенных элементов.

2. Основные неорганические формы существования элементов в гидрогеохимических полях вольфрамовых месторождений, контролируемые величиной Eh, 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.

3. 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 типа. В условиях замедленного водообмена и более сухого климата лесостепной ландшафтной зоны независимо от степени нарушенности геологической среды преимущественным распространением пользуются воды кремнистого геохимического типа.

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. Основные выводы и обобщения, представленные в диссертации, опубликованы в изданиях, в том числе индексируемых в базах WOS и Scopus.

Апробация результатов исследования и публикации. Основные положения диссертации и результаты исследований докладывались и обсуждались *на международных конференциях* – Симпозиум по проблемам прикладной геохимии (Иркутск, 1994); Окружающая среда и экология Сибири, Дальнего Востока и Арктики (Томск, 2003); 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); Теория и практика геохимических поисков в современных условиях (Ужгород, 1988); «Подземные воды Востока России» (Тюмень, 1997; Красноярск, 2003); Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири (Томск, 2003); Совещание по экспериментальной минералогии (Сыктывкар, 2005); Сергеевские чтения: Инженерно-геологические и геоэкологические проблемы утилизации и захоронения отходов (Москва, 2005); Фундаментальные проблемы квартера: 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); Эволюция биосферы и техногенез (Чита, 2016).

Диссертационная работа выполнена в Институте природных ресурсов экологии и криологии СО РАН и является составной частью бюджетных исследований по проблемам изучения дренажных стоков отработанных рудных месторождений. При подготовке диссертации автор принимала участие в проектах ИПРЭК СО РАН 7.12.2.4. «Геохимическая среда как фактор биологического разнообразия и состояния водных экосистем верхнеамурского

бассейна» (2008-2009 гг.); VIII.79.1.1. «Гидрогеохимия, криогеохимия и электрофизические свойства ледяных образований в зоне техногенеза рудных месторождений Забайкалья» (2013-2016 гг.); IX.137.1.2 «Геохимия редких и редкоземельных элементов в природных и геотехногенных ландшафтах и гидрогеохимических системах» (2017-2020 гг.); интеграционном проекте СО РАН, ДВО РАН и УрО РАН № 23 «Трансграничные речные бассейны в азиатской части России: комплексный анализ состояния природно-антропогенной среды и перспективы межрегионального взаимодействия» (2012-2014 гг.).

Результаты работы освещены более чем в 40 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 и списка использованной литературы, включающего 189 наименований, в том числе 21 зарубежный источник. Работа представлена на 180 страницах, содержит 18 таблиц и 53 рисунка.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность за многолетнее сотрудничество, высокую требовательность, помощь и поддержку в работе научному руководителю кандидату геол.-мин. наук Леониду Васильевичу Замане. Автор искренне признателен коллегам – сотрудникам ИПРЭК СО РАН, доктору геол.-мин. наук С.В. Борзенко, доктору геол.-мин. наук Б.Н. Абрамову, доктору геол.-мин. наук Г.А. Юргенсону за искреннюю заинтересованность, поддержку и консультации в процессе написания работы. 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 и проведения полевых работ. Особая благодарность химикам-аналитикам Т.Г. Смирновой и Т.Е. Хвостовой, выполнившим основной комплекс физико-химических исследований вод. За помощь и консультации на заключительном этапе работы над диссертацией 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).

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ПРОБЛЕМЫ, МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 Состояние изученности и постановка проблемы

Вольфрам — металл с уникальными свойствами. Это самый тугоплавкий, а также один из самых твёрдых, тяжёлых и плотных металлов. Главной его особенностью, как легирующей добавки, является то, что он позволяет стали сохранить твердость и прочность при высоких температурах. Благодаря этому свойству вольфрам является ценным стратегическим материалом, из вольфрамовых сплавов изготавливают танковую броню, оболочки торпед и снарядов, детали двигателей самолетов, без него невозможно сделать лопасти для реактивных двигателей и инструменты для обработки сырья. Современные быстрорежущие стали содержат до 18% вольфрама.

По «распространенности в земной коре (0,007 масс. %) вольфрам уступает хрому, но превосходит молибден. Природные соединения вольфрама в большинстве случаев представляют собой вольфраматы – соли вольфрамовой кислоты H_2WO_4. Его кларк земной коры составляет (по Виноградову) 1,3 г/т, среднее содержание в горных породах (г/т): ультраосновных – 0,1; основных – 0,7; средних – 1,2; кислых – 1,9» (Зеликман и др., 1978.).

В Восточном Забайкалье он относится к широко распространенным элементам. Известно несколько сотен месторождений и рудопроявлений вольфрама, наиболее крупные из которых – Спокойнинское, Букукинское, Белухинское, Бом-Горхонское, Шумиловское и Дедовогорское. Генетически вольфрам связан с гранитоидами, характеризующимися пересыщенностью глиноземом, высокой кислотностью, повышенным содержанием олова и фтора (Рейф, 1990). Месторождения вольфрама локализуются как в самих материнских гранитных массивах и в зонах их экзоконтакта в песчано-сланцевых толщах, так и на контакте гранитоидов с карбонатными породами в зонах скарнов (Вольфсон,

1975; Барабанов, 1975). В процессе формирования вольфрамовых месторождений Забайкалья важное рудоконтролирующее значение имели разнонаправленные глубинные разломы в местах их пересечения (Горжевский, 1970).

Промышленное значение имеют вольфрамит, гюбнерит, ферберит и шеелит (Крайнов, 1965, Вольфсон, 1975). Месторождения вольфрама по главному рудному минералу делят на вольфрамитовые и шеелитовые. Руды вольфрама, как правило, комплексные. Кроме минералов вольфрама присутствуют молибденит, касситерит, берилл, висмутин, реже золото, антимонит, киноварь (Яковлев, 1986). Основные промышленные типы вольфрамовых месторождений – скарновые, грейзеновые и гидротермальные средне- и низкотемпературные.

Все вольфрамоворудные месторождения Забайкалья согласно классификации В.И. Сизых с соавторами (Сизых и др., 1985) объединяются в четыре рудные формации – вольфрам-молибденовая, вольфрам-оловянная, вольфрам-сурьмяно-ртутная и вольфрамовая. Месторождения W-Mo формации формировались при повышенной тектонической активности, как во время внедрения интрузивов, так и во время постмагматической деятельности. Главные морфологические типы месторождений здесь штокверки, минеральные залежи и кварцевые жилы. В рудных телах значителен набор сульфидных минералов – пирита, халькопирита, сфалерита и галенита. К этой формации относятся месторождения скарнового шеелит-сульфидного (Оланское, Уронайское и др.), грейзенового редкометально-молибденит-вольфрамитового (Конкурское), гидротермального шеелит-кварцевого (Снежное, Скалистое и др.), гидротермального вольфрамит-сульфидного (Бом-Горхон и др.) и гидротермального шеелит-молибденитового (Бугдаинское) типов.

Месторождения W-Sn формации образуются в терригенных прогибах, олово присутствует обычно в подчиненном количестве. Вольфрам ассоциирует с молибденитом, пиритом, галенитом, сфалеритом. Наибольший практический интерес представляют грейзеновые месторождения. К вольфрам-оловянной формации относятся месторождения трех типов: скарнового касситерит-редкометалльно-шеелитового (Зверинное, Аркиинское), грейзенового

вольфрамит-касситеритового (Шумиловское, Спокойнинское и др.) и гидротермального вольфрамит-касситеритового (месторождения Кукульбейского, Даурского рудных районов и др.).

Месторождения W-Sb-Hg формации не имеют видимой связи с интрузивными образованиями и представляют собой узкие минерализованные зоны в осадочных и метаморфических породах. Среди них отсутствуют скарновые и грейзеновые образования, большинство рудопроявлений опредставлено кварцево-рудными жилами и минерализованными зонами дробления. К этой формации относятся месторождения гидротермального вольфрамит-антимонит-киноварного типа (месторождения Барун-Шивеинское, Ново-Ивановское и др.).

Среди месторождений вольфрамовой рудной формации также отсутствуют грейзеновые и скарновые рудопроявления. Вольфрамовое оруденение приурочено к метаморфизованным толщам протерозойского возраста. Рудные тела имеют форму линз и пластообразных залежей. Этой формации принадлежат месторождения одного гидротермального метаморфогенного шеелитового типа (Веерное, Амфиболовое).

Характерной особенностью формирования состава вод в пределах рудных полей месторождений является наличие водных потоков рассеяния рудных компонентов, на выявлении и изучении которых построен гидрогеохимический метод поисков месторождений полезных ископаемых. Разработка теории формирования водных потоков рассеяния потребовала решения многих вопросов, без рассмотрения которых было невозможно эффективное использование метода. Прежде всего, требовалось углубленное изучение особенностей взаимодействия воды с горными породами и рудами (Гидрогеохимические методы …, 1982).

Был обоснован и доказан инконгруэнтный характер растворения алюмосиликатов, что определяет равновесно-неравновесную обстановку в системе вода - горная порода, при которой вода всегда неравновесна с первичной алюмосиликатной породой и одновременно равновесна с образующимися вторичными минералами (Шварцев, 1978, 1991, 1992, 1998, 2007; Геологическая

эволюция …, 2005). Была показана уникальность системы вода – алюмосиликаты, заключающаяся в ее способности к непрерывной эволюции, на каждой стадии которой формируются определенные вторичные минеральные новообразования и соответствующие им воды.

Одновременно, во второй половине 20 века началось активное количественное изучение водной миграции загрязняющих веществ в горнодобывающих регионах. Учёные из разных стран приступили к изучению влияния складированных отходов добычи и обогащения руд и дренажных стоков горнодобывающей промышленности насвойства природных вод. Было доказано, что наиболее опасными являютяса отходы сульфидных руд, окисление которых вело к формированию кислых дренажей, характеризующихся аномальными концентрациями тяжелых металлов, негативно влияющих на все компоненты ландшафта. Геохимические особенности таких вод в основном определяются значениями pH и Eh, высокими концентрациями аниона SO_4^{2-}, катионов H^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} и халькофильных элементов (Zn, Cu, Ni, Co, Pb и др.) (Смирнов, 1955; Смирнов, 1960; Тютюнова, 1987; Калинников, 1996; Колотов, 1992; Айриянц, Бортникова, 2000; Замана, 2013; Smith etc., 1994; Sato, 1960; Ahmed, 2010).

Вместе с тем, кажущиеся, на первый взгляд, менее опасными щелочные рудничные воды также несут значительную угрозу, поскольку в них большую подвижность проявляют высокотоксичные элементы, такие как мышьяк, сурьма, селен другие (Campbell, 2014; Lindsay, 2015; Nordstrom, 2015; Zhou, 2017). Вольфрам, активно мигрирующий в этих условиях, до недавнего времени рассматривали как экологически безопасный элемент. Однако работы последних лет показали, что помимо хронического профессионального воздействия при вдыхании загрязненной вольфрамом пыли и воздуха, он оказывает иммунотоксическое действие, стимулирующее, в частности, детский лейкоз, выявленный в Неваде, Аризоне и Калифорнии (США) (Kelly, 2013; Cao, 2019). Вольфрам, накапливаясь в почвах, вызывает изменения в микробных сообществах

и приводит к гибели значительной части бактериального компонента, а также может вызывать гибель различных растений и красных червей (Bilchicova, 2018).

Негативное влияние на окружающую среду добычи полезных ископаемых, наряду с загрязнением подземных и поверхностных вод, проявляется в виде нарушений земной поверхности, загрязнения воздуха, заболачивания и ухудшения состояния почв, деградации растительности и загрязнения ее токсичными компонентами. Добыча ртути в округе Сюшань (Чунцин, Юго-Западный Китай) (Xu, 2017) стала серьезной проблемой из-за загрязнения ртутью рек, почв и основного продукта питания местного населения – риса. В городе Закаменск (республика Бурятия), на территории которого находится Джидинский вольфрам-молибденовый комбинат, зафиксировано сильное загрязнение сельскохозкультур токсичными элементами, относящимися к I (свинец, мышьяк), II (медь, кобальт, молибден) и III (вольфрам) классам опасности (СанПиН 2.1.7.1287-03) (Дорошкевич, 2016).

Вместе с тем, исследованиями геохимии вод карьерного озера скарново-шеелитового вольфрамового месторождения Калверт в штате Монтана (Gammons, 2013), отработка которого была прекращена более 40 лет назад, показаны очень низкие, сопоставимые с фоновыми (природными), концентрации тяжелых металлов, содержания Ag, Al, Be, Cd, Co, Cu, Pb, Zn, Ni, Sn ниже пределов обнаружения метода (ICP-MS). В числе основных контролирующих факторов авторами названы малое количество сульфидных минералов в рудах, присутствие карбонатов в составе вмещающих пород и проточный гидрологический режим карьерного озера.

Наиболее благоприятными для водной миграции вольфрама являются щелочные обогащенные натрием воды, выделено три типа подземных вод, в которых постоянно обнаруживается вольфрам – грунтовые воды вольфрамовых месторождений, термальные щелочные трещинно-жильные воды кристаллических пород и щелочные воды аридной зоны (Крайнов, 1973). Так, концентрации вольфрама в азотных щелочно-натриевых термальных водах (pH – 9-10, T – 90-100^{o}C) составляют $2\text{-}3\cdot10^{-4}$ г/л. Гидрокарбонатные и сульфатные

натриево-кальциевые термальные воды Памира содержат до $3 \cdot 10^{-4}$ г/л вольфрама. Содержания вольфрама в гидротермах Байкальской рифтовой зоны изменяются от $5{,}0 \cdot 10^{-6}$ до $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ г/л при среднем значении $6.4 \cdot 10^{-5}$ г/л (Борисенко, Замана, 1978). Уникальные концентрации вольфрама, достигающие 0,07 г/л WO_3, обнаружены в рассолах озера Серлс США, характеризующихся высокой соленостью (34-36%) и щелочностью (pH 9,1-9,4) (Иванова, 1972). В углекислых минеральных водах Забайкалья (Загузин и др., 1980) концентрации вольфрама колеблются от менее 0,001 до 0,012 мг/л, при среднем содержании 0,0012 мг/л. Высокие концентрации вольфрама до 0,5 мг/л зафиксированы в слабощелочных дренажных стоках Тырныаузского вольфрамового месторождения (Хаустов, 2012). В кислых и нейтральных водах, дренирующих месторождения вольфрама, по данным С.Р. Крайнова (Крайнов и др., 1965), концентрация компонента составляет от 0,001 до 0,015 мг/л, а дальность миграции не более первых сотен метров, что объясняется действием осадительных барьеров (сорбция гидроксидами железа, марганца и др., образование труднорастворимых соединений). На значительно большие расстояния при благоприятных условиях мигрируют в водах горных районов в повышенных концентрациях такие элементы, как Zn, As, Sb, Cu, Ag.

В среднегорно-таежных условиях Забайкалья в пределах известных рудных узлов протяженности водных потоков рассеяния не превышают километра для W, Pb, Au, Ag и достигают нескольких километров для Zn, Mo, Cu, F (Погребняк, Толочко, 1985).

В России изучением проблемы рудничных дренажей вольфрамовых месторождений наиболее активно занимаются на Урале (Удачин, 2009; Аминов, 2010; Филиппова, 2014; Корнеева, 2017), в Алтайском крае – Калгутинское месторождение (Кац, 2006; Пузанов, 2007; Сакладов, 2008), в Северо-Кавказском регионе – Тырныаузское месторождение (Реутова, 2008; Хаустов, 2012), в Бурятии и Забайкальскальском крае – Джидинское, Бом-Горхонское месторождения (Ходанович, 2003; Еремин, 2004; Юргенсон, 2008; Смирнова, 2010; Замана, 2014; Дабаева, 2017; Плюснин, 2018). В числе основных факторов негативного воздействия Калгутинского месторождения на экологическое

состояние окружающей среды выделены: пылеунос и водный смыв твердого материала; испарение, фильтрация и сброс сточных вод; газообразные выбросы (Пузанов, 2007). Средние содержания тяжелых металлов в сточных и технологических водах Калтугинского рудника составляют (мг/л): W – 0,082-0,11; Mo – 3,26-12,49; Fe – 6,6-12,0; Cu – 3,8; Zn – 0,17-0,23; Pb – 0,017-0,025; As – 0,066 (Сакладов, 2008). По мере активизации горной добычи отмечено увеличение концентраций большинства показателей химического состава штольневых вод в среднем в 8-10 раз.

Слабощелочные дренажные воды Тырныаузского месторождения максимально содержат (мг/л): W – 0,5; Mo – 1,7; Cu – 0,04; Zn – 0,01; Pb – 0,08; As – 0,6; F – 2,8; Li – 1,4, что в условиях горного рельефа превращает их в объект повышенной экологической опасности и приводит к загрязнению речной сети, свидетельством чему являются концентрации тяжелых металлов в донных отложениях реки Баксан, достигающие следующих значений (мг/г): W – 0,8; Mo – 0,5; Pb – 0,15; Mn –1,5; Cu – 0,15; Zn – 0,15; Sr – 0,8 (Хаустов, 2012, 2012а).

Карьерные и шахтные воды в районе отработки сульфидно-вольфрамовых руд Джидинских месторождений (Ходанович и др., 2003) характеризуются низкими значениями pH (1,7-3,2), с содержаниями сульфат-иона от 2 до 7,5 раз превышающими ПДК. Концентрации токсичных элементов превышают ПДК: по Zn до 200 раз, Cd до 472, As до 10,8 раза, F до 1,5 раз, Cu до 2000 раз, Cr до 447 раз, Ni до 51 раза. В поверхностных водах содержание взвешенных веществ, As, Cd, F, Al, Cr, Mg, Fe, Cu, Zn превышает ПДК от 2 до 170 раз.

В Забайкалье изучением гидрогеохимических полей рудных месторождений помимо названных выше авторов занимались Е.В. Астрахан, В.П. Боровицкий, Б.А Воротников, И.Л. Грабовская, С.Д. Капранов, И.П. Онуфриенок, В.В. Поликарпочкин, П.А. Удодов, С.Л. Шварцев и другие. Проведенными исследованиями было показано, что в Забайкалье, в районах развития многолетнемерзлых пород островного типа, известные месторождения и рудопроявления на общем гидрогеохимическом фоне достаточно четко фиксируются по повышенному содержанию рудных компонентов в водах.

В пределах месторождений вольфрама, молибдена, флюорита и золота формируются достаточно протяженные (1,5-2,5 км) и контрастные водные потоки рассеяния фтора, что связано не только с повышенными содержаниями компонента в редкометальных гранитоидах Восточного Забайкалья, но и с присутствием его основного минерала флюорита в рудах месторождений (Митрофанов и др., 1983; Замана, 1990, 1992, 2005). Было выделено пять типов гидрогеохимических аномалий фтора в Забайкалье, в том числе техногенные, связанные с разведкой и разработкой редкометальных с сульфидами месторождений, с максимальными концентрациями в водах до 70 мг/л (Замана, 1992). Показано, что миграция фтора в техногенных потоках рассеяния сульфидсодержащего оруденения Забайкалья осуществляется в основном в форме металлофторидных, преимущественно алюминиевых комплексов (Замана, 1992, Замана, Букаты, 2004). Активная водная миграция фтора в разных геохимических обстановках дает возможность его применения в качестве поискового признака вольфрамового оруденения.

Интенсивность миграции и накопления компонентов в водных средах контролируется величиной pH, определяемой соотношением между количеством сульфидных минералов и их способностью продуцировать катионы водорода H^+ при окислении и количеством карбонатных минералов, способных эти катионы связывать, нейтрализуя, тем самым, кислые воды. В России изучением и разработкой методов количественной оценки кислотно-основных свойств минералов в разные годы занимались Д.С. Коржинский (1957, 1976), В.А. Жариков (1967, 1979, 1982), А.А. Маракушев (1973, 1976). П.А. Удодовым с соавторами (Удодов и др., 1959, 1962) был разработан и опробирован для месторождений разных генетических типов метод определения химической активности вмещающих горных пород, в соответствии с которым минералы и горные породы были поделены на пять классов – антиактивные, нейтральные, слабоактивные, повышено активные и сильноактивные. Позднее была разработана и предложена методика расчета кислотопродуцирующего (КП) и нейтрализующего (НП) потенциалов, основанная на измерениях содержаний в

горной породе серы сульфидов и углерода карбонатов (Desborough, 1998; Paktunc, 1999; Колонин, 2001; Гаськова, Бортникова, 2007). Определение фактического кислотопродуцирующего потенциала (ФКП), как разницы между КП и НП, позволяет прогнозировать степень экологической опасности на этапе подготовки к эксплуатации новых рудных объектов и также может быть использовано в разработке экологических мероприятий в районах действующих горнодобывающих предприятий.

Подвижность химических элементов в водных средах, а также степень их токсичности определяются формами существования. Исследованием миграционных форм компонентов в водах зоны гипергенеза месторождений занимались Л.В. Антропова, С.А Брусиловский, Ю.Ю. Бугельский, Г.М. Варшал, Г.А. Голева, С.Р. Крайнов, Б.А. Колотов, Г.А. Соломин, А.А. Айриянц, А.М. Эленбоген и другие. При определении миграционных форм компонентов раствора используют расчетные и экспериментальные методы. В основе расчетного метода лежат принципы химической термодинамики, выделяют два основных вида расчетов: 1) определение равновесного состояния всего многокомпонентного водного раствора – используют специально созданные компьютерные программы; 2) расчет форм одного химического элемента, основанный на решении системы уравнений, – осуществляется с использованием известных термодинамических констант (Лурье, 1971; Наумов и др., 1971).

Г.А. Голева (Голева, 1977), рассматривая процессы миграции и накопления рудных компонентов (Cu, Zn, Pb, Hg, Au, Cd, As, Mo и др.) в подземных водах зоны гипергенеза, приводит уравнения для расчета их основных неорганических форм миграции в широком диапазоне pH, а также результаты расчетов, согласно которым в ореольных водах сульфидсодержащих месторождений в кислых средах преобладают простые катионные и сульфатные комплексы, с ростом pH на смену им приходят гидроксидные, карбонатные, гидрокарбонатные и другие, в соответствии с концентрациями лигандов, формы.

Экспериментальные исследования состояний рудных компонентов в водах, дренирующих рудные поля месторождений Забайкалья, касались главным

образом нахождения долей растворенных и взвешенных форм. Для растворенных форм исследовались возможности миграции металлов (Au, Cu, Pb, Zn, Mo, W и др.) в виде коллоидных и истинных растворов, а также органических комплексов, определение неорганических форм выполнялось только для отдельных компонентов. На площади Бом-Горхонского рудного узла согласно (Погребняк и др., 1989) в составе коллоидных и истинных растворов переносилось в среднем (%): Fe – 56,2; Mn – 75,0; Zn – 87,5; W – 95,4; Mo – 95,9, соответственно во взвешенной форме мигрировало: Fe –43,8; Mn – 25,0; Zn – 12,5; W – 4,6; Mo – 4,1. С падением содержаний компонентов в водах потоков рассеяния по мере удаления от рудного источника было отмечено возрастание их доли в составе фильтрационной взвеси. Показана также возможность миграции в форме органических комплексов молибдена – до 6,5-16,3 % и вольфрама – до 70 %. Значительная часть элементов-гидролизатов (Fe, Mn, Al, Sn, W, Mo и др.) в зоне гипергенеза существует в виде коллоидных растворов, их растворимость при этом значительно возрастает (Погребняк, 1989).

Выведение компонентов из среды миграции возможно в результате формирования вторичной минеральной фазы и их осаждения на геохимических барьерах. Особенностью минеральных новообразований из водотока, дренирующего Барун-Нарынское хвостохранилище Джидинского вольфрам-молибденового комбината (Юргенсон, 2008) является их обогащенность алюминием и фтором. Экспериментальные исследования (Дабаева, Плюснин, 2017) по взаимодействию кислых поровых вод, формирующихся в песках хвостохранилища Джидинского вольфрам-молибденового комбината, с известняком показали формирование на поверхности его зерен минеральных новообразований двух видов: а) мелких кристаллов ангидрита, гипса, флюорита и шеелита, покрывающих поверхность зерна в виде пленки, б) гидроксидов алюминия и железа, выделяющихся в виде объемных скоплений, имеющих четкую поверхностью раздела с материнским минералом, в их составе присутствовало значительное количество Mn, Zn, Cd.

Посредством термодинамических расчетов (Еремин, 2014) определены ассоциации возможных вторичных минеральных фаз, формируемых техногенными водами рудника Бом-Горхон, в числе которых алюмосиликаты (биотит, монтмориллонит), гидроксиды железа и марганца, сульфаты цинка, меди, магния, кальция, стронция, карбонаты кальция, магния и другие, большая часть из которых присутствует в продуктах современного минералообразования в породных отвалах рудника.

Понятие о геохимических барьерах впервые было введено А. И. Перельманом (Перельман, 1975, 1989), который выделял два основных типа геохимических барьеров – природные и техногенные, подразделяющиеся, в свою очередь, на классы – физико-химические, механические и биогеохимические. В дальнейшем изучением процессов формирования геохимических барьеров занимались Н.С. Касимов, Н.П. Солнцева, Е.Н. Борисенко, В.А. Алексеенко, Т.Т. Тайсаев, Н.Г. Максимович и другие, что позволило дополнить классификацию новыми элементами. В частности, В.А. Алексеенко (Алексеенко, 2003) был выделен новый, третий тип геохимических барьеров – техногенно-природный, формирующийся при наложении природных барьеров на техногенные. Им же в числе техногенных барьеров было предложено выделять класс социальных барьеров, объединяющих зоны складирования и захоронения промышленных и бытовых отходов (Алексеенко, 1997, 2003). Концентрация на геохимических барьерах значительной части тяжелых металлов способствует очищению вод, что особенно важно в районах, подверженных техногенному загрязнению. Согласно (Крайнов и др., 2004) в районах сульфидсодержащих месторождений в зоне гипергенеза наиболее активно действуют гидролитический и карбонатный геохимические барьеры.

Не менее важна роль сорбционного геохимического барьера. Наиболее известными осадителями вольфрама из кислых вод зоны гипергенеза являются гидроксиды железа и марганца (Плотников, 1968, Крайнов и др., 1965, Крайнов, 1973; Загузин, Погребняк, 1981), часто выпадающие в осадок при смешивании кислых дренажей сульфидных месторождений с нейтральными и

слабощелочными гидрокарбонатными фоновыми водами, о чем свидетельствует интенсивное ожелезнение донных осадков. Исследования сорбции вольфрама из водных растворов разными минералами (кварц, пирит, гетит, кальцит, флюорит, каолинит, монтмориллонит и др.) в кислой обстановке показали заметное увеличение сорбционной активности по отношению к вольфраму для пирита и гетита; максимальная сорбция наблюдается соответственно при pH 5 для пирита и 3 для гетита (Погребняк, Толочко, 1985).

Зачастую по периферии техногенных водоёмов (карьерные озера, водохранилища, пруды шламохранилищ) на камнях и грунтах в руслах ручьев и т.п. можно наблюдать минеральные скопления, образовавшиеся на испарительных геохимических барьерах. Особенностью этих барьеров является действие в условиях самых разнообразных по химизму обстановок, главным фактором, при этом, выступает климат. Изучением современного минералообразования в Шерловогорском рудном районе (Юргенсон, Филенко, 2018) было установлено выделение на испарительных геохимических барьерах минеральных ассоциаций сульфатов железа, марганца, меди, цинка, кадмия, никеля, кобальта и магния.

Таким образом, проведенный краткий обзор гидрогеохимической литературы свидетельствует о существовании большого числа работ, освещающих проблему негативного воздействия рудничных дренажей на природные воды, в них приводятся многочисленные данные о распределении тяжелых металлов в техногенных средах, контрастности рудничных вод по отношению к фону и ПДК, показаны особенности вторичного минералообразования. При этом, однако, остаются недостаточно проработанными вопросы эволюции химического состава вод, формирования их геохимических типов, решение которых необходимо для выявления основных механизмов и факторов трансформации вод, находящихся под влиянием рудной минерализации как в естественных, так и в нарушенных горной добычей условиях.

1.2. Методы исследований

Методы исследований носили комплексный характер и включали полевые работы, лабораторные исследования, обработку и анализ полученных данных. До конца 1990-х годов проводилось площадное опробование районов месторождений, которое осуществлялось согласно методическим указаниям по проведению гидрогеохимических поисков рудных месторождений (Инструкция по геохимическим методам…, 1983). Далее исследования были ориентированы преимущественно на изучение гидрогеохимии зоны техногенеза месторождений и эколого-геохимических последствий их разработки, в соответствии с чем выбирались и точки опробования.

Гидрогеохимическое опробование проводилось в летнюю межень. Опробовались водотоки и проявления подземных вод (родники, заболоченности, мочажины), горные выработки, отбирались также пробы вторичных новообразований. Объем водной пробы составлял 3 литра: один литр на общий анализ и по 1 л для концентрирования Mo, W, Sn и цветных металлов (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Ag). Концентраты готовились в соответствии с апробированными методиками (Загузин и др., 1980; Банщиков и др., 1985). Полученный концентрат вместе с фильтром просушивали и отправляли в лабораторию для проведения анализа. Концентрирование, измерения pH и Eh выполнялись в полевых условиях на месте или в полевой лаборатории в день отбора проб.

Кроме того, с 2013 года отбирались пробы воды для последующего анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) – вода, отфильтрованная через мембранный фильтр (0,45 мкм), отбиралась в пластиковые пробирки (15 мл) с добавлением особо чистой концентрированной HNO_3. Химический анализ вод выполняли в аттестованной лаборатории ИПРЭК СО РАН (химики-аналитики Т.Г. Смирнова, Т.Е. Хвостова). Определения анионов (CO_3^{2-}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, F^-), биогенных компонентов (Si, $P_{общ.}$), перманганатной окисляемости (ПО) осуществлялись общепринятыми методами (Таблица 1.1). Количественные анализы концентратов проводились эмиссионно-спектральным методом на спектрографе ДФС-8/2 (Mo, W, Sn) и атомно-адсорбционным методом

Таблица 1.1 – Определяемые показатели химического состава вод в лаборатории ИПРЭК СО РАН (Чита)

Показатель	Ед.изм.	Метод определения и шифр методики измерений	Предел обнаружения	Средний хим. состав вод* (Шварцев, 1998)	Кларк речной воды (Соловов, 1990)
pH	ед. pH	Пт - ГОСТ 31957-2012	1,00	7,00	–
CO_3^{2-}	мг/л	Тт - ГОСТ 31957-2012	6,00	–	–
HCO_3^-	“–“	“–“	6,10	125	–
SO_4^{2-}	“–“	Тт - ГОСТ 31940-2012 Тб - ГОСТ 31940-2012	50,0 2,00	4,60	–
Cl^-	“–“	Тт - РД 52.24.402-2005	1,00	4,00	5,50
F^-	“–“	Пт - РД 52.24.360-2008	0,19	0,46	0,10
$P_{общ.}$	“–“	Ф - ГОСТ 18309-2014	0,005	0,007	0,04
ПО	мгО/л	Тт - ГОСТ Р 55684-2013	0,25	–	–
NO_3^-	мг/л	Пт - РД 52.24.367-2010	0,03	–	2,14
NO_2^-	“–“	Ф - ГОСТ 33045-2014	0,003	–	1,64
NH_4^+	“–“	“–“	0,10	–	0,64
Si	“–“	Ф - ПНД Ф 14.1:2:4.215-06	0,50	7,90	6,00
Ca^{2+}	“–“	ПААС - ГОСТ 31954-2012	1,00	20,0	12,0
Mg^{2+}	“–“	“–“	1,00	9,30	2,90
Na^+	“–“	ПАЭС - ПНД Ф 14.1:2:4.138-98	1,00	13,6	5,00
K^+	“–“	“–“	1,00	1,70	2,00
Sr	“–“	“–“	0,01	–	50,0
Li	“–“	“–“	0,001	0,20	2,50
Al	мкг/л	ААС ЭТА - ГОСТ 31870-2012	10,0	300	160,0
Fe	“–“	“–“	40,0	180	40,0
Mn	“–“	“–“	1,00	7,30	10,0
Zn	“–“	“–“	1,00	13,7	20,0
Cu	“–“	“–“	1,00	4,40	7,00
Pb	“–“	“–“	1,00	2,70	1,00
Ni	“–“	“–“	1,00	2,90	2,50
Co	“–“	“–“	1,00	0,50	0,30
Ag	“–“	“–“	0,50	0,09	0,20
Cd	“–“	“–“	0,10	–	0,20
As	“–“	“–“	5,00	0,30	2,00
Cr	“–“	“–“	1,00	0,90	1,00
Hg	“–“	БААС - ПНД Ф 14.1:2:4.20-95	0,01	–	0,07
Mo	“–“	ПАЭС - ГОСТ Р 51309-99	0,10	1,90	1,00
W	“–“	“–“	0,10	–	0,03
Sn	“–“	“–“	0,10	0,10	0,04

Примечание: * – средний хим. состав подз. вод зоны интенсивного водообмена провинции с ММП; методы анализа вод: Пт – потенциометрия; Тт – титриметрия; Тб – турбидиметрия; Ф – фотометрия; ПААС – атомно-абсорбционная спектрометрия с пламенной атомизацией; ПАЭС – пламенная атомно-эмиссионная спектрометрия; ААС ЭТА – атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией; БААС – беспламенная атомно-абсорбционная спектрометрия

с помощью спектрофотометра AAS-3 (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Sr, Al, Cu, Zn, Pb, Fe, Mn, Ni, Co, Ag, As, Cr, Li, Hg). С 2004 года концентрации металлов, за исключением вольфрама, молибдена и олова, определяли напрямую методом атомной бсорбции на спектрофотометре SOLLAR 6M. Химический анализ воды методом ICP-MS проводился в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) на приборе ELEMENT2 (Таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Определяемые показатели химического состава вод, выполненные методом ИСП-МС (ИГХ СО РАН, Иркутск)

Показа-тель	Ед. изм.	Метод определения	Предел обнаружения	Кларк речной воды (Соловов, 1990)
Li	мкг/л	ИСП-МС НСАМ №480Х	0,02	2,50
Be	“–“	“–“	0,003	0,16*
Al	“–“	“–“	1,00	160,0
Cr	“–“	“–“	0,02	1,00
Co	“–“	“–“	0,005	0,30
Ni	“–“	“–“	0,03	2,50
Zn	“–“	“–“	1,00	20,0
As	“–“	“–“	1,00	2,00
Sr	“–“	“–“	0,06	50,0
Y	“–“	“–“	0,0006	0,70
Zr	“–“	“–“	0,002	2,60
Nb	“–“	“–“	0,0006	0,001
Mo	“–“	“–“	0,04	1,00
Ag	“–“	“–“	0,0009	0,20
Cd	“–“	“–“	0,002	0,20
Sn	“–“	“–“	0,02	0,04
La	“–“	“–“	0,0013	0,05
Ce	“–“	“–“	0,001	0,08
Pr	“–“	“–“	0,0002	0,007
Nd	“–“	“–“	0,0005	0,04
Sm	“–“	“–“	0,0002	0,008
Eu	“–“	“–“	0,0002	0,001
Gd	“–“	“–“	0,0003	0,008
Tb	“–“	“–“	0,00004	0,001
Dy	“–“	“–“	0,0001	0,005
Ho	“–“	“–“	0,00005	0,001
Er	“–“	“–“	0,00009	0,004
Tm	“–“	“–“	0,00004	0,001
Yb	“–“	“–“	0,0001	0,004
Lu	“–“	“–“	0,00004	0,001
W	“–“	“–“	0,22	0,03
Th	“–“	“–“	0,0007	0,10
U	“–“	“–“	0,0004	0,50

Примечание: * – средняя концентрация Be в водах выщелачивания (Шварцев, 1998); ИСП-МС - масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Корректность применяемых для анализа вод методов подтверждается сравнением пределов обнаружения с данными среднего состава вод зоны выщелачивания (Шварцев, 1998) и кларками речных вод (Соловов, 1990), приведенными в таблицах 1.1 и 1.2.

Пробы вторичных минеральных образований анализировались на химический (спектральный анализ – ЗабНИИ, г. Чита, аналитик В.И. Мальцев; силикатный анализ – ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ, аналитики Э.М. Татьянкина, И.В. Боржонова; рентгенофлуоресцентный анализ - ИГ Коми НЦ УРО РАН, Сыктывкар, аналитик С.Т. Неверов) и минеральный (рентгенофазовый анализ – ИЗК СО РАН, Иркутск, аналитик Ущаповская З.Ф.) составы.

Анализ и обобщение результатов исследований проводились с учетом геолого-структурных, гидрогеологических и ландшафтно-климатических особенностей исследованных районов. Исследованные потоки рассеяния месторождений, являвшиеся водотоками первого-второго порядка, ввиду опробования в меженный период интерпретировались нами 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.

В работе использованы общепринятые классификации вод (Овчинников, 1955; Посохов, 1975), согласно которым наименование вод по их ионному составу дано по мере нарастания: в начале подчиненные ионы, в конце – преобладающие. По величине pH воды подразделяются на «сильно кислые (< 3), кислые (3-5); слабо кислые (5-6,5); нейтральные (6,5-7,5); слабо щелочные (7,5-8,5); щелочные (8,5-9,5) и сильно щелочные (> 9,5)», а по величине минерализации (г/л) выделяют воды: «ультрапресные (<0,2); пресные (0,2-0,5); пресные с относительно повышенной минерализацией (0,5-1,0); солоноватые (1,0-3,0)» и т.д.

Применялись методы математической статистики (корреляционный и факторный анализ) (Боровиков, 1997). Значения компонентов, не обнаруженных в процессе анализов вод при статистической обработке, принимались за половину

предела обнаружения (Таблица 1.1). Хранение и обработка аналитических и картографических данных осуществлялись с помощью средств пакетов программ MS Exel, Statistica; Photoshop, OriginPro. Термодинамические расчеты, в том числе расчет равновесий в системе вода-порода, а также форм миграции рудных и сопутствующих компонентов, проводились с использованием программного комплекса HydroGeo (Букаты, 2002) и общепринятых методов с помощью справочных материалов (Наумов и др., 1971; Лурье, 1971). Для визуализации результатов расчета равновесий вод использовался метод построения диаграмм (Гаррелс, Крайст, 1968; Шварцев, 1998).

В модели HydroGeo (HG32) для оценки термодинамических равновесий применяется показатель насыщенности раствора:

$$L = lnK - lnP,$$

где K – термодинамическая константа равновесия реакции осаждения минерала из раствора, P – произведение активности участвующих в этой реакции веществ.

Положительные значения показателя насыщенности указывают на пересыщение, отрицательные – на недонасыщение, равные нулю – на равновесие раствора и минерала.

Для расчета коэффициента концентрации (Кк) компонентов в исследуемых водах определялись их фоновые концентрации, которые выполнялись согласно методическим рекомендациям (Инструкция …, 1983; Беус и др., 1975; Соловов, 1990) с использованием пакета программы MSExel. Для каждой выборки определялся закон распределения, в зависимости от которого за фоновое значение принималась средняя арифметическая (нормальное распределение) или средняя геометрическая (логнормальное распределение) величина, а при нарушении нормальности распределения – медиана, как наиболее надежная оценка фона, так как ее значения практически не подвержены влиянию аномальных концентраций (Марченко, 2006; Копылов, 2011; Селиванова, 2014).

ГЛАВА 2. ЛАНДШАФТНО-КЛИМАТИЧЕСКИЕ И ГЕОЛОГО-ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РАЙОНОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Физико-географические условия

Вольфрамовые месторождения Белуха, Букука, Антонова Гора, Спокойнинское и Уронайский рудный узел расположены в юго-восточной части Забайкальского края (Рисунок 2.1) в области распространения Забайкальских средних и низких гор, относящихся к Байкало-Становому геологическому блоку (Зорин, 1971; Мещеряков, 1972). Область неоднородна по морфоструктурному строению, на ее территории выделяются отрицательные и положительные морфоструктурные зоны.

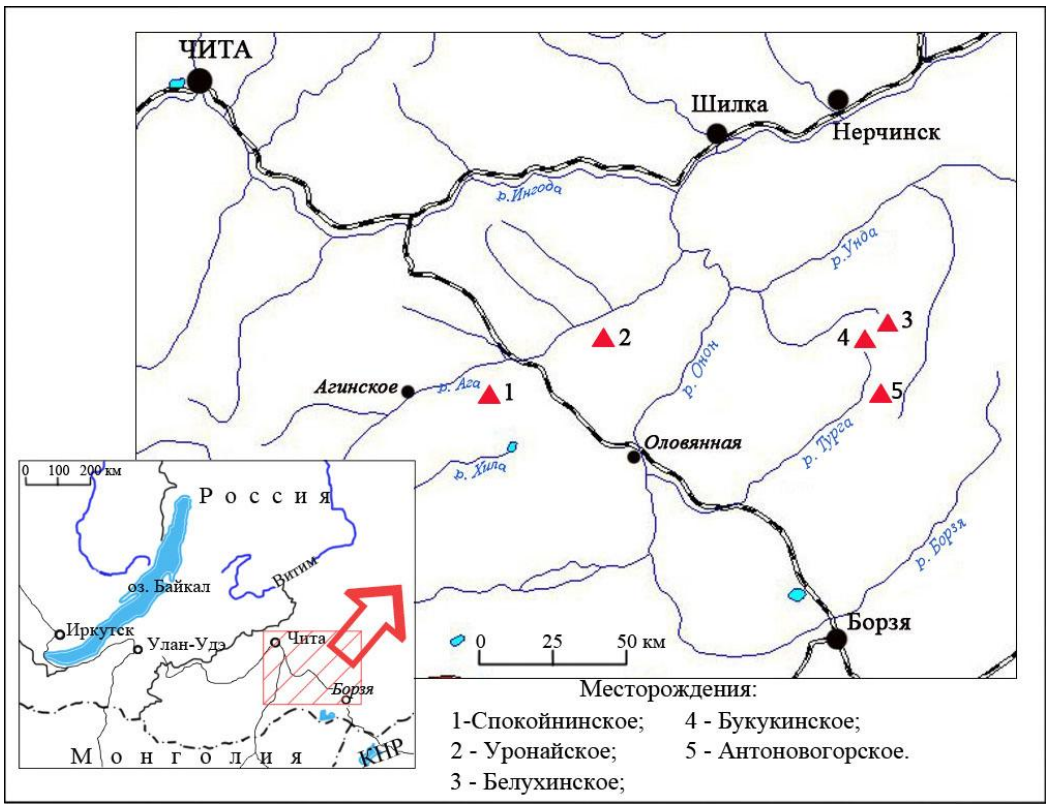


Рисунок 2.1 – Местоположение рудных объектов

Наибольшие высотные отметки Кукульбейского горного массива, расположенного в пределах западной части положительной Ундино-Газимурской морфоструктурной зоны (Зорин, 1971), составляют 1323 м (гора Букука) – 1412 м

(гора Белуха). В пределах этих двух горных вершин расположены одноименные вольфрамовые месторождения. По характеру рельефа район Букука-Белухинского рудного узла представляет собой цепь вершин, вытянутых в виде полосы в северо-восточном направлении. Северо-восточные склоны падей задернованы и густо залесены, склоны юго-западной экспозиции часто обнажены и залесены только на отдельных участках, крутизна склонов достигает 45^0. Превышение водораздельных вершин над дном падей не более 500 м.

Южнее Букука-Белухинского рудного узла в пределах хребта Кукульбей находится Антоновогорское месторождение вольфрама (Алексеев, 1956), расположенное на северо-восточном склоне Антоновой Горы, абсолютная отметка которой 1378,3 м. Склоны падей характеризуются большой крутизной, достигающей $45\text{-}50^0$. Долины ручьев в окрестностях Антоновой горы узкие, обычно обладают асимметричным поперечным профилем. Относительные превышения достигают 400-500 м. Северные склоны сопок повсеместно залесены, южные склоны большей частью свободны от лесного покрова.

Ручьи, дренирующие Букукинское, Белухинское и Антоновогорское месторождения относятся к бассейну р. Онон. Сток на ручьях и реках приурочивается к периоду летних дождей и весеннего снеготаяния, и в связи с горным рельефом местности осуществляется очень быстро и интенсивно.

Рельеф большей части района Спокойнинского и Уронайского месторождений, приуроченных к Агинской отрицательной морфоструктурной зоне, низкогорный, холмисто-увалистый. В его пределах выделяются две основные орографические единицы: а) горные массивы; б) слабо всхолмленные поверхности (Кужелева, 1954).

Горные массивы представлены хребтами Могойтуйским и Борщовочным, которые почти строго параллельными грядами протягиваются с юго-запада на северо-восток. Оба месторождения приурочены к отрогам Борщовочного хребта – хребты Хангилай-Шилы (абс. отм. 1066,8 м – Спокойнинское месторождение) и Уронай (абс отм. 975,5 м – Уронайский рудный узел.). Относительные превышения хребтов над долинами рек Аги и Хилы, а также над низовьями

боковых распадков, составляет 250-300 м. Оба хребта рассечены сетью параллельных эрозионно-тектонических долин. Долины распадков широкие с корытообразными поперечными профилями, сужающиеся к верховьям. *Слабо всхолмленные возвышенности*, расположенные южнее месторождений, являются переходной морфологической единицей от области развития горных массивов к равнинным степным пространствам.

Климат рассматриваемых районов и, в целом, Забайкалья суровый, резко континентальный (Природные условия …, 1965; Типы местности …, 1961), характеризуется отрицательной среднегодовой температурой, ее большими суточными и годовыми амплитудами, малым количеством осадков и их крайне неравномерным распределением по сезонам года. Средняя годовая температура воздуха колеблется в пределах от долей градуса до –4,0°С (Шполянская, 1978). В годовом ходе температура воздуха имеет минимум в январе и максимум в июле, характерны очень большие амплитуды колебаний температуры воздуха, достигающие 40–50°С. Абсолютные максимальные температуры достигают 36–38°С, абсолютные минимальные температуры -55 ÷ -57°С. Июльские температуры воздуха в степях Юго-Восточного Забайкалья и в межгорных впадинах выше среднеширотных на 1–2° и составляют 19,4–21,9°С.

Низкие зимние температуры обуславливают глубокое промерзание грунтов, длительную сезонную консервацию в твердом состоянии приповерхностных грунтовых вод и образование наледей. Характерным для Восточного Забайкалья является неравномерное нагревание склонов: в зимние месяцы северные склоны получают почти в 10 раз меньше солнечной радиации, чем южные, поэтому на первых наблюдаются более суровые микроклиматические условия и наименьшие среднегодовые температуры горных пород (Втюрина, 1962; Шполянская, 1978, Мальчикова и др., 2000). Описываемые территории расположены в пределах районов с островным распространением многолетнемерзлых пород (ММП).

Для среднегорной части Восточного Забайкалья, куда входит Кукульбейский горный хребет, характерны наиболее низкая температура

ММП (-0,5ºС) с мощностью до 50 м в пределах долин и северных склонов. Все остальные склоны и водоразделы, как правило, лишены ММП. Верхняя граница ММП иногда сливается с нижней границей сезонной мерзлоты, мощность которой достигает 3-5 м. Нижняя граница ММП вскрыта горными выработками на глубине 25-30 м и достигает наибольшей глубины в пониженных частях рельефа.

Уронайское и Спокойнинское месторождения расположены в пределах низкогорья. Многолетняя мерзлота здесь встречается только в наиболее увлажненных, заболоченных, глубоких котловинах и на засоленных участках. Температура грунтов не опускается ниже минус 0,2–0,5ºС, мощность ММП изменяется от 2,0–3,0 до 10,0–15,0 м (Шполянская, 1978).

Годовая сумма осадков в пределах изученных районов месторождений составляет 307-411 мм/год, характерно увеличение их с высотой местности. Наибольшее количество осадков приходится на июль и август (Богданова, 1978). Ливневый характер выпадения осадков в условиях расчлененного рельефа больше благоприятствует стоку дождевых вод в реки, нежели пополнению за их счет запасов подземных вод. Средняя величина минерализации атмосферных осадков Забайкалья составляет 24,3 мг/л. По составу осадки HCO_3-Na-Ca и Ca-Na. Согласно (Богданова, 1978; Иванов, 1978) при последовательной смене зоны степи на зону лесостепи, а затем тайги происходит закономерное снижение общей минерализации и увеличении доли ионов HCO_3^- и Ca^{2+}.

Зимние осадки составляют в среднем 15-20 мм (около 5% от годовой суммы), что благоприятствуют глубокому сезонному промерзанию грунтов и сохранению многолетнемерзлого состояния пород на значительной площади.

Наиболее высокая относительная влажность воздуха наблюдается в декабре (Шполянская, 1978). Весной в Забайкалье относительная влажность понижается до 20-30%. Около 60% выпадающих на землю атмосферных осадков исключается из поверхностного и подземного стока и расходуется на испарение. Индекс сухости, равный отношению радиационного баланса к количеству тепла, затрачиваемого на испарение, изменяется в Забайкалье от 0,7

до 1,8. В горно-таежных районах Забайкалья индекс сухости находится в пределах 0,7-1,0, что говорит о достаточном увлажнении территории, в степных районах индекс составляет 1,5-1,8, что свидетельствует о значительном дефиците влаги.

Основными зональными типами ландшафтов Юго-Восточного Забайкалья являются – горно-таежный, лесостепной и степной. Согласно (Михеев, 1977) районы изученных месторождений и непосредственно прилегающие к ним территории расположены в пределах двух ландшафтных зон – средне- и низкогорной, а также подгорной и горно-котловинной межгорных понижений (Рисунок 2.2).

Для водоразделов и верхних частей склонов районов Букукинского, Белухинского и Антоновогорского месторождений характерны лиственничные светлохвойные горно-таежные и сосново-лиственничные с примесью березы и осины светлохвойные горно-таежные; для нижних частей склонов – горно-таежные лесостепные лиственнично-сосновые травяные, для падей – горно-подтаежные лесостепные лиственные ландшафты и луговая степь. В пределах месторождений Агинского рудного района развиты ландшафты – лиственнично-сосновые травяные горно-таежные лесостепные, горные и высоких равнин степные, а также степные и лугово-степные.

Согласно (Ногина, 1964) территория Забайкалья выделяется как самостоятельная экстраконтинентальная Забайкальская почвенная провинция, к основным особенностям которой следует отнести укороченность почвенного профиля, низкое содержание гумуса, длительное и глубокое промерзание и наличие многолетней мерзлоты. Почвы в пределах таежных и лесостепных ландшафтных зон имеют относительно высокое содержание железа в верхних горизонтах почвенного профиля.

В районе Кукульбейского рудного узла широкое распространение получили таежно-мерзлотные ландшафты Джагдинской группы (Перельман, 1975), развитые преимущественно по долинам и северным склонам с наличием ММП. Характерными для них являются участки с поверхностным заболачиванием.

Причем, близкое залегание ММП определяет развитие заболачивания не только в низинах, но и на пологих склонах.

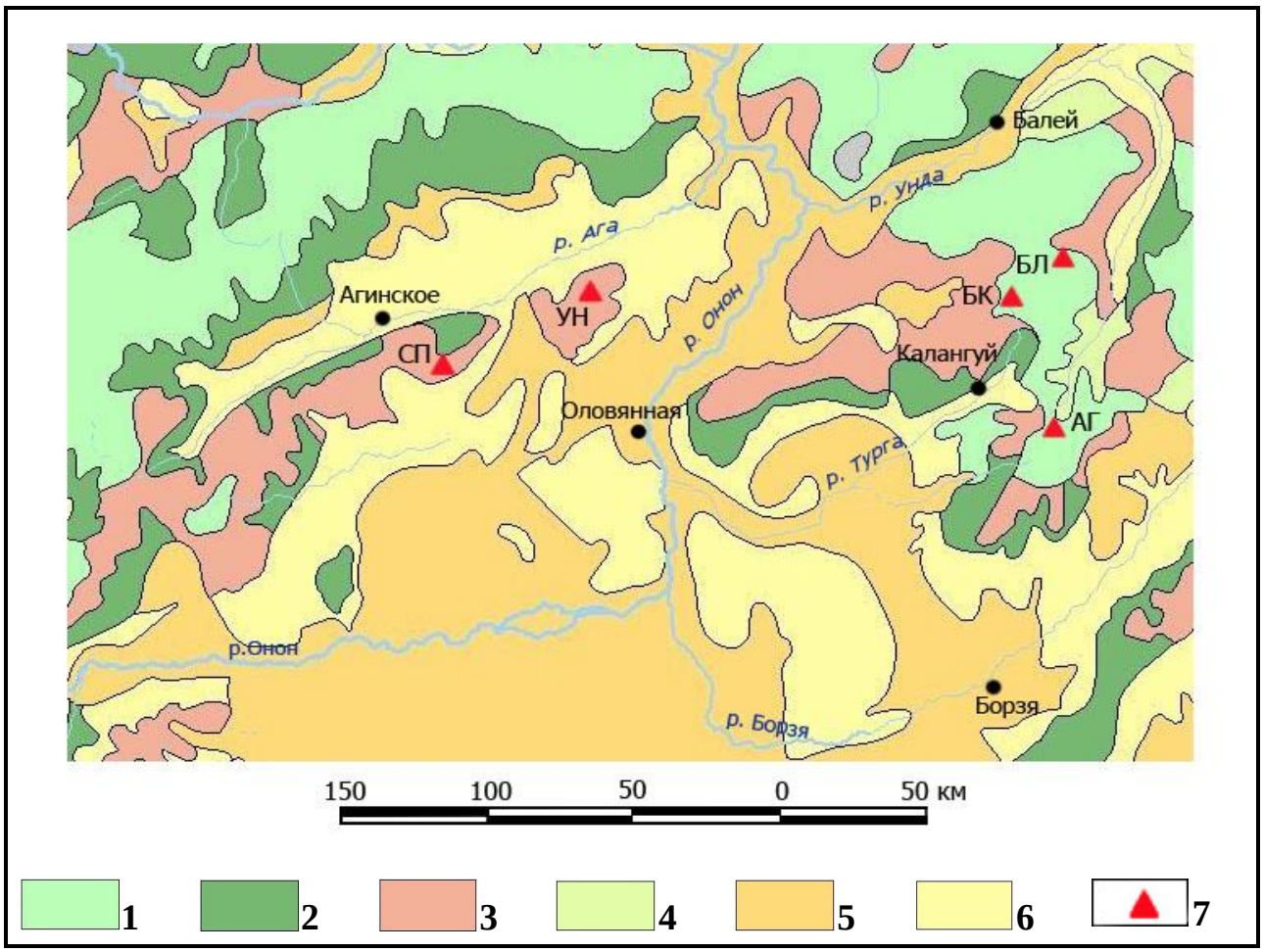


Рисунок 2.2 – Фрагмент карты ландшафтов юга Восточной Сибири (под ред. В.Б. Сочавы, 1977):

I. Низко- и среднегорные ландшафты (1200-1550-600 м): 1 - лиственничные светлохвойные горно-таежные; 2 - сосново-лиственничные с примесью березы и осины светлохвойные горно-таежные; 3 - лиственнично-сосновые травяные горно-таежные лесостепные; 4 - лесостепные горно-подтаежные лиственные и луговая степь; 5 - горные и высоких равнин степные (800-1000 м);

II. Подгорные и горно-котловинные ландшафты межгорных понижений (600-300 м): 6 - степные и лугово-степные. 7 - места расположения рудных объектов: СП – Спокойнинское, УН – Уронайское, БК – Букукинское, БЛ – Белухинское, АГ – Антоновогорское месторождения

В почвах на таких участках развивается оглеение, образуются характерные кислые (pH до 4) подзолисто-болотные почвы. Почвенные и грунтовые воды имеют здесь низкую минерализацию, содержат повышенные количества органических кислот и железа. На не заболоченных участках преобладают кислые ожелезненные неоподзолистые почвы лиственничной тайги (Ногина, 1964).

В районах сульфидных месторождений, расположенных в пределах горно-таежной зоны, формируются ландшафты с сернокислым классом водной миграции (Перельман, 1975), характеризующиеся сильнокислыми, с повышенным содержанием SO_4-иона и металлов водами. Почва и растительность в их пределах обогащены различными рудными элементами. Особенностью таежно-мерзлотных ландшафтов в пределах изученных месторождений является наличие зон таликов, образовавшихся под действием тепла, выделяющегося при окислении сульфидов.

Спокойнинское месторождение и Уронайский рудный узел расположены в пределах Читинской группы сибирских лесостепных ландшафтов (Перельман, 1975). Лесостепные перелески из березы, осины, лиственницы и сосны, расположены на склонах северной экспозиции и глубоких долин небольших рек. Почвы глубокопромерзающие темно-серые лесные или неоподзоленные дерновые (Ногина, 1964), древостой негустой, под его пологом обычно пышный покров из степных и лугово-лесных трав. В лесостепной зоне преобладают мерзлотные лугово-лесные почвы.

На протяжении длительного времени в районах месторождений Букука, Белуха и Антонова Гора велась промышленная добыча. Извлечение рудных компонентов осуществлялось на местных обогатительных фабриках. После ликвидации рудников рекультивация не проводилась, отходы обогащения были размыты, пески вынесены в речную сеть на удаление до 4-5 и более километров. Промышленная разработка на Спокойнинском месторождении ведется в настоящее время.

Как следствие, в районах рудников и обогатительных фабрик широкое развитие получили антропогенные горнопромышленные комплексы (Федотов и др., 1977; Мильков, 1973), включающие в себя, карьеры с отвалами, штольни, терриконики, хвосты и гидрозолоотвалы обогатительных фабрик. Такие антропогенные комплексы выделяют в особый карьерно-отвальный тип ландшафта (Рисунок 2.3).

а

б

в

г

д

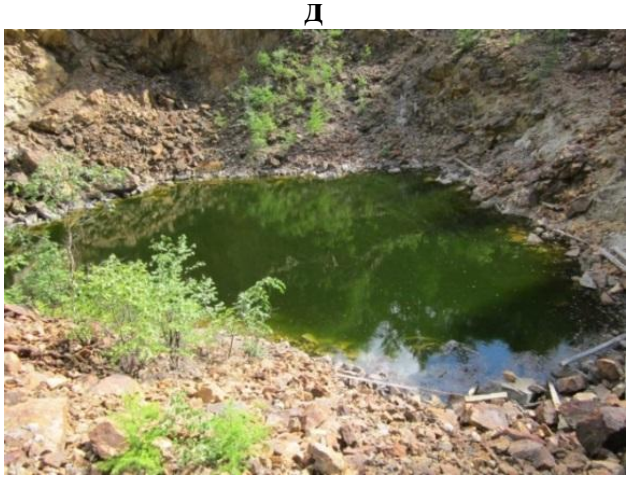


Рисунок 2.3 – Типы местности карьерно-отвальных ландшафтов:
1 – обнаженный карьерно-отвальный тип местности в районах Букукинского (а), Белухинского (б) и Антоновогорского (в) месторождений;
2 – антропогенные донно-карьерные озера в районе Спокойнинского (г) и Букукинского (д) месторождений

В составе карьерно-отвальных ландшафтов изученных районов выделяются два типа местности:

1. Обнаженный (лишенный или почти лишенный растительного покрова) карьерно-отвальный тип местности (Рисунок 2.3 а, б, в). Это отвалы сложенные непригодными для биологического освоения породами – крупноглыбовые отвалы и терриконики вмещающих пород и токсичные грунты, слагающие хвосты обогатительных фабрик. Сюда же относятся шламовые поля горно-

обогатительных комбинатов (гидрозолоотвалы, не покрытые водой), полностью лишенные растительности. Такой тип местности характерен для Букукинского, Белухинского, Антоновогорского и Спокойнинского месторождений.2. Антропогенные донно-карьерные озера (Спокойнинское и Букукинское месторождения), в питании которых принимают участие как подземные, так и поверхностные воды (Рисунок 2.3 г, д).

2.2. Геологические условия и состав оруденения

Вольфрамовые месторождения Кукульбейского и Агинского рудных районов приурочены к оловянно-вольфрамовому металлогеническому поясу Забайкалья (Смирнов, 1955; Левицкий и др., 1963; Рыбалов, 2002), расположенному южнее системы Монголо-Охотских разломов. В его пределах сосредоточена основная масса оловянных, вольфрамовых и редкометальных месторождений Центрального и Восточного Забайкалья. Главными полезными ископаемыми Кукульбейского рудного района являются вольфрам, олово, тантал, ниобий, литий и флюорит, известны также молибден, золото, висмут, сурьма, бериллий, свинец, мышьяк и другие. Ведущее место в Агинском рудном районе занимают тантало-ниобаты и вольфрам, известны также железо, титан, цветные, благородные и редкие металлы, флюорит и другие полезные ископаемые. Изученные вольфрамовые месторождения относятся к двум рудным формациям – вольфрам-оловянной и вольфрам-молибденовой (Таблица 2.1) (Сизых, 1985).

Месторождения W-Sn рудной формации (Таблица 2.1) приурочены к участкам развития песчано-сланцевых образований, прорываемых интрузивными массивами (Дружинин, 1968). Положение интрузивов контролируется разломами, их сочленениями и пересечениями. На местности эти разломы прослеживаются в виде полосы развития даек, раздробленных пород, и, вероятнее всего, являются отражением древних разломов фундамента, находящихся на более глубоких горизонтах.

Таблица 2.1 – Вольфрамовые месторождения Кукульбейского и Агинского рудных районов Забайкалья (Е.С. Чернов, 1976; Иванова Г.Ф., 1972; Гребенников А.М., 1995; Ушаков С.К. и др., 1970; Сизых А.И.,1985; Гайворонский Б.А., 1985)

Месторождение	Рудная формация	Тип месторождения	Вмещающие горные породы	Минеральный состав руд	
				главные	сопутствующие
Букукинское	вольфрам-оловянная	жильный кварц-вольфрамит-сульфидный	биотитовые грано-диориты, биотит-роговообманковые гранодиориты	вольфрамит, гюбнерит, сфалерит, пирит, кварц, мусковит	галенит, пирротин, халь-копирит, флюорит, серицит
Белухинское			биотит-роговообман-ковые диориты, пор-фировидные биотитовые граниты	вольфрамит, пирит, сфалерит, кварц	пирротин, халькопирит, висмутин, шеелит, мусковит, флюорит, турмалин, кальцит
Антоновогорское		жильный кварц-касситерит-вольфрамито-вый	мусковитовые граниты	вольфрамит, пирит, кварц	пирротин, халькопирит, сфалерит, галенит, молибденит, висмутин, шеелит, мусковит, флюорит
Спокойнинское		грейзеновый вольфрамит-касситеритовый	грейзенизированные мусковитовые граниты и грейзены	вольфрамит, берилл, бисмутит, тантало-ниабаты, мусковит, касситерит	кварц, альбит, шеелит
Уронайское	вольфрам-молибденовая	скарновый шеелит-сульфидный	известняки, извест-ковые брекчии, туфы и туфобрекчии сред-него и основного со-става, эруптивные брекчии	шеелит, молибдошее-лит, магнетит	кварц, флюорит, пирит, молибденит, барит, висмутин

Структурная позиция Уронайского рудного узла, относящегося к W-Mo рудной формации, определяется «приуроченностью к площади стыка Агинского жесткого палеозойского массива с Центральной синклинальной зоной мезозойского возраста» (Гайворонский, 1988). Врайоне отчетливо устанавливается тектономагматический контроль вольфрамового и сопутствующего оруденения глубинными разломами. При этом рудоконтролирующими они являются только на участках совпадения их с разрывами Уронайской очагово-купольной структуры.

Металлогеническая специфика *Кукульбейского рудного района* определяется, преимущественно, распространением кислых плутонических образований позднеюрского возраста (Гайворонский, 1985, Редина, 2019). Его геолого-структурное положение определяется приуроченностью к месту пересечения полосы сближенных северо-восточных разломов с зонами крупных разрывных нарушений северо-западного и субмеридианального простираний. Именно на этих ослабленных участках произошло внедрение средне-верхнеюрских интрузивных массивов с образованием локальных очагово-купольных структур, определивших геолого-структурное положение Букукинского и Белухинского месторождений.

Особенности геологического строения **Букукинского** месторождения детально освещены в работах О.Д. Левицкого, А.В. Дружинина, Г.Ф. Ивановой, Д.О. Онтоева, Б.А. Гайворонского и других исследователей. В геологическом строении рудного поля участвуют образования двух структурных этажей (Онтоев, 1974; Гайворонский, 1985). Породы фундамента представлены гранитоидами каменноугольного возраста, в составе которых преобладают разнозернистые роговообманково-биотитовые гранодиориты. Породы верхнего структурного этажа представлены вмещающими осадочными образованиями онтагаинской свиты нижнеюрского возраста и прорывающими их массивами и дайками средне-верхнеюрского возраста (Рисунок 2.4).

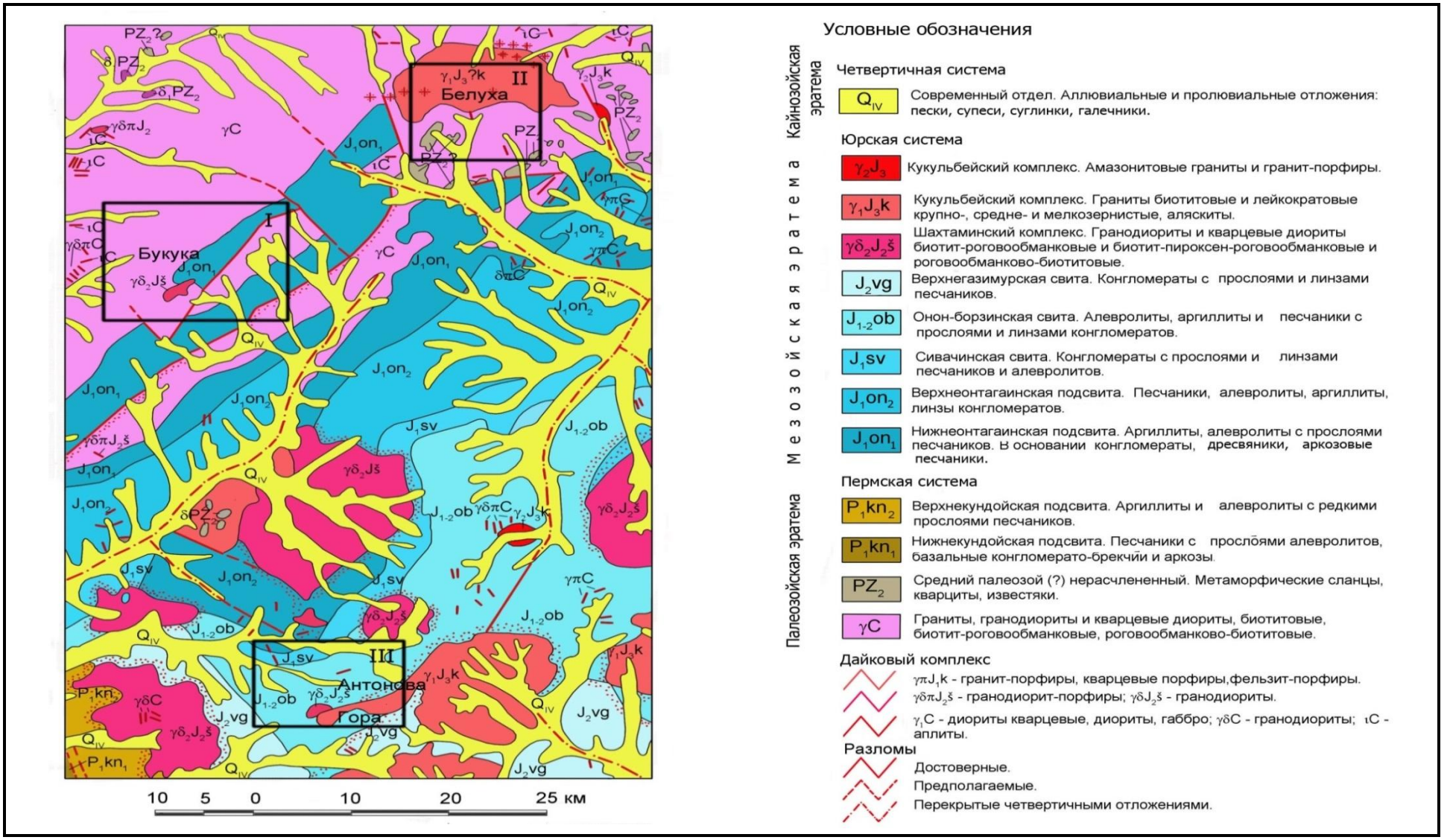


Рисунок 2.4 – Схематическая геологическая карта района Кукульбейского рудного узла (Рутштейн, 1959; Гайворонский, Боровков, 1985). Месторождения: I – Букукинское; II – Белухинское; III – Антоновогорское

Осадочные породы встречаются в виде узкой полосы среди гранодиоритового массива. Литологически они представлены сильно метаморфизованными сланцами, песчаниками и мелкогалечными конгломератами.

Интрузивные породы мезозойского возраста наиболее широко представлены биотит-роговообманковыми гранодиоритами шахтаминского комплекса, которые обнажаются севернее и западнее месторождения.Собственно вольфрамовая минерализация приурочена к невскрытому массиву кукульбейских гранитоидов (Гайворонский, 1985; Редина, 2019). В районе известны руды двух типов – жильные кварц-гюбнерит-сульфидные и вольфрамит-содержащие грезейны. Последние получили развитие на двух участках. Рудоносный штокверк приурочен к зоне трещиноватости в апикальном выступе Букукинской интрузии и прослеживается в северо-восточном направлении. Руды представлены вольфрамитом, молибденитом, сфалеритом, реже шеелитом, висмутином и другими минералами.

Главный минерал рудных жил (Таблица 2.1) вольфрамит представлен тремя разновидностями – собственно вольфрамит, гюбнерит и ферберит. Руды месторождения характеризуются обилием сульфидов, которые на месторождении представлены пиритом, галенитом, халькопиритом, сфалеритом, молибденитом, висмутином, козалитом. Значительным распространением пользуется флюорит, сопровождающий все генетические типы вольфрамитовых жил и являющийся самым распространенным после кварца минералом. На месторождении выделяют три стадии минерализации: кварц-сульфовисмутит-вольфрамитовая, кварц-сульфидно-гюбнеритовая и халцедоновидного кварца. Сульфиды пространственно совмещены с продуктивной вольфрамовой минерализацией (Онтоев, 1974; Гайворонский, 1985). По оценкам Б.А. Гайворонского и других исследователей (Гайворонский, 1985; Мухамедшин и др., 1986) грейзеновое оруденение Букукинского месторождения может занять весомое место при оценке общих ресурсов месторождения и стать объектом, благоприятным для разработки открытым способом.

Особенности геологии **Белухинского** вольфрамового месторождения освещены в работах М.Д. Дроздова, О.Д. Левицкого, И.З. Самонова, А.В. Дружинина, Д.О. Онтоева, Б.А. Гайворонского и других авторов.

В геологическом строении рудного поля принимают участие интрузивные породы мезозойского возраста (Рисунок 2.4), представленные биотит-роговообманковыми диоритами (белухинского типа) и порфировидными биотитовыми гранитами и их мелкозернистыми разностями (Онтоев, 1974; Гайворонский, 1985). Белухинские диориты представляют часть крупного интрузивного массива кукульбейского комплекса, прорывающего песчано-сланцевую толщу среднеюрского возраста. По сравнению с Букукинскими гранодиоритами, они обладают более основным составом.

Выходы осадочно-метаморфических пород в юго-восточной части рудного поля, предположительно среднепалеозойского возраста, представлены кварц-хлоритовыми сланцами, иногда с прослоями известняков. Основными рудоконтролирующими структурами в пределах Белухинского рудного поля являются зоны разломов северо-восточного простирания.

Главные рудные минералы – вольфрамит и шеелит, попутные – молибденит и висмутин (Таблица 2.1). Вольфрамиты рудных жил представлены, главным образом, средним членом изоморфного ряда гюбнерит-ферберит. Минерализация Белухинского месторождения отличается некоторыми особенностями: в кварц-вольфрамитовых жилах отмечается исключительно большая концентрация сульфидных минералов – пирита, пирротина, сфалерита и халькопирита, но одновременно с этим заметным развитием в рудных жилах пользуются карбонаты (кальцит, анкерит) (Онтоев, 1974).

В целом большинство рудных жил Белухинского месторождения по минеральному составу, морфологии и внутреннему строению сходно с пологопадающими жилами Букуки. Отличаются от них только несколько повышенным содержанием шеелита, что, вероятно, связано с более основным составом пород Белухи по сравнению с Букукой. Кроме того, по гранитоидам

кукульбейского массива были выделены площадные грейзены, в которых установлены W, Pb, F, Li (Гайворонский, 1985; Редина, 2019).

На месторождении выделены три стадии минерализации – грейзеновая; кварц-сульфидно-вольфрамитовая и халцедоновидного кварца (Онтоев, 1974). По данным Б.А. Гайворонского (Гайворонский, 1985) на юго-восточном и юго-западном флангах месторождения возможно обнаружение новых рудных жил.

Изучением геологии месторождения **Антонова Гора** в разные годы занимались А.Н. Ассовский, М.М. Константинов, И.М. Озеров, Ф.Н. Алексеев, А.В. Дружинин, Б.А. Гайворонский и др. исследователи.

Антоновогорское вольфрамовое месторождение расположено в юго-западной части Олдандинского гранитного массива. В геологическом строении рудного поля принимают участие осадочные песчанно-сланцевые образования онон-борзинской и онтагаинской свит нижнеюрского возраста и прорывающие их мусковитовые среднезернистые граниты кукульбейского комплекса (Рисунок 2.4). Последние образуют ряд штокообразных выходов различного размера, представляющих собой выступы единого Антоновогорского массива (Иванова, 1972; Рудные месторождения …, 1978; Гайворонский, 1985).

Антоновогорское месторождение представлено серией параллельных рудных жил северо-восточного простирания. Максимальное их количество и более богатое оруденение наблюдается в приконтактовой части гранитного массива, где наиболее развита трещиноватость. В сланцах их развитие на юго-запад и северо-восток ограничено крупными тектоническими нарушениями северо-западного простирания (Дружинин, 1968).

Среди жильных минералов главным является крупнокристаллический кварц, встречаются мусковит, флюорит и карбонаты (Таблица 2.1). Из рудных минералов главными являются вольфрамит и пирит. В числе прочих рудных минералов установлены: пирротин, халькопирит, сфалерит, галенит, молибденит, висмутин, шеелит, развивающийся главным образом по вольфрамиту, и очень редкий касситерит. Антоновогорское месторождение в целом отличается от Букукинского и Белухинского несколько меньшим количеством сульфидов в

рудах. Рудные тела месторождения сформировались в несколько стадий минерализации. Главной, проявившейся наиболее интенсивно, является кварц-вольфрамитовая стадия, с которой связано образование преобладающей части руд.

Грейзеновое поле, с которым связывают оловянное и вольфрамовое оруденение, приурочено к апикальным выступам массива и контактовым зонам (Плотников и др., 1959). Помимо рудных минералов в грейзенах присутствуют флюорит, турмалин, иногда гранат.

Орловско-Спокойнинский и Уронайский рудные узлы расположены в пределах *Агинскиго рудного района*, в региональном плане относящегося к зоне Центрального Агинского прогиба Восточного Забайкалья. Его особенностью является преобладание осадочных образований при незначительном развитии гранитоидных интрузий (Геологическое строение …,1997).

В пределах Орловско-Спокойнинского рудного узла выделяются два рудных поля: Орловское и Спокойнинское. Орловское рудное поле включает одноименное танталовое месторождение и связанные с ним небольшие аллювиально-делювиальные россыпи колумбит-танталита и микролита. Спокойнинское рудное поле объединяет вольфрамовое месторождение Спокойное, россыпи вольфрамита и касситерита в районе этого месторождения, а также рудопроявления и непромышленные оловянные, олововольфрамовые, вольфрамовые и бериллиевые месторождения (Авелев,1982).

В Уронайском рудном узле (Сосницкий, 1962) выделяют рудопроявления различных полезных ископаемых – железа, меди, свинца, вольфрама, молибдена, олова, золота, серебра, висмута, сурьмы, флюорита. Все рудные объекты относятся к трем основным генетическим группам – скарновой, гидротермальной среднетемпературной и гидротермальной низкотемпературной (Гайворонский, 1988).

Особенности геологического строения **Спокойнинского** вольфрамового месторождения освещены в работах Г.Ф. Ивановой, Ф.Г. Рейфа, В.В. Потапьева, В.Д. Козлова, В.Ф. Барабанова, Э.А. Авелева, Э.А. Снижевской Н.А., В.Ф.

Ефимова, А.М. Гребенникова и других исследователей. Спокойнинское рудное поле характеризуется простым геологическим строением (Иванова, 1972; Рудные месторождения …, 1978; Гребенников, 1995): осадочно-метаморфические породы, условно датируемые верхним протерозоем и палеозоем, прорваны интрузиями мезозойских лейкократовых гранитов Хангилайского массива (Рисунок 2.5).

Осадочно-метаморфические породы представлены отложениями ононской и хилинской свит. *Ононская свита* подразделяется на три согласно залегающие подсвиты, сложенные преимущественно филлитами, кварц-слюдистыми сланцами и метаморфизованными песчаниками. Осадочные, вулканогенно-осадочные и вулканогенные отложения *хилинской свиты* представлены песчаниками, гравелитами, конгломератами, туфопесчаниками, туфоалевролитами.

Мезозойские интрузии представлены среднеюрскими дайками лампрофиров и диоритовых порфиритов шахтаминского комплекса и позднеюрскими штокообразными телами гранитоидов кукульбейского комплекса (Хангилайский гранитный массив). Хангилайский массив обнажается на дневной поверхности тремя разобщенными выходами: Хуху-Челутайский, Хангилайский и Спокойнинский, которые на глубине первых сотен метров соединяются в единый массив (Гребенников и др., 1969).

В пределах Спокойнинского месторождения метаморфические породы представлены серицит-кварцевыми и кварц-биотитовыми сланцами, среди которых выделяются прослои углисто-хлорит-серицитовых и кварц-амфиболовых сланцев. Проявлено оруденение двух типов: главное промышленное значение имеют оруденелые вольфрамоносные грейзенизированные мусковитовые граниты и грейзены, локализующиеся в гребневидной части гранитного массива; второй тип оруденения представлен кварцевыми жилами и прожилками с вольфрамитом. Вольфрамовое оруденение грейзенового типа прослеживается до глубины 200 м. Круто- и пологопадающие кварц-вольфрамитовые жилы Спокойнинского месторождения, известные в гранитах и сланцах, имеют подчиненное значение (Рейф и др., 1982).

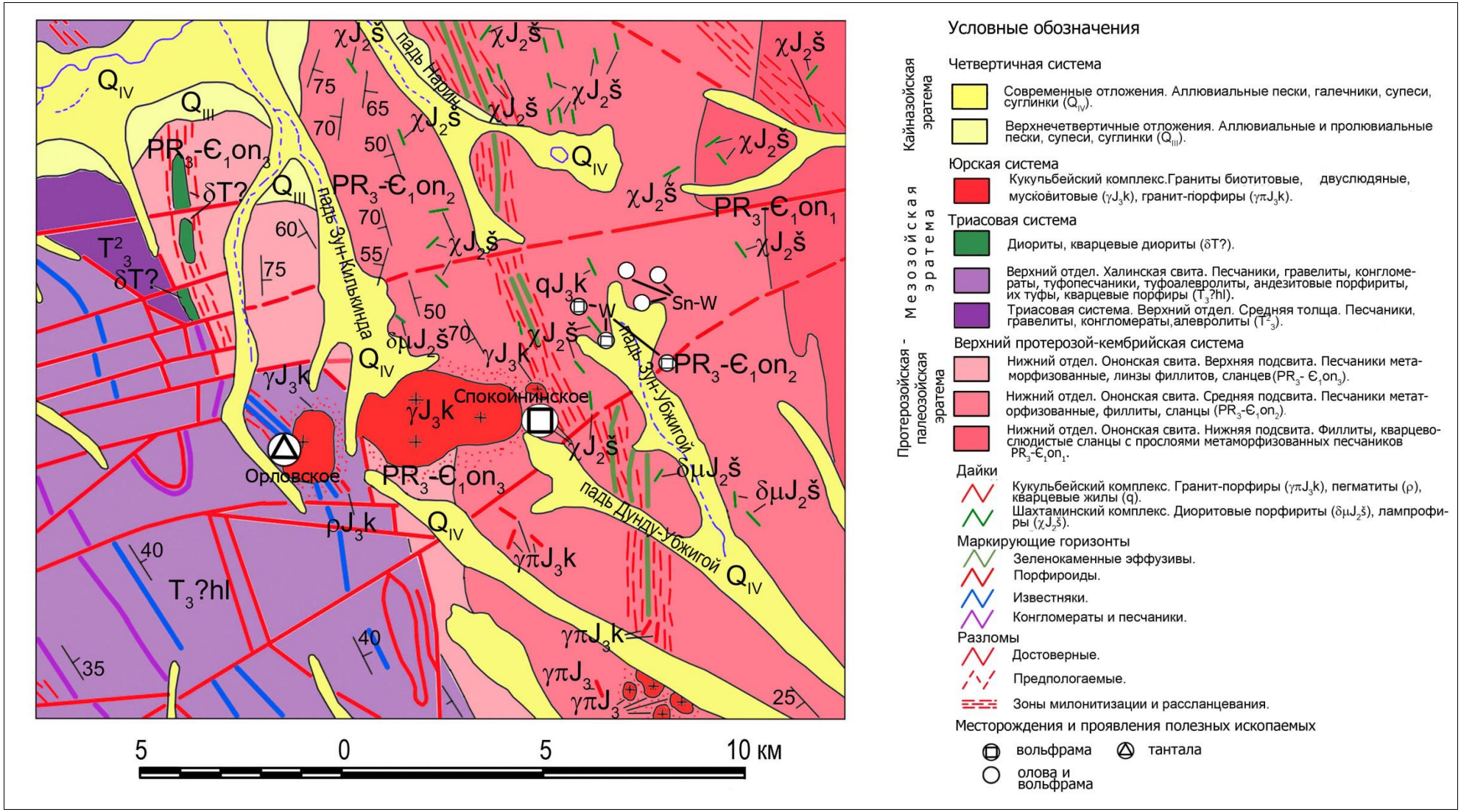


Рисунок 2.5 – Схематическая геологическая карта района Орловско-Спокойнинского рудного узла (Колодий, 1964; Турчинов, 1961)

В качестве главных минералов выделяют вольфрамит, берилл, висмутсодержащие минералы (бисмутит и висмутин), танталониабаты, мусковит, кварц и флюорит, в качестве второстепенных – пирротин, сфалерит, халькопирит, висмутин, касситерит, шеелит, турмалин, апатит, циркон (Таблица 2.1).

Геохимическими особенностями вольфрамовой минерализации месторождения является, в первую очередь преимущественно марганцовистый состав вольфрамитов и значительная концентрация в них тантала и ниобия (Иванова, 1972), а также незначительное количество в составе рудных тел флюорита. В целом развитие сульфидов на месторождении незначительно.

Практическое значение в рудах Спокойнинского месторождения имеют вольфрам, ниобий, бериллий, олово, висмут, возможно скандий, серебро, литий, рубидий, которые могут быть извлечены из руд и продуктов их обогащения.

Изучением геологических формаций **Уронайского** рудного узла в разные годы занимались Б.А. Гайворонский, О.В. Сосницкий, М.Д. Скурский, В.К. Голев, С.К. Ушаков и другие исследователи. Все геологические образования района подразделены на два структурных этажа (Гайворонский, 1988): в строении нижнего принимают участие осадочно-метаморфические и интрузивные образования верхнепротерозойского и палеозойского возраста (Рисунок 2.6).

Верхний структурный этаж сложен осадочными, вулканогенными и интрузивными образованиями мезо-кайнозойского возраста. Наиболее древние осадочно-метаморфические образования нижнего структурного этажа представлены верхнепротерозойскими отложениями кулиндинской и ононской свит. Отложения кулиндинской свиты (терригенно-вулканогенно-карбонатная формация) подразделяются на две подсвиты (Гайворонский, 1988; Ушаков и др., 1970). *Нижняя* представлена хлорито-слюдисто-кварцевыми сланцами, мелко и среднезернистыми песчаниками.

Породы *верхней* подсвиты подразделены на 5 толщ (снизу вверх) – эффузивную, сланцевую, зеленокаменную (рудовмещающую), кератофировую и верхнюю толщу пестрого состава.

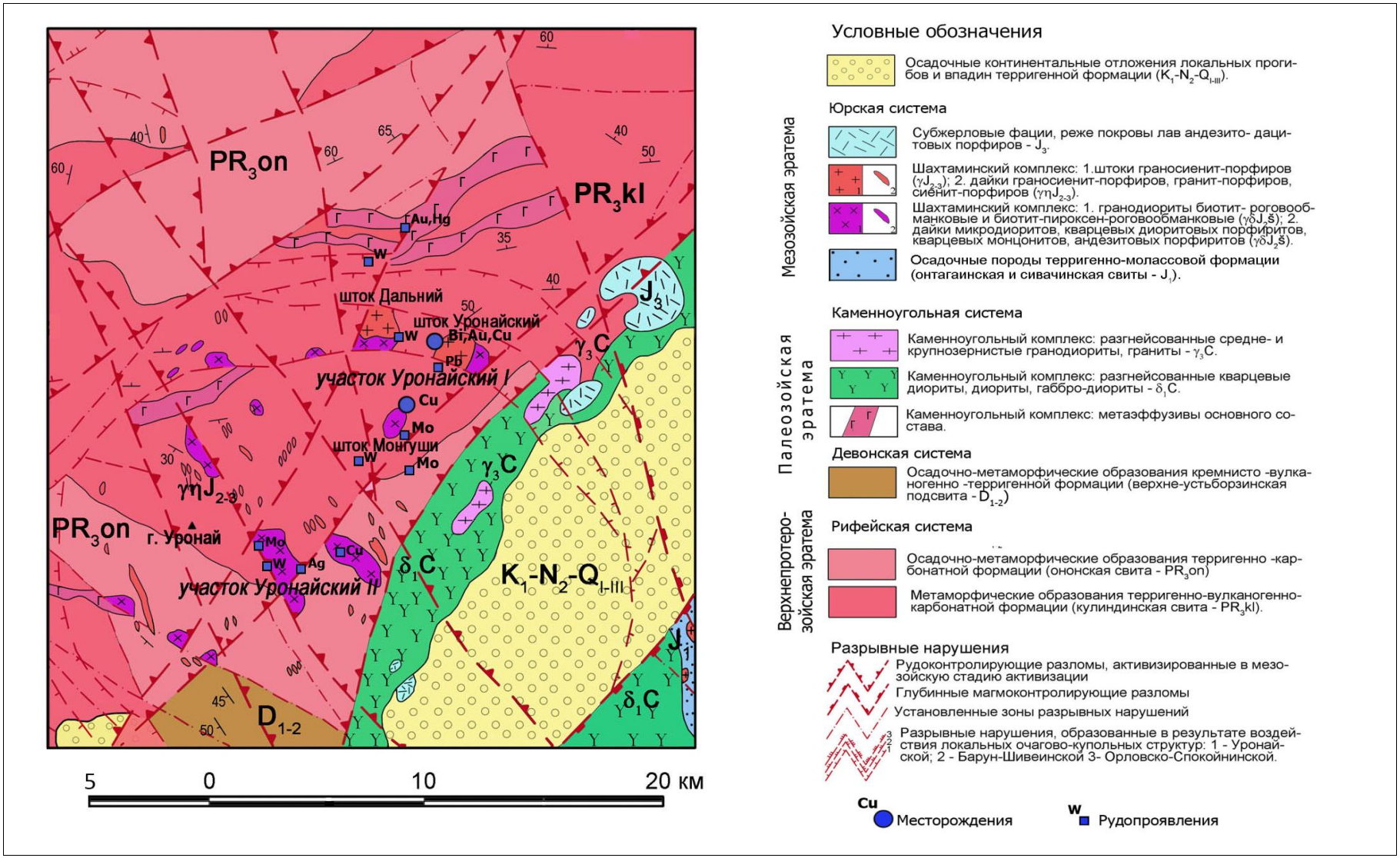


Рисунок 2.6 – Схематическая геологическая карта района Уронайского рудного узла (Гайворонский, 1988; Голева, 1971; Сосницкий, 1962)

Ононская свита (терригенно-карбонатная формация) представлена метаморфизованными кварц-серицит-хлоритовыми сланцами, в незначительном количестве песчаниками, с прослоями известняков и микрокварцитов. Известные в районе девонские осадочно-метаморфические образования верхне-устьборзинской подсвиты относятся к кремнисто-вулканогенно-терригенной формации.

Все другие осадочные формации представлены мезо-кайнозойскими образованиями *верхнего структурного этажа*. Нижнеюрские осадочные породы онтагаинской и сивачинской свит относятся к терригенно-молассовой формации. Образование нижнего мела и верхненеогенового-четвертичного возраста относятся к осадочным континентальным отложениям локальных прогибов и впадин терригенной формации. Четвертичные отложения представлены аллювиально-пролювиальными, элювиальными, делювиальными и эоловыми образованиями.

Интрузивные породы района относятся к каменноугольному и мезозойскому возрасту. Каменноугольные интрузии представлены кварцевыми диоритами, диоритами, габбро-диоритами, гранодиоритами и биотитовыми гранитами, мезозойские – средне-верхнеюрскими гранитоидами шахтаминского комплекса, образующими в осевой части Уронайского хребта около 13 мелких массивов и штоков. Типичными представителями гранитоидов шахтаминского комплекса являются штоки Уронайский и Дальний (Рисунок 2.6), сложенные соответственно крупнопорфировыми кварцевыми биотит-роговообманковыми диорит-порфирами и гранодиорит-порфирами и крупнопорфировыми разностями кварцевых биотит-роговообманковых диорит-порфиров. Практический интерес в месторождениях и рудопроявлениях района представляют Bi, Au, W, Cu, возможно Mo и, в меньшей степени, Sb, Hg, Pb, Zn, Fe, Ag и другие.

Определяющей чертой всех месторождений и рудопроявлений является их тесная связь с позднемезозойскими интрузивными проявлениями рудного узла. Процесс рудообразования в Уронайском рудном узле развивался в три этапа:

скарнообразование; этап окисного (магнетитовая и кварц-шеелитовая стадии) и сульфидного оруденения (Голев и др., 1968).

Для скарнов скарново-шеелитовой формации характерны молибдошеелит, молибденит, магнетит, флюорит, барит, из сульфидов – пирит, молибденит, висмутин. Наиболее характерной примесью шеелитов является молибден.

Проявления вольфрама сконцентрированы преимущественно в двух рудных полях – Уронайском I и Уронайском II. Вольфрамовое оруденение рудного поля Уронайское I связано со скарнами и кварц-турмалиновыми образованиями. В пределах рудного поля Уронайское II известны шеелитоносные скарны, штокверковое шеелитовое и медно-шеелитовое оруденение в гранитоидах и вмещающих их роговиках, кварц-шеелитовые и кварц-вольфрамитовые жилы. Скарново-рудные образования Уронайского рудного узла имеют четкий литологический контроль и развиваются по породам, относительно богатым кальцием, магнием, глиноземом (известняки, известковые брекчии, туфы и туфобрекчии среднего и основного состава, эруптивные брекчии).

2.3. Гидрогеологические условия

Изучением гидрогеологии вольфрамовых месторождений Кукульбейского и Агинского рудных районов в разные годы занимались – М.П. Распопов, С.Д. Шумилов, М.Т. Прадед, Б.И. Михайлов, Н.В. Кужелева, Н.С. Богомолов, Л.М. Орлова, А.Н Скляревская, А.К. Данилин и другие исследователи.

Наличие горных хребтов и межгорных впадин, многолетней мерзлоты, сложное геологическое строение территорий рудных узлов обусловливают сложность и многообразие гидрогеологических условий (Гидрогеология …, 1969). Месторождения приурочены к апикальным частям массивов, характеризующихся высоким гипсометрическим положением и интенсивным водообменом. Питание вод происходит за счет инфильтрации атмосферных осадков, перетекания из других водоносных комплексов и за счет конденсации влаги из воздуха (Удодов и др., 1962).

Основным объектом исследования являются воды зоны региональной трещиноватости различных типов пород, характеризующихся благоприятными условиями для естественной разгрузки на поверхность. По характеру водопроницаемости комплексы пород делятся на: рыхлые породы с порово-пластовыми водами; плотные и слабосцементированные породы с порово-пластовыми и пластово-трещинными водами; плотные скальные породы с трещинными водами спорадического распространения и трещинно-жильными водами крупных тектонических нарушений (Устюжанина и др., 1961).

Описание **гидрогеологических условий Кукульбейского рудного района** проводится по материалам А.Н. Скляревской и М.Т. Прадед. Район отличается большим разнообразием подземных вод, развитием на значительной площади многолетнемерзлых пород, пестрым литологическим составом водовмещающих пород. По приуроченности подземных вод к определенным литолого-стратиграфическим комплексам в пределах описываемых территорий выделены водоносные комплексы (Скляревская, 1970) (Рисунок 2.7):

1. современных рыхлых осадочных отложений – Q_{IV};
2. нижне-среднеюрских терригенных отложений – J_{1-2};
3. пермских метаморфизованных пород – P_{1-2};
4. нерасчлененных среднепалеозойских метаморфических отложений – Pz_2;
5. позднеюрских и каменноугольных интрузий среднего и кислого состава – γJ_3 и γC;
6. зон тектонических нарушений.

1. Водоносный комплекс современных рыхлых осадочных отложений – Q_{IV}

Водоносный комплекс современных отложений распространен в пределах пойм современных водотоков и в днищах падей. По отношению к толще ММП подземные воды описываемого комплекса являются, в основном, *надмерзлотными*. Мощность водоносного комплекса контролируется глубиной залегания кровли ММП – от 3,5-4,0 до 6,0-8,0 м. Разрез выполнен переслаивающимися песками, супесям, суглинками, гравийно-галечным и щебнисто-глыбовым материалом с прослоями черных тяжелых глин

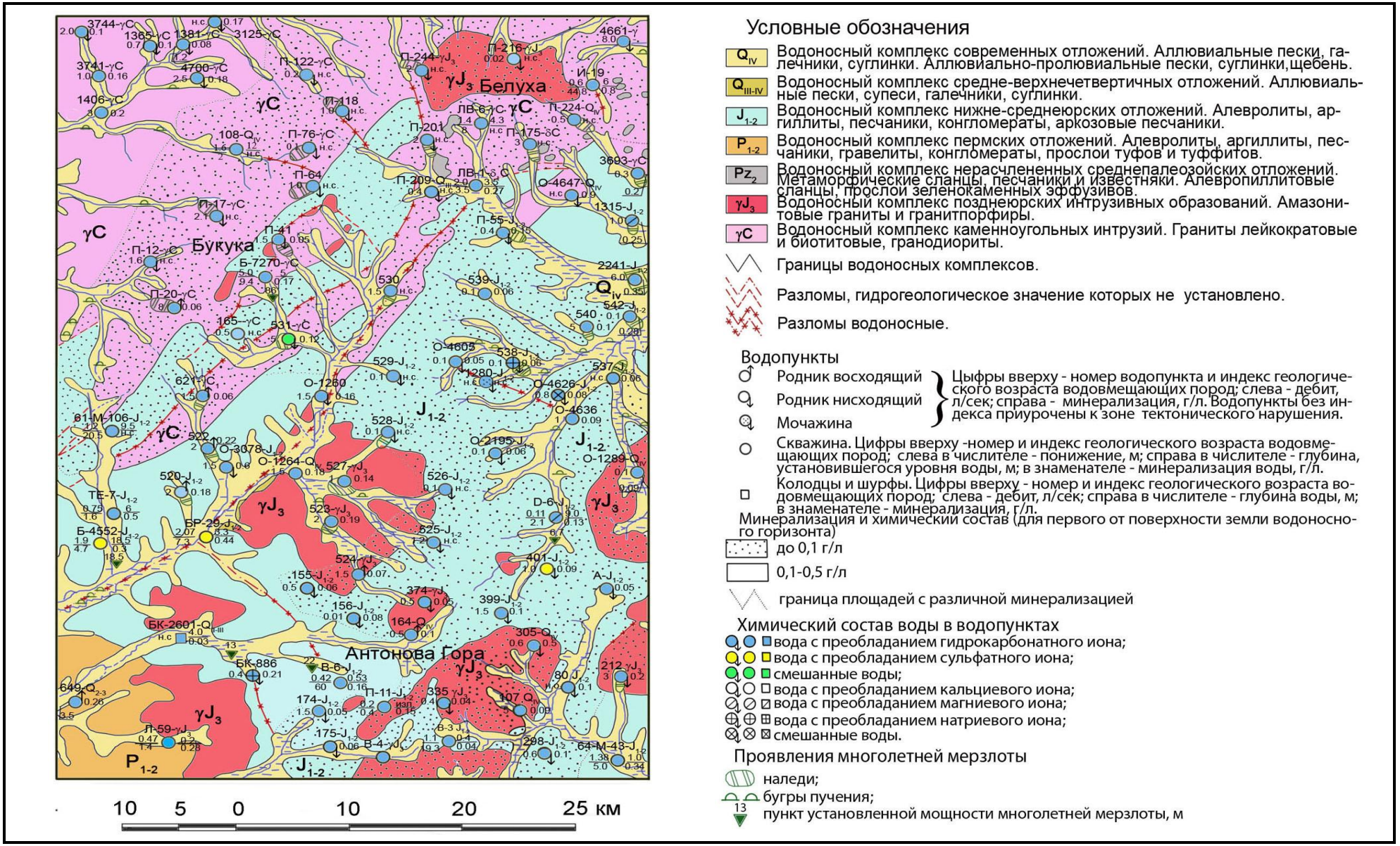


Рисунок 2.7 – Гидрогеологическая карта района Кукульбейского рудного узла (Скляревская, 1970)

Водообильность современных четвертичных отложений зависит, в основном, от литологического состава водовмещающих пород. Дебит родников изменяется от 0,02-0,6 л/сек на участках с песчаными и гравийно-галечными отложениями с супесчаным и суглинистым заполнителем до 1,0-1,05 л/сек, если водовмещающие породы представлены гравийно-щебнистым материалом с песчаным заполнителем, и до 2-5 л/сек – в верховьях падей, где отложения представлены гравийно-щебнистым материалом с песчаным заполнителем с включением валунов и глыб.

Рассматриваемые подземные воды слабокислые, нейтральные, реже слабощелочные (pH 6,1-8,4), минерализация колеблется в пределах 0,06 - 1,0 г/л. Нижняя граница значений минерализации характеризует воды, формирующиеся в верхних частях падей в горно-таежных условиях, верхняя – воды современных четвертичных отложений в более засушливых лесостепных ландшафтах долины реки Турга на участках, где водовмещающими породами служат супеси и легкие суглинки, обладающие значительным капиллярным поднятием, испарение в этом случае в 2-3 раза превышает количество выпадающих осадков (Скляревская, 1970). Состав вод, как правило, HCO_3 Ca или Mg-Ca, редко Ca-Mg. Содержание иона Na^+ лишь в отдельных случаях достигает 35 %-экв. На участках с повышенной минерализацией преобладают ионы SO_4^{2-} и Na^+. Обычное содержание SO_4^{2-} находится в пределах 25 %-экв. Содержание иона Cl^- достигает 20-26 %-экв. Величина окисляемости вод составляет 1,12-30,0 мгО/л.

Питание вод осуществляется преимущественно посредством инфильтрации атмосферных осадков на участках с водопроницаемой кровлей. В паводковый период и на участках развития четвертичных отложений с высоким коэффициентом фильтрации водоносный горизонт питается за счет поверхностных вод. В меженный период картина обратная – русла большинства рек дренируют надмерзлотный водоносный горизонт. Некоторую роль в питании современного водоносного комплекса играют трещинные воды различных водоносных комплексов. Некоторое значение в питании комплекса имеет

конденсация водяных паров в порах грунта, происходящая за счет резкого суточного колебания температур.

Режим водоносного комплекса характеризуется крайним непостоянством. В результате сезонного промерзания он сохраняется лишь на участках, где сезонная мерзлота не сливается с многолетней мерзлотой (Скляревская, 1970).

По условиям залегания относительно многолетнемерзлых горных пород воды описываемого водоносного комплекса разделяются также на подмерзлотные и грунтовые (воды таликов) подземные воды. *Подмерзлотные* воды в районе практически не изучены. *Грунтовые* воды (воды таликов) вскрыты в падях Калениха, Каруй, (месторождение Букука) и Ерничная (месторождение Белуха).

В пади Калениха современные рыхлые осадочные отложения, представленные, в основном, супесью и суглинком с включением гальки, щебня и валунов гранодиоритов и глинистых сланцев, достигают мощности 11,5 м. Ниже залегают разрушенные до дресвы гранодиориты. Характерным для разреза является отсутствие водоупорного слоя между аллювиальными и коренными отложениями, в связи, с чем воды аллювиальных и коренных пород представлены здесь одним водоносным горизонтом. Воды таликов слабо напорные, залегают на глубине 1,2-4,0 м. Небольшой напор их объясняется гидравлической связью с трещинными водами.

2. Водоносный комплекс нижне-среднеюрских терригенных отложений - J_{1-2}

Нижне-среднеюрские отложения представлены переслаивающимися алевролитами, аргиллитами, песчаниками и конгломератами. Преимущественный тип циркуляции этого комплекса – трещинный. Мощность комплекса обусловлена мощностью зоны эффективной трещиноватости и изменяется в пределах 25,4-97,0 м.

По гидродинамическому состоянию подземные воды комплекса бывают напорными или безнапорными, со свободным уровнем. Напорными воды становятся в случае залегания в кровле комплекса ММП или наличия в кровле слаболитифицированных глинистых разностей (алевролиты, аргиллиты,

конгломераты на глинистом цементе), дающих при выветривании глинистый материал.

В пределах водоразделов с хорошо расчлененным рельефом и глубоко врезанными падями наблюдается большое количество родников, относящихся к описываемому водоносному комплексу. Наибольшей водообильностью нижне-среднеюрские породы обладают в интенсивно трещиноватой зоне, в районах широко развитых тектонических нарушений. Дебиты родников, приуроченных к этим зонам, достигают 1,0-5,0 л/сек, скважин – 2,1-7,2 л/сек.

Подземные воды HCO_3 Ca, Ca-Mg или Ca-Na состава. Общая минерализация изменяется от 0,05 до 0,5 г/л. Реакция вод слабокислая или нейтральная (pH 6,2-7,4), величина окисляемости изменяется в пределах 2,0-8,0 мгО/л. Для родников с заболоченными местами выходов характерны повышенные значения величины окисляемости – до 10,0-28,0 мгО/л.

Обычное содержание свободной углекислоты – 2,2-8,8 мг/л и лишь в отдельных скважинах, пробуренных вблизи зон тектонических нарушений, достигает 79,2 мг/л. Характерные для водоносного комплекса концентрации SiO_2, составляют 16,0-18,0 мг/л.

Основным источником питания комплекса являются инфильтрующиеся атмосферные осадки, частично питание происходит за счет подтока вод зон тектонических нарушений. Движение подземных вод происходит от участков с более высокими гипсометрическими отметками к участкам с более низкими отметками. Разгрузка осуществляется через родники в днищах падей и у подножий склонов, либо в современные рыхлые четвертичные отложения, выполняющие пади. Режим и химический состав нижне-среднеюрского водоносного комплекса отличаются постоянством.

3. Водоносный комплекс пермских метаморфизованных пород – P_{1-2}

Отложения водоносного комплекса представлены мощной толщей переслаивающихся алевролитов, аргиллитов, полимиктовых и аркозовых песчаников с прослоями гравелитов, конгломератов и базальным горизонтом

валунно-галечных конгломерато-брекчий и аркозов. Породы метаморфизованы, рассланцованы и смяты в складки.

Мощность водоносного комплекса обусловлена мощностью зоны эффективной трещиноватости, нижняя граница которой была вскрыта на глубине 50,0 м. Воды этого комплекса залегают неглубоко и на большей части площади своего распространения имеют свободную поверхность. У подножия склонов и на склонах глубина залегания подземных вод пермских отложений достигает 4,0 м. В днищах падей, где пермские породы перекрыты песчано-глинистыми четвертичными отложениями, водоносный комплекс приобретает напорный характер.

Значительной водообильностью породы пермского водоносного комплекса обладают лишь в интенсивно трещиноватой зоне в пределах широко развитых тектонических нарушений, приуроченных обычно к днищам падей. Родники, в этом случае, имеют значительные дебиты – 1,5-4,0 л/сек. В обычных же условиях они находятся в пределах 0,1-0,5 л/сек. Подземные воды пермского водоносного комплекса HCO_3 Ca и Mg-Ca. Максимальные содержания натрия 24-26 %-экв, концентрация сульфат-иона составляет 10-11 %-экв, общая минерализация подземных вод изменяется от 0,1 до 0,3 г/л, в редких случаях повышаясь до 0,5 г/л. Реакция вод нейтральная (pH 6,8-7,1), содержание свободной углекислоты не превышает 4,4 мг/л. Окисляемость подземных вод изменяется в основном в пределах 5,0-10,0 мгО/л, изредка достигая величины 20,0 мгО/л. Содержание SiO_2 колеблется на уровне 16,0-18,0 мг/л.

Основным источником питания водоносного комплекса служат атмосферные осадки и частично воды зон тектонических нарушений. Режим комплекса непостоянен и зависит от количества атмосферных осадков.

4. Водоносный комплекс нерасчлененных среднепалеозойских метаморфических отложений – Pz_2

Нерасчлененные среднепалеозойские отложения представлены в основном зелеными ортосланцами, рассланцованными песчаниками, глинисто-алевролитовыми и вулканогенными породами с линзами известняков и прослоями

кремнисто-гематитовых яшмоидов. Водоносными эти породы являются в зоне выветривания и в зонах тектонических нарушений. Преимущественный тип циркуляции этого комплекса – трещинный. Мощность водоносного комплекса обусловлена мощностью зоны эффективной трещиноватости, которая в пределах описываемого района прослеживается до глубины 41,5-95,0 м.

На участках, где среднепалеозойские отложения выходят на поверхность, подземные воды, заключенные в них, имеют свободный уровень, глубина залегания которого зависит от гипсометрического положения участка: у подножий склонов – 0,0-2,0 м, на склонах – 20,0-40,0 м.

Эти породы, в основном, обладают низкой водообильностью – дебиты родников изменяются в пределах 0,05-0,3 л/сек. Лишь в интенсивно трещиноватой зоне районов широко развитых тектонических нарушений среднепалеозойские метаморфические породы обладают значительной водообильностью – дебиты родников достигают 1,5-2,5 л/сек, удельные дебиты скважин – 1,5-1,8 л/сек.

Подземные воды описываемого водоносного комплекса HCO_3 и SO_4-HCO_3 Ca-Mg, Mg-Ca, редко Na-Mg. Общая минерализация их изменяется от 0,05 до 0,65 г/л, составляя в среднем 0,2-0,3 г/л, величина pH вод изменяется в пределах 6,6-7,4. Характерно несколько повышенное содержание свободной CO_2 – до 52,8 мг/л.

Основным источником питания водоносного комплекса служат атмосферные осадки. Кроме того, подпитывание его осуществляется за счет подземных вод гранитов, залегающих на отдельных участках гипсометрически выше среднепалеозойских отложений, а также за счет подтока вод зон тектонических нарушений. Разгрузка водоносного комплекса осуществляется у подножий склонов через родники.

5. Водоносный комплекс позднеюрских и каменноугольных интрузий среднего и кислого состава – γJ_3 и γC

Интрузивные образования среднего и кислого состава представлены лейкократовыми пегматитовыми гранитами, кварцевыми диоритами, гранодиоритами. Преимущественный тип циркуляции подземных вод этого

комплекса – трещинный. Мощность водоносного комплекса обусловлена мощностью зоны эффективной трещиноватости, которая для изверженных пород в описываемом районе в пределах водораздела равна 30,0-60,0 м, на склонах и долинах эта величина может быть больше.

Глубина залегания уровня подземных вод зависит от гипсометрического положения участка. Так, в верховьях падей и на пологих склонах глубина залегания уровня подземных вод соответствует 3,5-9,0 м. В пределах водоразделов глубина залегания уровня подземных вод возрастает до 20,0-50,0 м. В днищах падей, где подземные воды описываемого комплекса носят напорный характер, глубина залегания кровли контролируется мощностью современных отложений и изменяется от 3,4 до 34,0 м. Дебиты родников в пределах участков с повышенной трещиноватостью изменяются от 1,0-2,0 до 5,0-8,0 л/сек, вне зон тектонических нарушений – 0,1-1,0 л/сек.

Подземные воды комплекса преимущественно HCO_3 Ca, Na-Ca или Mg-Ca, в редких случаях – SO_4-HCO_3. Общая минерализация вод составляет 0,05 – 0,28 г/л. Реакция подземных вод слабокислая или нейтральная (pH 6,0-7,04). Характерным для водоносного комплекса является отсутствие в подавляющей части водных проб свободной углекислоты, там же, где она обнаруживается, содержание ее не превышает 8,8 мг/л. Значения величины окисляемости изменяются в пределах 10,0-15,0 мгО/л. Основной источник пополнения водоносного комплекса – атмосферные осадки, частично питание осуществляется за счет подтока вод зон тектонических нарушений. Разгрузка осуществляется через родники в понижениях рельефа, а также в другие водоносные комплексы, слагающие склоны водоразделов и залегающие гипсометрически ниже описываемого водоносного комплекса. Частично эти воды пополняют запасы жильных вод зон тектонических разломов. Режим водоносного комплекса довольно устойчив, особенно на участках развития интенсивной трещиноватости.

6. Воды зон тектонических нарушений

Воды зон тектонических нарушений наиболее всего развиты в древних метаморфических породах, а также в интрузивных породах кислого и среднего составов, и в меньшей степени в осадочных отложениях мезозойского возраста.

Трещинно-жильные воды зон тектонической трещиноватости вскрыты скважинами на глубинах от 24,0 до 84,0 м. Они, как правило, обладают напором до 77,8 м, дебиты родников равны 1,5-2,0 л/сек.

Состав описываемых вод HCO_3 Ca. Содержания ионов SO_4^{2-} и Cl^- незначительны. Концентрации натрия колеблются на уровне 20-21 %-экв, магния – 16-30%-экв. Общая минерализация вод изменяется от 0,18 до 0,33 г/л. Величина окисляемости не превышает 1,12 мгО/л. Реакция трещинно-жильных вод нейтральная (pH – 7,0).

Основным источником питания служат подземные воды различных водоносных комплексов. Направление движения трещинно-жильных вод диктуется простиранием и падением тектонических нарушений, а также фильтрационными свойствами пород в этих зонах. Разгрузка осуществляется родниками, поверхностными водотоками и путем подпитывания трещинно-жильными водами других водоносных комплексов. Родники, приуроченные к зонам тектонических нарушений, функционируют круглый год.

В микрокомпонентном составе подземных вод Кукульбейского рудного района наиболее высокими содержаниями выделяются марганец и цинк (Скляревская, 1970). Их максимальные концентрации были зафиксированы в водах современных рыхлых осадочных образований и составили соответственно– 0,30 и 0,50 мг/л; нижне-среднеюрских терригенных образований – 0,30 и 0,10 мг/л и позднеюрских гранитоидов – 0,20 и 0,15 мг/л. Водам гранитов (γJ_3) свойственны также высокие (до 0,10 мг/л) содержания молибдена и никеля. На порядок выше фоновых значений концентрации в подземных водах меди, свинца, хрома, ванадия, бериллия и циркония.

Описание **гидрогеологических условий подземных вод Агинского рудного района** проводится по материалам Н.В. Кужелевой, Н.С. Богомолова

(1954), С.К. Ушакова, К.С. Бутина (1970), А.К. Данилина, В.П. Молчанова (1962, 1963).

В зависимости от литологии вмещающих пород и характера циркуляции в пределах описываемых территорий выделены водоносные комплексы (Рисунок 2.8):

1. Пластово-поровых вод рыхлых четвертичных отложений;
2. Пластово-трещинных вод триасовых осадочных отложений;
3. Трещинных вод осадочно-метаморфических пород протерозойского возраста и разновозрастных магматических образований.

1. Водоносный комплекс пластово-поровых вод рыхлых четвертичных отложений

Наличие в районе многолетней мерзлоты островного характера оказывает влияние на условия циркуляции и распространения пластово-поровых вод рыхлых отложений, которые по отношению к ММП подразделяются на: надмерзлотные, подмерзлотные и грунтовые.

Надмерзлотные воды приурочены к аллювиальным, аллювиально-пролювиальным, делювиально-пролювиальным, делювиальным и элювиальным отложениям в пределах площади распространения многолетнемерзлой зоны. Водовмещающими, как правило, являются пески, галечники, супеси и суглинки, часто содержащие (на склонах и водоразделах) щебень, дресву и обломки коренных пород. Мощность этих отложений различна и с приближением к устьям падей возрастает до 27,0-35,0 м.

Глубина залегания надмерзлотных вод обусловлена глубиной залегания верхней границы ММП. На северных и восточных склонах Уронайского хребта она составляет 0,5-1,5 м, на южных и западных – 1,5-2,5 м, в районе Спокойнинского месторождения – 0,5-5,0 м.

Мощность надмерзлотного водоносного горизонта достигает 2,5-3,0 м. Площади питания и распространения этих вод совпадают. Пополняются они преимущественно за счет атмосферных осадков, в периоды паводков заметную роль в питании вод играют поверхностные воды.

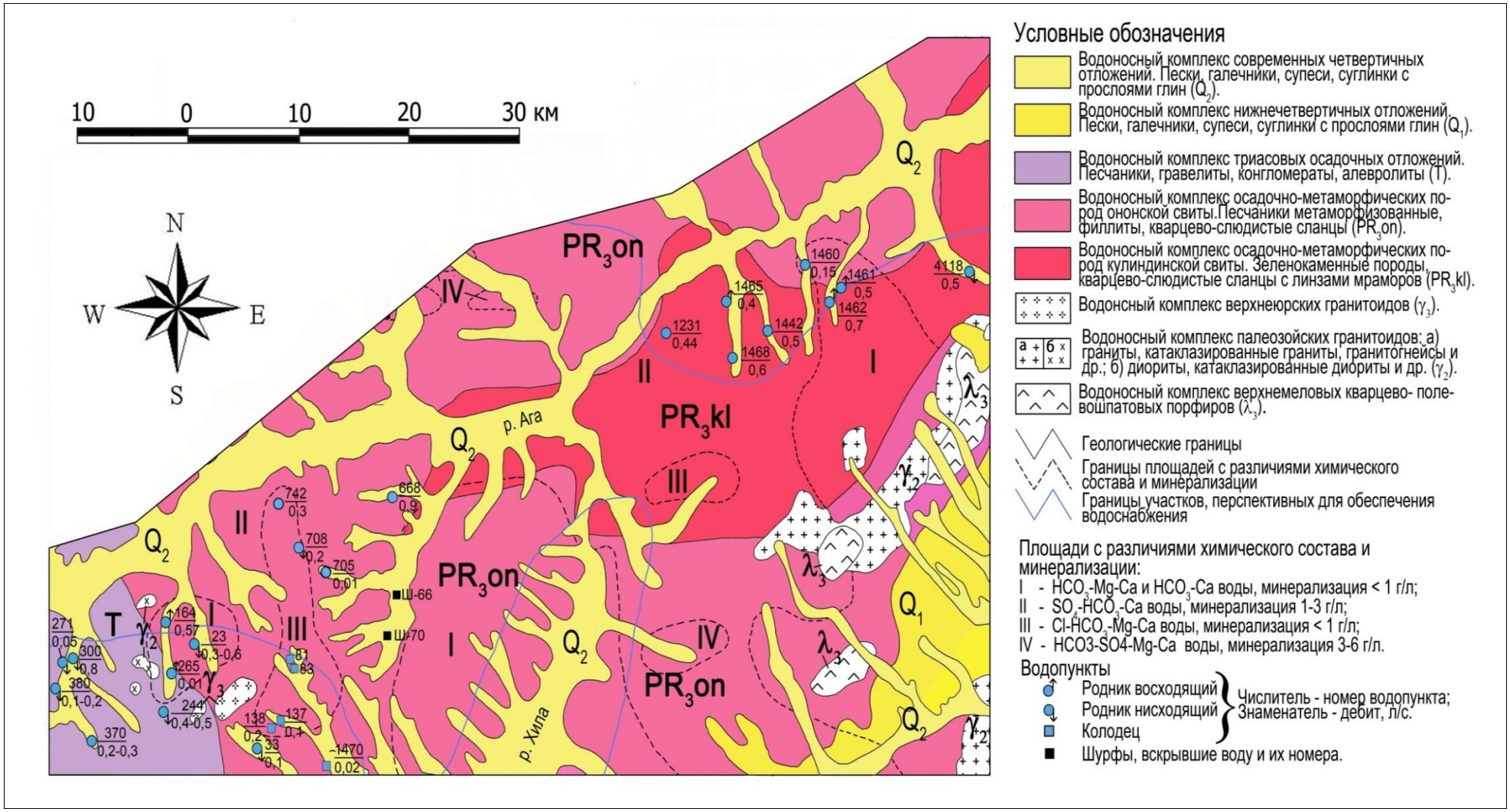


Рисунок 2.8 – Гидрогеологическая карта района Спокойнинского и Уронайского месторождений (Кужелева, Богомолов, 1954)

Надмерзлотный водоносный горизонт характеризуется свободной поверхностью уровня, отсутствием напора в теплые времена года и нередко вызывает заболачивание долин (пади Улан-Цара, Буйлосинду, Кошеек и Харганата на Уронае). В периоды засух значительное количество надмерзлотных вод расходуется на испарение, что может приводить к засолению почвы. С наступлением холодов, в результате образования верхнего мерзлого водоупора, надмерзлотные воды становятся напорными, зимой они почти полностью промерзают.

В пределах исследованных районов месторождений отмечено значительное количество естественных выходов надмерзлотных вод в виде родников, бугров пучения, заболоченностей. Выходы родников приурочены, как правило, к основаниям склонов и падей, экспонируемых к югу, дебиты их изменяются от 0,04 до 6,3 л/сек. Химический состав вод преимущественно SO_4-HCO_3 Ca, HCO_3 Mg-Ca. Величина сухого остатка до 1,0 г/л (Кужелева и др., 1954).

Подмерзлотные воды приурочены к рыхлым четвертичным образованиям и развиты в долинах рек и падях района повсеместно при условии, что мощность аллювиальных и аллювиально-пролювиальных отложений превышает мощность многолетней мерзлоты. Водоносный горизонт сложен галечниками, дресвяниками и песками. Глубина их залегания определяется глубиной залегания нижней границы ММП и чаще всего составляет в пределах Уронайского рудного узла 15,0- 25,0 м, в районе Спокойнинского месторождения – от 10,0 м и более.

Подмерзлотные воды напорные, приуроченные к ним родники имеют восходящий характер и дебит до 1,2-4,0 л/сек. Водоносный горизонт в зимнее время не промерзает, родники функционируют круглый год. Питание вод происходит за счет атмосферных осадков и речных вод, а также подтока трещинных вод.

Химический состав подмерзлотных вод пестрый – HCO_3 Mg-Ca, HCO_3 Ca и SO_4-HCO_3 Na-Mg-Ca, величина сухого остатка 0,2-1,0 г/л (Кужелева и др., 1954).

Грунтовые воды, отмеченные на участках отсутствия многолетней мерзлоты, циркулируют в песчано-суглинисто-галечных отложениях пойм

главных рек и депрессионных участков. Водоупором являются плотные глины, глубина их залегания колеблется от 1,0 до 8,0 м. Основной источник питания грунтовых вод – атмосферные осадки. Воды, как правило, безнапорны, обладают непостоянным режимом в связи с небольшой глубиной залегания и пополнением за счет атмосферных осадков. Дебиты скважин грунтовых вод в песчано-глинистых отложениях не более 1 л/сек, в гравийных песках и галечниках до 5 л/сек. По химическому составу воды HCO_3 Na-Ca и SO_4-HCO_3 Mg-Ca и характеризуются минерализацией до 1 г/л.

2. Пластово-трещинные воды триасовых осадочных отложений

Осадочные отложения триасового возраста распространены в западной части района Орловско-Спокойнинского рудного узла и относятся, в основном, к очень слабо водообильным, с максимальным дебитом до 0,1 л/сек (Данилин и др., 1963). Глубина залегания их кровли на водораздельных пространствах составляет до 100 м, в долинах – 20-50 м. Положение нижней границы зависит от мощности зоны эффективной трещиноватости и, как правило, не превышает 60-70 м; в зонах тектонических нарушений она опускается до глубины 100 м и более.

Описываемые воды напорные, выходы их не замерзают зимой, питаются за счет атмосферных осадков и частично за счет просачивания надмерзлотных вод. Химический состав трещинно-пластовых вод триасовых осадочных отложений разнообразен, преобладают SO_4-HCO_3 Ca воды с величиной сухого остатка не более 1,0 г/л (Кужелева и др., 1954).

3. Трещинные воды осадочно-метаморфических пород протерозойского возраста и разновозрастных магматических образований

Трещинные воды осадочно-метаморфических пород приурочены к отложениям ононской и кулиндинской свит, представленных в основном различными сланцами, песчаниками и зеленокаменными породами, однородными по своим гидрогеологическим особенностям. Характерная для данного комплекса пород интенсивная трещиноватость обусловливает высокую водообильность, что при исключительно широкой распространенности пород этого комплекса создает большие запасы трещинных вод. Глубина залегания трещинных вод на

водоразделах и склонах равна 46-50 м, в приустьевых частях долин и в падях 17-30 м, у подножий нагорных склонов — от 1 до 5-7 м. Мощность водоносных зон колеблется от первых метров до 50 м.

Трещинные воды в основном характеризуются свободной поверхностью зеркала, о чем свидетельствуют многочисленные выходы родников нисходящего типа. Исключение представляют места, где многолетнемерзлый аллювий перекрывает трещиноватую водоносную зону, или участки, приуроченные к разрывным нарушениям. В этих случаях трещинные воды обладают сильным напором, величина которого измеряется десятками метров. Так, в пади Зун-Убжигой (Спокойнинское месторождение) трещинные воды, вскрытые скважинами под слоем многолетнемерзлых рыхлых отложений, имели величину пьезометрических напоров от 9,5-29,4 м до 40,4-50,4 м, а в долине р. Хилы – 96,6 м. Из таких скважин, как правило, происходил самоизлив трещинных вод с расходом от 0,15-0,33 до 1,84-6,03 л/сек. Уровни залегания трещинных вод описываемого комплекса находятся на глубинах от 1,5-18,1 м до +3,2 м от поверхности земли. На приводораздельных пространствах уровни вод находятся на глубине 8,5-26,4 м.

Питаются эти воды за счет инфильтрации атмосферных осадков, в меньшей степени надмерзлотных и подмерзлотных вод. Область питания вод совпадает с областью их распространения. Родники приурочены к пониженным участкам рельефа. В зимнее время воды описываемого комплекса не замерзают и питаемые этими водами родники продолжают функционировать.

Дебиты имеющихся в районе родников в большинстве составляют десятые доли литра в секунду, но встречаются родники с дебитом 1,5-2,5 л/сек. В районе Спокойнинского месторождения в верховьях пади Зун-Убжигой величины удельных дебитов скважин и колодцев изменяются от 0,9-1,2 до 1,7-2,3 л/сек. С удалением от приводораздельной части хребта Хангилай-Шилы водообильность пород резко снижается и удельные дебиты в долине р. Хилы составляют в основном 0,005-0,012 л/сек (Данилин и др., 1963).

Химический состав трещинных вод осадочно-метаморфических пород HCO_3 Mg-Ca, SO_4-HCO_3 Mg-Ca, реже SO_4-HCO_3 Na-Mg-Ca. Величина общей минерализации вод составляет 0,2-0,5 г/л (Кужелева и др., 1953).

В связи с незначительным распространением магматических пород и отсутствием на их площади каких-либо водопунктов трещинные воды интрузивных образований в пределах района Уронайского месторождения практически не изучены. Глубина залегания трещинных вод водоносного комплекса магматических пород в районе Спокойнинского месторождения колеблется от 8,0 до 27,0 м. Фактические дебиты скважин здесь составили 0,05-1,1 л/сек. Химический состав вод преимущественно SO_4-HCO_3 Mg-Ca, реже SO_4-HCO_3 Na-Ca. Этот водоносный комплекс также характеризуется ограниченным площадным развитием.

ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОД РАЙОНОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Под гидрогеохимическим полем согласно (Колотов, 1992) понимают «область распределения концентраций химических компонентов в гидросфере, возникающая при взаимном влиянии природного объекта и природных геосфер. С точки зрения процесса рассеяния, гидрогеохимическое поле месторождения – это совокупность водных ореолов и потоков рассеяния элементов руд и геохимических формаций, генетически связанных с оруденением». При этом, «гидрогеохимическое поле является частью более общего геохимического поля, формирующегося под влиянием геологического объекта и охватывающего все геосферы».

При изучении гидрогеохимических полей вольфрамовых месторождений в настоящей работе на первом этапе проводилось определение концентраций химических элементов, изучение закономерностей их распределения, а также выявление ассоциаций химических компонентов, формирующихся в зависимости от геохимической среды.

3.1. Букукинское месторождение

В районе разработки Букукинского вольфрамитового месторождения и на прилегающей к нему местности опробовались воды ручьев, родников, карьерных озер, дренажей штолен и заболоченных участков в пределах падей, дренирующих месторождение (Рисунок 3.1). За период исследований было отобрано 224 водные пробы и пять проб вторичных новообразований.

Эксплуатация Букукинского месторождения велась с 1915 по 1962 годы. В составе рудника действовали горный цех и обогатительная фабрика. Фабрика размещалась в верховье пади Калениха, отходы ее складировались там же, ниже отвалов пустых пород. Рекультивация отходов после закрытия рудника не проводилась, вследствие чего пески хвостохранилища постепенно размывались и

в значительной своей части были вынесены в долину ручья (Рисунок 3.1).

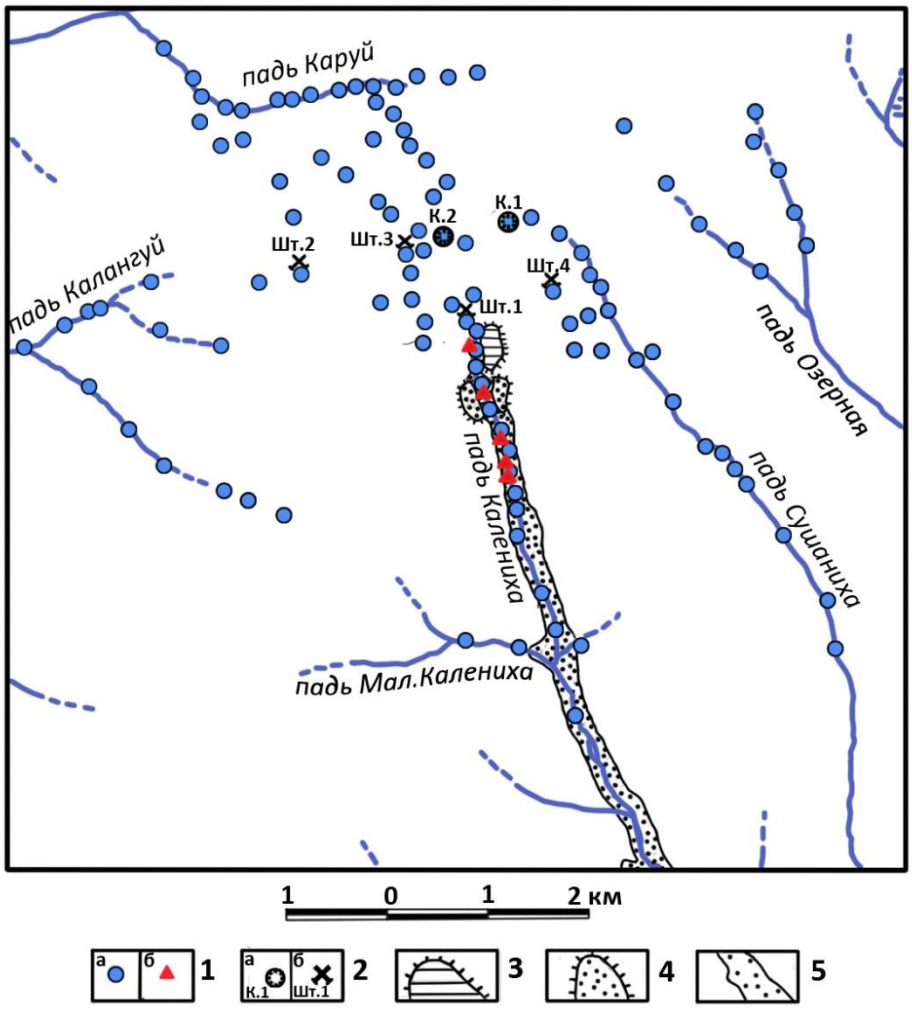


Рисунок 3.1 – Карта фактического материала района Букукинского месторождения:

1 – пункты отбора проб воды (а) и вторичных образований (б); 2 – горные выработки - карьеры (а), штольни (б); 3 – отвалы горных пород; 4 – хвосты обогатительной фабрики, 5 – пески хвостохранилища, вынесенные в речную сеть

Правый борт верхней части долины ручья Сушаниха покрыт многочисленными шурфами и канавами, здесь же расположена одна из штолен (Рисунок 3.1 – Шт. 4), ниже по склону падь находится в естественном состоянии. Поверхности падей Каруй, Озерная и Калангуй полностью задернованы и покрыты лесной растительностью. Из числа горных выработок в районе Букукинского месторождения опробовались дренажи четырех штолен и два карьерных озера (Рисунок 3.1). Площадное опробование в районе месторождения проводилось в 80-х годах 20 века, в последующие годы изучались воды карьеров,

дренажа штольни «Капитальной» (Рисунок 3.1 – Шт.1) и техногенный поток рассеяния в пади Калениха.

Подземные воды, формирующиеся в пределах рассматриваемого участка (глава 2), ультрапресные и пресные (величина минерализации составляет в среднем 0,1-0,5 г/л), значения pH изменяются от слабокислых до слабощелочных, преимущественный химический состав вод HCO_3 и SO_4-HCO_3 Ca и Mg-Ca (Скляревская, 1970). Нарушение геологического пространства в результате ведения горно-добычных работ способствовало их значительной техногенной трансформации (Таблица 3.1) (Чечель, 1996, 1997; Чечель и др., 2000, 2006 и др.).

Проведенные исследования показали большую неоднородность химического состава вод зоны гипергенеза района Букукинского месторождения – в отдельные годы здесь фиксировалось до 15 химических типов вод, что является характерной особенностью подземных вод в районах с наличием сульфидного оруденения (Удодов и др., 1962). В центральной части изученной площади, в пределах развития объектов антропогенного горнопромышленного комплекса (Рисунок 3.1 – склоны горы Букуки, падь Калениха, верховье пади Сушаниха) формируются преимущественно от пресных до солоноватых по величине минерализации, сильнокислые, кислые и слабокислые воды (Таблица 3.1).

Наиболее минерализованными являются кислые и сильнокислые (pH 2,06-3,80) воды подруслового потока в пади Калениха, вмещающими для которых служат пески хвостохранилища (Рисунок 3.1, Таблица 3.2 - проба БК-15-7). Сильнокислые воды (pH <3) фиксируются также в затопленном карьере на восточном склоне горы Букука, их максимальная минерализация составила 0,995 г/л (Рисунок 3.1 – К.1, Таблица3.2 - проба БК-15-8).

Преимущественный химический состав кислых и сильнокислых вод изученного района фторидно-сульфатный и сульфатный, реже гидрокарбонатно-сульфатный магниево-кальциевый и кальциевый (Таблица 3.2, Рисунок 3.2).

Таблица 3.1 – Диапазоны изменений и средние значения параметров химического состава вод потоков рассеяния вольфрамовых месторождений

Показатель	Месторождение (количество проб)					Воды выщелачивания, (Шварцев, 1998)
	Букукинское (224)	Белухинское (108)	Антоновогорское (79)	Спокойнинское (45)	Уронайский р.у. (392)	
1	2	3	4	5	6	7
pH	2,06-7,85 (5,84)	3,63-7,54 (6,17)	2,65-6,75 (4,29)	5,87-8,75 (7,19)	5,92-9,10 (7,69)	6,75
Eh, мВ	211-574 (375)	278-472 (344)	303-571 (462)	-87-221 (94)	–	–
HCO_3^-, мг/л	2,4-120,8 (21,1)	0,90-83,4 (12,8)	0,61-10,4 (1,95)	21,3-686,0 (141,7)	2,92-587,0 (201,8)	146
SO_4^{2-}	1,87-1562 (157,3)	2,30-270,6 (39,9)	21,3-613,1 (108,2)	7,80-617,0 (82,1)	1,00-499,0 (24,9)	12,4
Cl^-	0,40-52,5 (4,26)	0,40-21,9 (1,83)	0,40-5,60 (1,17)	0,54-95,4 (19,3)	0,35-12,5 (2,18)	10,1
F^-	0,03-173,2 (15,9)	0,83-38,7 (5,90)	0,62-175,0 (6,91)	0,12-3,41 (0,92)	0,05-4,36 (0,43)	0,23
Ca^{2+}	0,40-339,3 (56,1)	1,10-101,1 (21,4)	2,90-177,9 (32,1)	0,60-236,6 (34,4)	0,30-204,5 (42,2)	27,4
Mg^{2+}	0,40-250,1 (10,1)	0,02-13,4 (2,34)	0,10 - 46,8 (5,77)	0,32-125,1 (12,6)	0,10-43,5 (12,8)	11,2
Na^+	0,20-55,2 (6,45)	1,20-15,9 (4,09)	0,50-13,0 (4,17)	0,60-77,4 (16,8)	3,30-75,7 (13,4)	13,8
K^+	0,10-13,4 (1,89)	0,10-6,20 (1,40)	0,50-2,80 (1,08)	0,45-14,1 (3,36)	0,05-36,7 (2,11)	1,84
ПО, мгО/л	0,24-33,5 (7,19)	1,10-5,20 (2,18)	1,10-24,5 (3,92)	6,40-28,4 (14,0)	0,50-48,9 (9,48)	–
NO_2^-, мг/л	0,07-22,0 (7,10)	0,01-0,018 (0,014)	0,004-0,01 (0,007)	0,007-0,22 (0,06)	–	0,10
NO_3^-	0,24-2,08 (0,68)	0,31-1,56 (0,73)	0,31-1,63 (0,75)	0,31-382,3 (65,8)	–	1,56
NH_4^-	0,08-1,44 (0,51)	0,17-0,18 (0,17)	0,15-0,23 (0,20)	0,14-24,3 (4,59)	–	0,52
$P_{общ.}$	0,02-2,21 (0,11)	0,06-0,15 (0,08)	0,01-0,14 (0,07)	0,06-0,63 (0,18)	0,01-0,14 (0,04)	0,06
Si	0,50-34,2 (9,43)	4,82-9,69 (6,74)	5,50-20,5 (10,9)	1,75-11,5 (5,80)	2,00-13,0 (7,70)	6,78
∑ ионов	11,0-2348 (269,1)	14,0-392,9 (85,3)	40,5-846,0 (152,8)	51,1-1069 (306,5)	47,3-884,4 (299,8)	239,0
Al, мкг/л	0,10-131222 (14562)	35,4-696,1 (178,0)	201,4-20500 (5344)	10,4-468,0 (211,1)	0,18-14,0 (4,11)	190,0
Sr	5,00-2961 (488,6)	20,0-1370 (187,0)	10,0-970,0 (105,0)	40,0-1679 (560,0)	10,0-1420 (309,0)	88,7
Li	5,00-589,0 (50,3)	6,53-38,6 (19,2)	13,2-200,0 (24,6)	12,0-405,0 (87,1)	10,0-31,0 (6,33)	6,20
Be	12,2-50,0 (29,4)	0,65-4,53 (2,28)	3,19-17,3 (7,52)	0,02-2,74 (0,99)	–	0,16
Fe	20,0-75900 (2769)	0,80-4800 (279,4)	51,0-32700 (2913)	20,8-9500 (1194)	30,0-21235 (394,9)	424,0
Mn	0,03-16200 (1403)	1,20-1400 (79,8)	101,4-2790 (627,4)	3,20 -2730 (360,5)	30,0-8220 (69,6)	34,3
Cu	0,50-23224 (16,48)	1,00-1500 (72,3)	6,00-3810 (606,7)	0,70-11,0 (2,35)	0,18-42,4 (7,86)	4,00

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5	6	7
Zn, мкг/л	1,50-117226 (8758)	5,20-4600(384,5)	147,6-10700 (2557)	0,50-45,8 (9,28)	0,10-43,5 (7,55)	30,3
Cd	0,10-1323 (61,3)	0,13-7,87 (4,60)	6,10-182,0 (48,3)	8,00-12,0 (9,80)	–	0,20
Pb	0,89-3150 (160,3)	0,20-14,7 (3,90)	0,34-90,0 (12,4)	0,45-13,2 (3,65)	0,18-31,6 (1,96)	2,18
As	0,15-33,4 (5,19)	0,52-14,7 (1,15)	0,52-17,9 (2,94)	0,68-50,1 (23,1)	–	1,34
Ni	0,05-1151 (94,7)	1,00-28,6 (3,28)	1,70-90,8 (19,1)	0,75-51,0 (6,92)	0,36-9,99 (2,14)	3,11
Co	0,15-310,0 (20,1)	0,70-7,52 (1,75)	0,50-72,0 (12,6)	0,50-26,0 (8,48)	0,30-17,1 (0,92)	0,33
Cr	0,12-38,0 (1,98)	0,15-0,41 (0,27)	0,10-2,94 (1,02)	0,16-0,34 (0,23)	–	2,78
Ag	0,03-12,1 (1,08)	0,20-2,30 (1,20)	0,15-2,10 (0,62)	0,20-0,89 (0,21)	0,10-167,1 (2,57)	0,22
W	0,10-28,8 (1,13)	0,20-21,4 (0,78)	0,20-12,0 (1,07)	0,10-1544 (6,22)	0,10-112,0 (4,99)	$0{,}03^{(*)}$
Mo	0,02-240,0 (5,26)	0,20-97,3 (8,66)	0,10-40,7 (3,38)	0,11-76,2 (6,48)	0,10-420,0 (22,8)	1,16
Sn	0,10-5,67 (0,84)	0,10-1,00 (0,28)	0,02-0,06 (0,04)	0,12-2,45 (0,61)	0,10-4,47 (0,64)	0,35
Y	0,38-174,1 (48,0)	0,26-1,89 (0,83)	1,22-13,0 (4,60)	0,10-0,29 (0,19)	–	–
Zr	0,03-23,8 (3,50)	0,05-0,08 (0,06)	0,10-0,58 (0,24)	0,02-0,98 (0,35)	–	1,16
Nb	0,002-0,05 (0,02)	0,003-0,02 (0,01)	0,004-0,028 (0,016)	0,002-0,48 (0,16)	–	0,45
Th	0,02-50,3 (14,7)	0,02-0,12 (0,06)	0,09-5,89 (1,52)	0,006-0,11 (0,04)	–	0,10
U	1,59-117,0 (41,2)	0,17-0,43 (0,26)	2,04-57,8 (17,0)	2,98-1863 (645,7)	–	0,56
∑ РЗЭ	2,23-1071 (295,8)	1,40-8,40 (3,90)	2,50-21,0 (10,3)	0,15-0,71 (0,35)	–	–

Примечание: * - кларк речной воды (растворенная форма) (Соловов, 1990); ПО – перманганатная окисляемость; в скобках даны средние значения; здесь и далее знак тире – показатель не определялся.

Таблица 3.2 – Физико-химические параметры состава вод некоторых проб на Букукинском месторождении

№ пробы	Объект	pH	Eh	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	F^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Si	$P_{общ.}$	Мин.	Тип воды
			мВ	мг/л											
БК-15-1	дренаж штольни «Капитальной» (Шт. 1)	6.70	235	65,3	341,0	1,38	11,2	135,3	5,19	15,5	1,3	8,89	0,065	564,9	SO_4 Ca
БК-88-144	дренаж штольни в пади Сушаниха (Шт. 4)	6,70	–	17,7	8,20	0,62	1,51	10,4	1,40	0,20	1,10	9,80	–	40,4	SO_4-HCO_3 Ca
БК-15-3	выход под породными отвалами в пади Калениха	6,02	279	14	384,8	1,95	5,74	124,2	6,59	18,5	2,79	12	0,068	552,8	SO_4 Ca
БК-15-7	выход подруслокого стока в пади Калениха	2,97	466	0	1562	4,15	151,1	339,3	250,1	36,7	4,39	34,2	0,065	2348	F-SO_4 Ca-Mg
БК-15-8	карьер - на восточном склоне г. Букука (К.1)	2,59	526	0	671,6	4,6	50	167,9	89,9	10,3	0,89	28,7	0,075	995,2	SO_4 Mg-Ca
БК-02-12	карьер - на северном склоне г. Букука (К.2)	6,04	–	13,7	12,0	2,51	2,39	9,50	0,59	0,75	0,44	3,50	0,063	41,8	HCO_3-SO_4 Ca
БК-83-38	руч. Калангуй	6,77	–	33,9	9,50	1,50	0,15	12,8	2,40	4,30	0,80	–	–	65,3	SO_4-HCO_3 Ca
БК-88-106	руч. Каруй	6,56	–	11,0	6,40	0,40	1,07	7,30	0,80	0,40	0,60	6,70	0,034	28,0	SO_4-HCO_3 Ca
БК-88-118	руч. Озерная	6,60	–	14,6	13,4	0,45	0,15	7,90	1,20	0,40	0,70	11,3	–	38,60	HCO_3-SO_4 Ca

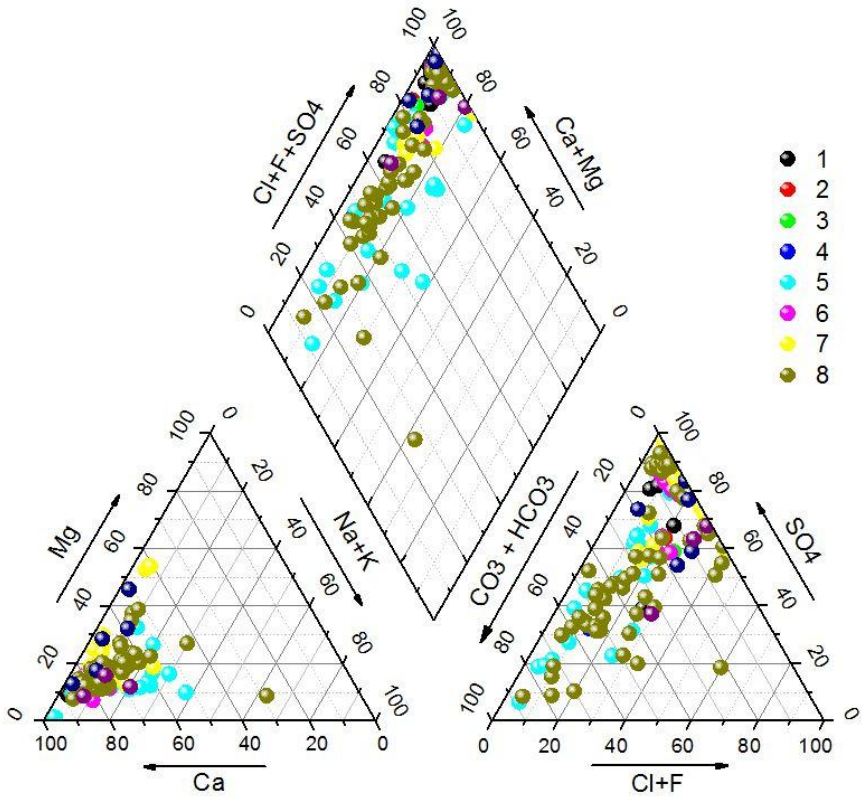


Рисунок 3.2 – Пайпер-диаграмма состава вод Букукинского месторождения:
1-4 – штольни, 5 – родники, 6 – отвалы, 7 – пески хвостов, 8 – ручьи

Содержания иона SO_4^{2-} при этом достигают значений более 1 г/л (Таблица 3.1, 3.2). Рассматриваемые воды выделяются высокими концентрациями фтора, максимальные содержания которого достигают 20-28 %-экв, что делает его вторым по значимости анионом (Таблица 3.2 – проба БК-15-7).

По мере удаления к флангам месторождения происходит рост значений pH, снижение концентраций макрокомпонентов и минерализации вод. В падях Калангуй, Каруй и Озерная (Рисунок 3.1) преимущественным распространением пользуются нейтральные и слабокислые (pH – 5,7-7,2) ультрапресные воды сульфатно-гидрокарбонатного и гидрокарбонатного кальциевого состава (Рисунок 3.2, Таблица3.2 – пробы БК-83-38, БК-88-106, БК-88-118).

Малое количество сульфидов во вмещающих породах, активный водообмен и высокая доля атмосферных осадков в питании карьерного озера на северном фланге месторождения, связанные с его приводораздельным положением, определяют низкую минерализацию его вод – от 38,6 до 47,0 мг/л, значения pH в

пределах 5,40-6,04 и преимущественно HCO_3-SO_4 Ca химический состав (Таблица 3.2 – проба БК-02-12). Известны примеры карьерных озер на вольфрамовых месторождениях, характеризующиеся аналогичным качеством вод (Gammons, 2013; Замана, Чечель,2014; Чечель, 2015), объяснением чему служит их расположение на водораздельных пространствах и проточный водный режим.

Минерализация менее 50,0 мг/л свойственна также дренажным водам двух штолен на западном склоне г. Букуки (Рисунок 3.1 – Шт. 2, 3) и штольни в верховье пади Сушаниха (Рисунок 3.1 – Шт. 4, Таблица 3.2 – проба БК-88-144). Это околонейтральные и слабокислые воды преимущественно сульфатного состава. На порядок выше минерализация вод дренажа штольни «Капитальной» (Рисунок 3.1 – Шт.1, Таблица 3.2 – проба БК-15-1), за период наблюдений их характеристики изменялись в пределах: pH – 5,33-6,72, минерализация – 0,22-0,59 г/л. Химический состав вод оставался неизменным – сульфатным кальциевым.

Распределение макрокомпонентов и их концентрации в водах в значительной мере контролируются степенью техногенной нарушенности территорий. Наиболее минерализованные, кислые сульфатные и фторидно-сульфатные воды развиты в центральной части изученной площади (склоны горы Букука и долина ручья Калениха). Напротив, минимальные значения минерализации, концентраций ионов SO_4, F, Ca и, одновременно с этим, максимальные концентрации HCO_3-иона и значений pH зафиксированы на флангах месторождения и выходах склоновых вод в нижних частях падей Озерная, Сушаниха, Каруй и Калениха (Рисунок 3.1). В целом, ведущая роль в формировании состава вод рассматриваемого района принадлежит ионам SO_4^{2-}, F^-, Ca^{2+} и Mg^{2+} (Рисунок 3.2, 3.3 а, б).

Максимальные концентрации микроэлементов (Таблица 3.3) также фиксируются в водах техногенно-нарушенной части района, что связано с формированием здесь кислых сульфатных растворов, являющихся благоприятной средой для их накопления и миграции. Так, десятков и сотен мг/л достигали содержания Zn, Cu, Fe, Mn и Al (Таблица 3.1), на порядок ниже – Sr, Cd, Pb, Ni, ∑ РЗЭ, до аномально высоких значений поднимались также концентрации Li, Y,

U, Be и Th.

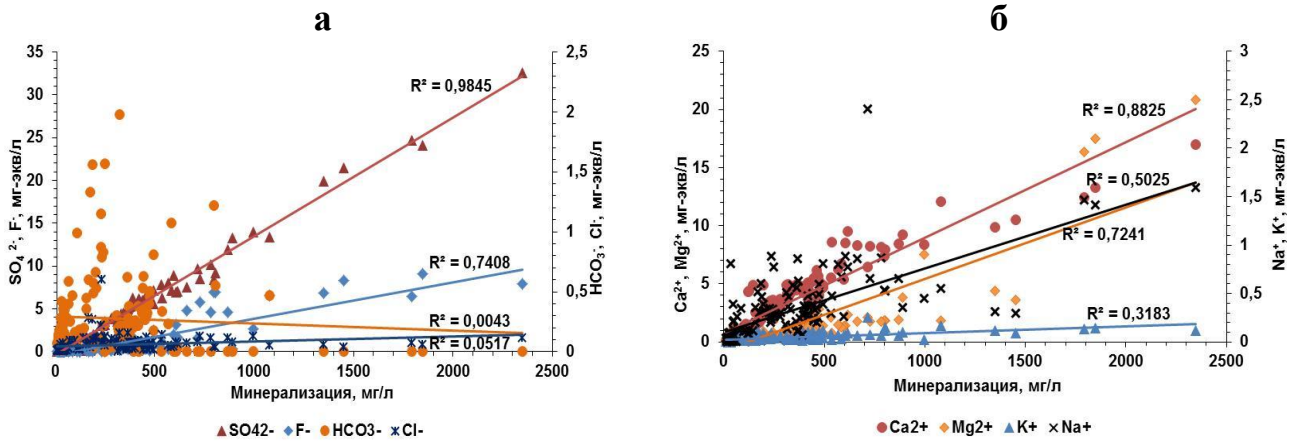


Рисунок 3.3 – Зависимость содержаний ведущих анионов (а) и катионов (б) от величины минерализации вод района отработки Букукинского месторождения

Таблица 3.3 – Микрокомпонентный состав воды некоторых проб на Букукинском месторождении, мкг/л

Элемент	Номер пробы								
	БК-15-1	БК-88-144	БК-15-3	БК-15-7	БК-15-8	БК-02-12	БК-83-38	БК-88-106	БК-88-118
Al	2920	100,0	10963	113024	36076	5100	–	100,0	–
Sr	2231	5,00	1513	2961	426,2	50,0	–	5,00	10,0
Li	136,1	–	135,2	468,1	207,1	–	–	–	–
Fe	82,0	115,0	50,0	51464	99064	840,0	–	327,0	895,0
Mn	2257	1,70	580,0	9440	2786	110,0	–	12,0	21,7
Cu	71,7	3,70	24,9	23224	5618	–	–	18,0	10,4
Zn	5488	9,30	10726	61407	16375	120,0	–	26,0	13,3
Cd	52,6	0,50	112,0	789,0	176,0	8,16	–	0,50	–
Pb	1,07	0,70	4,95	362,2	13,2	7,13	–	–	–
As	1,39	–	2,71	33,4	1,74	–	–	–	–
Ni	99,7	1,2	16,7	710,4	150,0	0,05	–	2,20	2,60
Co	14,4	0,15	–	201,5	73,7	4,39	–	0,40	0,15
Cr	0,19	–	0,91	34,0	18,1	–	–	–	–
W	0,49	н.о.	1,17	0,99	0,26	0,61	0,1	0,75	1,17
Mo	64,9	0,27	4,21	1,57	1,82	3,45	1,4	0,15	0,11
Привязка	дренаж штольни «Капитальной» (Шт.1)	дренаж штольни в пади Сушаниха (Шт.4)	выход под породными отвалами в пади Калениха	выход подруслового стока в пади Калениха	карьер - на восточном склоне г. Букука (К.1)	карьер - на северном склоне г. Букука (К.2)	руч. Калангуй	руч. Каруй	руч. Озерный

Наибольшая контрастность техногенного потока рассеяния в долине ручья Калениха наблюдается в засушливые, жаркие сезоны, когда водный сток осуществляется преимущественно за счет подруслового потока. В такие периоды фиксируются аномальные концентрации фтора и металлов, достигающие 0,0n - 0,n г/л (Таблица 3.2, 3.3 – проба БК-15-7, Рисунок 3.4) .Миграция вольфрама и молибдена в кислых водах ограничена (Крайнов, 1973). Их максимальные концентрации (Таблица 3.1) отмечались в слабокислых и околонейтральных HCO_3-SO_4 и SO_4-HCO_3 Ca водах техногенной зоны и на восточном фланге месторождения в пади Озерной (Рисунок 3.1).

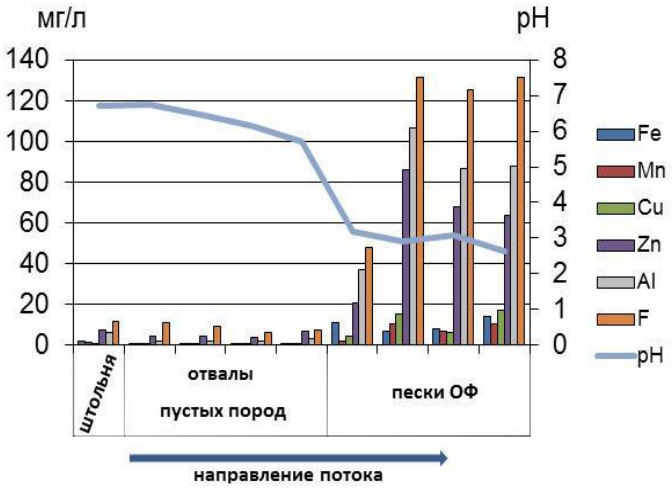


Рисунок 3.4 – Распределение физико-химических параметров состава вод техногенного потока рассеяния в долине ручья Калениха

В практике интерпретации гидрогеохимических данных широкое применение в последние годы получил метод их нормирования относительно разнообразных кларков вод (подземных, речных, байкальской воды и т.п.) (Millero, 2008; Гусева и др., 2012; Еремин и др., 2016).

Нами было применено нормирование относительно среднего химического состава вод выщелачивания (Шварцев, 1998). Максимальные превышения содержаний элементов, достигавшие сотен, тысяч и даже десятков тысяч раз были зафиксированы в кислых водах (Рисунок 3.5). Распределение в порядке убывания в рядах компонентов имеет вид – Cd>Cu>Zn>Co>Al>Be>Th>Mn>Ni> La>Pb>U>Cs>Sc>Li>Fe>Sr>W>Mo (Чечель, 2017). Как можно видеть, помимо тяжелых металлов, в техногенно-трансформированных водах рассматриваемого объекта в заметных количествах накапливаются редкие и радиоактивные элементы.

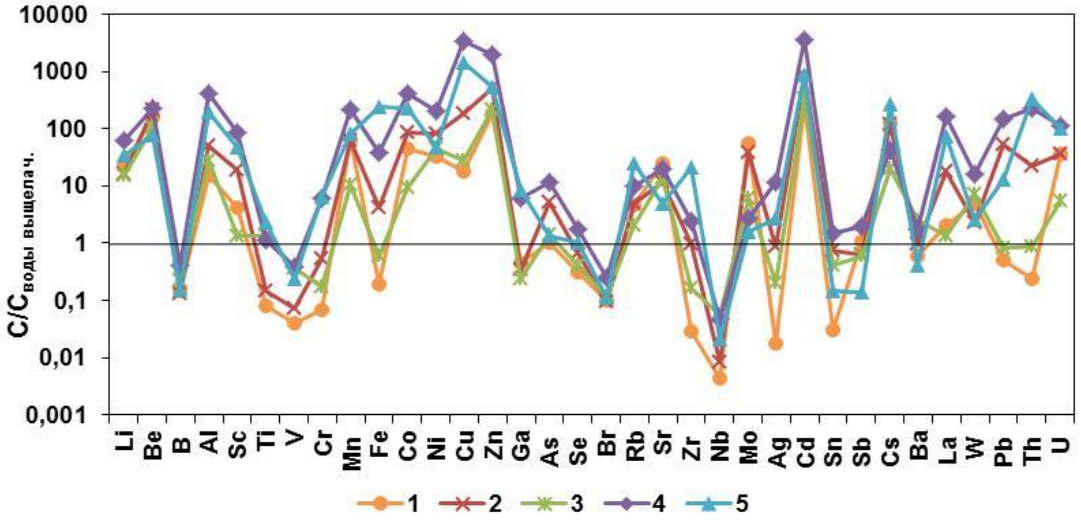


Рисунок 3.5 – Распределение концентраций микрокомпонентов, нормализованных относительно среднего состава вод выщелачивания (Шварцев, 1998), в водах Букукинского месторождения:
1 – дренаж штольни «Капитальной», 2 – родники, 3 – стоки из-под отвалов горных пород, 4 – стоки в переотложенных песках хвостохранилища, 5 – карьерное озеро 1

Исследование корреляционных зависимостей показало наличие отрицательных связей с величиной pH для значений минерализации и подавляющего большинства компонентов вод, некоторые из них показаны на Рисунке 3.6.

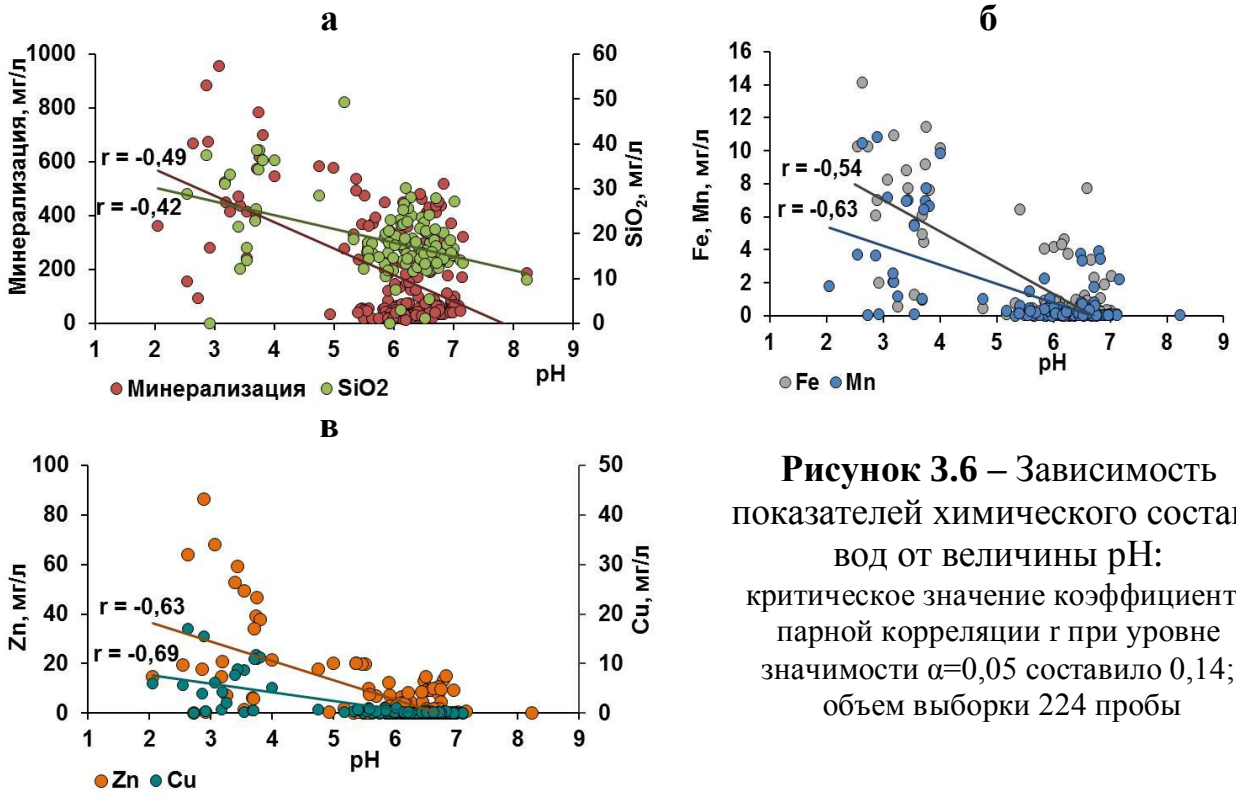


Рисунок 3.6 – Зависимость показателей химического состава вод от величины pH:
критическое значение коэффициента парной корреляции r при уровне значимости α=0,05 составило 0,14; объем выборки 224 пробы

3.2. Антоновогорское месторождение

Отработка месторождения Антонова Гора велась с 1940 по 1960 годы. На руднике действовала обогатительная фабрика, добыча осуществлялась подземным способом. В пределах площади Антоновогорского месторождения исследовались воды ручья Сухая Антия, берущего начало из штольни, расположенной в верховье пади (Рисунок 3.7). Там же располагалась обогатительная фабрика, отходы добычи и переработки руды (пустые породы и пески хвостохранилища) складировались рядом.

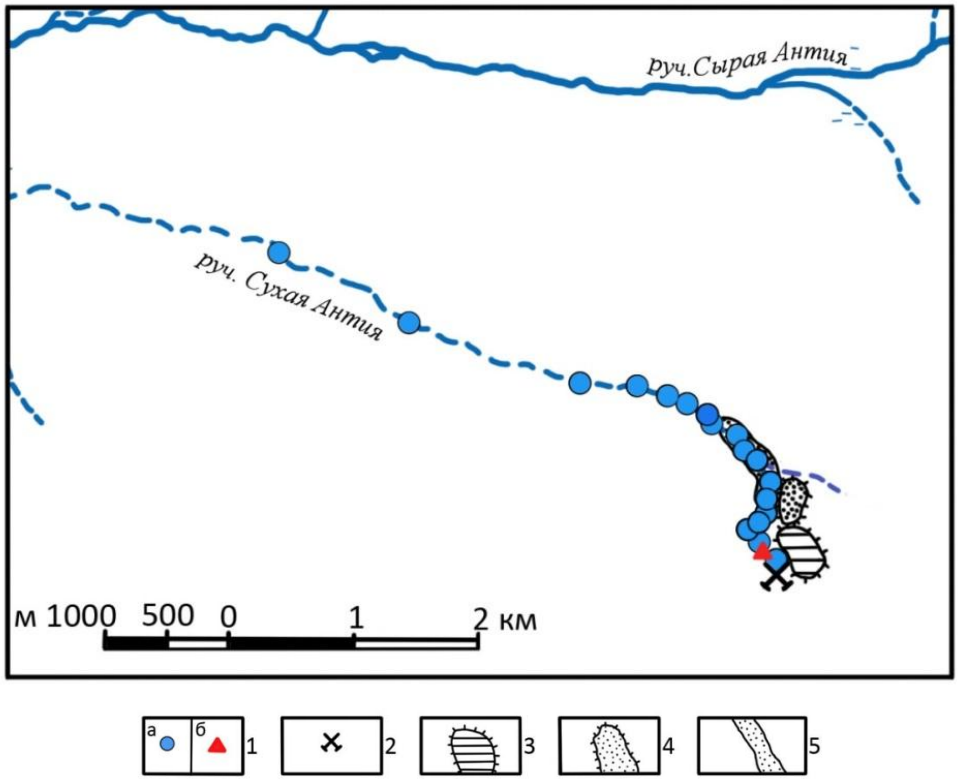


Рисунок 3.7 – Карта фактического материала района Антоновогорского месторождения:
1 – пункты отбора проб воды (а) и вторичных минеральных образований (б); 2 – место расположения штольни; 3 – отвалы горных пород; 4 – хвосты обогатительной фабрики, 5 – пески хвостохранилища, вынесенные в речную сеть

Отсутствие рекультивации отвалов после закрытия рудника привело к размыванию и выносу песков обогащения вниз по долине ручья на расстояние до одного километра. Всего в районе месторождения отобрано 79 водных проб и одна вторичных новообразований.

Подземные воды, формирующиеся в районе месторождения Антонова Гора, представленные тремя водоносными комплексами (глава 2), ультрапресные и

пресные (0,05-0,5 г/л), слабокислые или нейтральные (pH 6,0-7,4), преимущественно HCO_3 Ca, Na-Ca или Mg-Ca.

Приводораздельное положение месторождения определяет высокие скорости движения подземных вод. Как следствие, минерализация их за пределами нарушенной горными работами территории составляет 0,04-0,1 г/л и значения pH 6,07-6,75. Нарушение геологического пространства послужило причиной их техногенной трансформации, проявившейся в изменении физико-химических характеристик (Таблица 3.1). Воды штольневого дренажа, являющегося истоком ручья Сухая Антия, во все сроки опробования отличались кислой и сильнокислой реакцией (pH 2,8-3,6) и величиной минерализации от 0,123 до 0,316 г/л (Таблица 3.4 – проба АГ-15-1).

Таблица 3.4 – Физико-химические показатели состава вод Антоновогорского месторождения

№ пробы	АГ-15-1	АГ-09-4	АГ-15-2	АГ-15-3	АГ-15-5	АГ-88-6
pH	3,3	2,65	4,24	4,15	4,95	6,75
Eh, мВ	528	490	392	382	303	–
HCO_3^-, мг/л	0	0	0	0	2,75	5,5
SO_4^{2-}	234,7	613,1	68,5	82	66,3	21,3
Cl^-	1,04	3,2	0,87	0,74	0,83	0,57
F^-	19	175	3,88	4,35	3,30,	0,66
Ca^{2+}	44,8	177,9	24,4	15	19,1	8,9
Mg^{2+}	20,6	46,8	0,12	0,16	2,28	1,6
Na^+	12,7	3,98	7,39	7,62	8,56	1,7
K^+	1,88	0,96	0,99	1,16	0,97	0,9
Si	12,8	20,5	9,94	10,9	12,3	–
$P_{общ.}$	0,068	0,12	0,075	0,073	0,073	–
Мин.	315,6	846	102,3	106,7	100,8	40,5
Тип воды	SO_4 Mg-Ca	F-SO_4 Mg-Ca	SO_4 Na-Ca	SO_4 Na-Ca	SO_4 Na-Ca	SO_4 Ca
Привязка	устье штольни	выход из-под отвалов ОФ	перед хвостами ОФ	ниже хвостов ОФ	ручей Сухая Антия	Из ручья по правому борту

При прохождении ручья через отвалы пустых пород и пески хвостохранилища, складированные ниже штольни, в отдельные периоды отмечается значительный рост минерализации и понижение значений pH (Таблица 3.4 – проба АГ-09-4).

Химический тип вод при этом остается неизменным и сохраняется с незначительными отклонениями на протяжении всего исследованного отрезка пади, в том числе за пределами техногенной зоны, к которой можно условно отнести часть пади Сухая Антия начиная от штольни вплоть до окончания наносов песков хвостохранилища (Рисунок 3.7). Состав кислых штольневых вод преимущественно F-SO_4 Ca, реже SO_4 Ca и Mg-Ca (Рисунок 3.8). Воды ручья ниже штольни на протяжении всей исследованной части его долины имеют в основном SO_4 Ca и Mg-Ca состав.

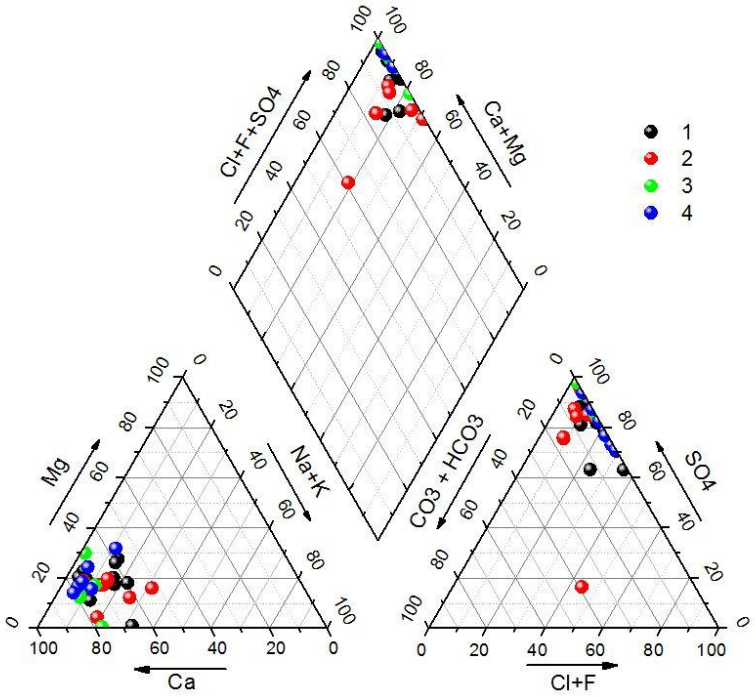


Рисунок 3.8 – Пайпер диаграмма состава вод Антоновогорского месторождения:
1 – ниже хвостов переработки, 2- из ручья Сухая Антия, 3 –под отвалами пустой породы, 4 – дренаж штольни

Главными компонентами вод, формирующихся в пределах пади Сухая Антия, являются сульфат-ион и кальций, второе по значимости место принадлежит фтору и магнию (Рисунок 3.9 а, б), их максимальные концентрации фиксируются в штольневых водах и водах, дренирующих отвалы пустых пород и пески хвостохранилища (Zamana, Chechel, 2003, 2004; Чечель, 2013).

Распределение в водах иона HCO_3^- носит обратный характер – в кислых водах техногенной зоны отмечаются минимальные значения его концентраций (Таблица 3.1, 3.4), повышение содержаний фиксируется лишь в случае

разбавления вод основного потока водами разгрузки со склонов распадка. Максимальные концентрации гидрокарбонатного иона свойственны водам нижней части долины за пределами техногенной зоны.

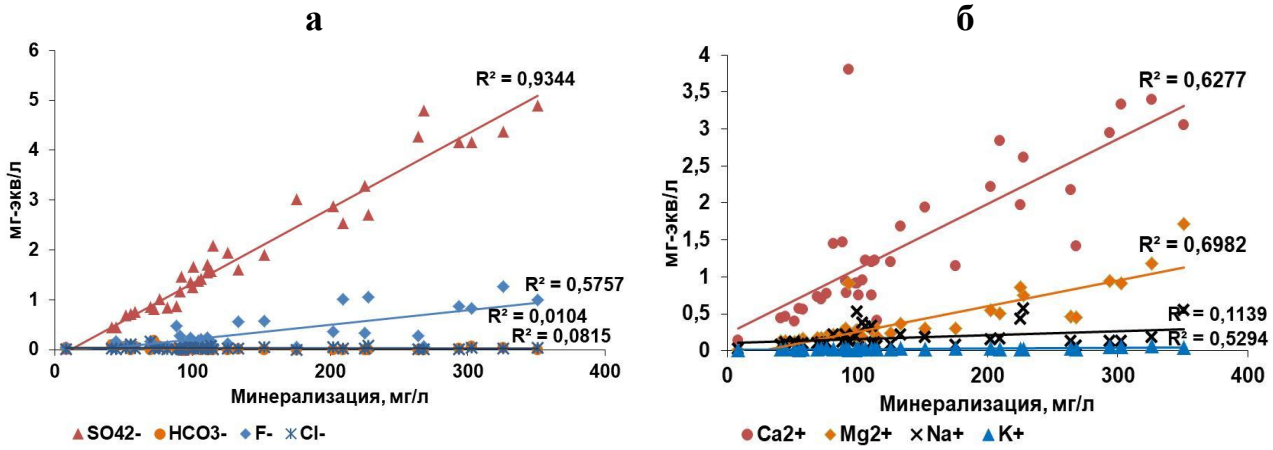


Рисунок 3.9 – Зависимость содержаний ведущих анионов (а) и катионов (б) от величины минерализации вод Антоновогорского месторождения

Наличие сопутствующей сульфидной минерализации в рудных жилах месторождения способствует формированию вод с высокими концентрациями Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Cd и других металлов (Таблица 3.1, 3.5). Их максимумы фиксируются в дренаже штольни и водах, фильтрующихся через отвалы пород и пески хвостохранилища.

Таблица 3.5 – Микрокомпонентный состав вод Антоновогорского месторождения (мкг/л)

№ пробы	АГ-15-1	АГ-09-4	АГ-15-2	АГ-15-3	АГ-15-5
Al	14911	6039	2230	3211	3314
Sr	312	970	86	118	169
Li	63	–	13,2	18	24
Fe	5029	32700	304	623	249
Mn	1258	2790	198	217	280
Cu	1642	634	234	265	304
Zn	5596	10700	854	972	944
Cd	104	6,31	16	17	17
Pb	9,2	8,38	1,4	2,8	0,5
As	5,4	17,9	0,52	2,2	0,57
Ni	29	90,8	5,8	7,4	10,8
Co	20	13,2	2,8	3,3	4,6
Cr	1,19	2,94	0,2	0,33	0,36
W	0,65	–	0,1	1,96	0,32
Mo	1,51	–	0,61	0,72	0,68
Привязка	устье штольни	выход из-под отвалов ОФ	перед хвостами ОФ	ниже хвостов ОФ	ручей Сухая Антия

Концентрации вольфрама и молибдена в сильнокислых и кислых водах техногенной зоны минимальны – на уровне десятых долей мкг/л. Максимальные содержания компонентов (Таблица 3.1) отмечались в слабокислых (pH 5,3–5,5) водах техногенного потока в случае разбавления его нейтральными водами бокового притока или разгрузки подземных вод в русло ручья. Максимальное суммарное количество редкоземельных элементов отмечено в штольневом дренаже (21,0 мкг/л) и водах, фильтрующихся через пески обогатительной фабрики (18,1 мкг/л), характеризующихся минимальными значениями pH.

Нормирование данных микрокомпонентного состава техногенных вод района месторождения относительно среднего состава вод зоны выщелачивания (Шварцев, 1998) показало, что этим водам свойственно концентрирование преимущественно тяжелых, редких, цветных и радиоактивных металлов (Рисунок 3.10).

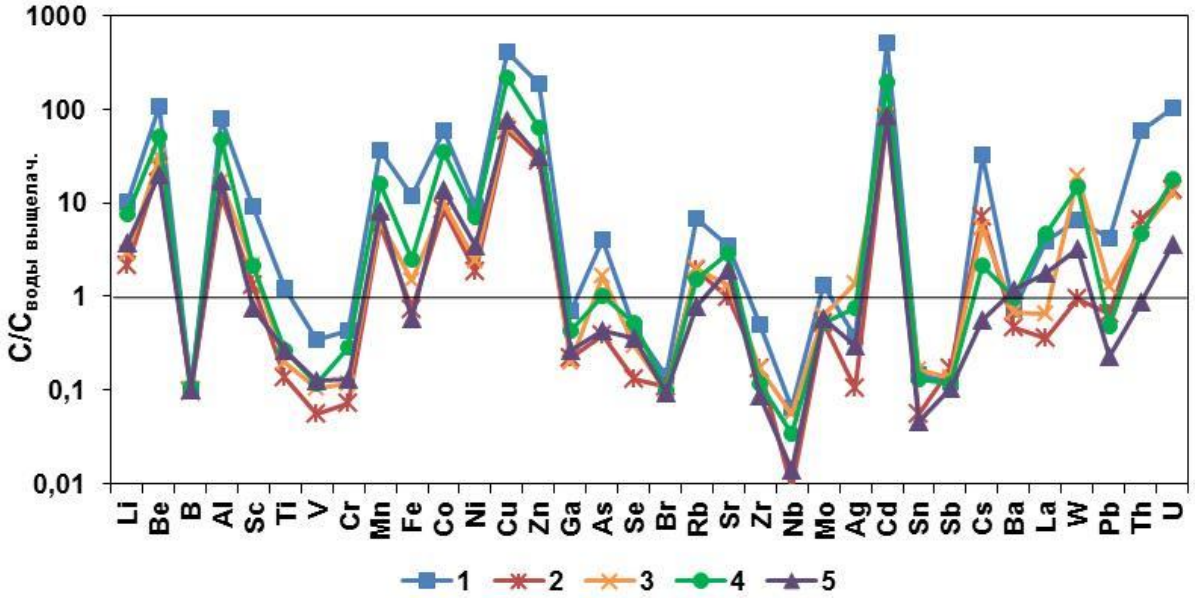
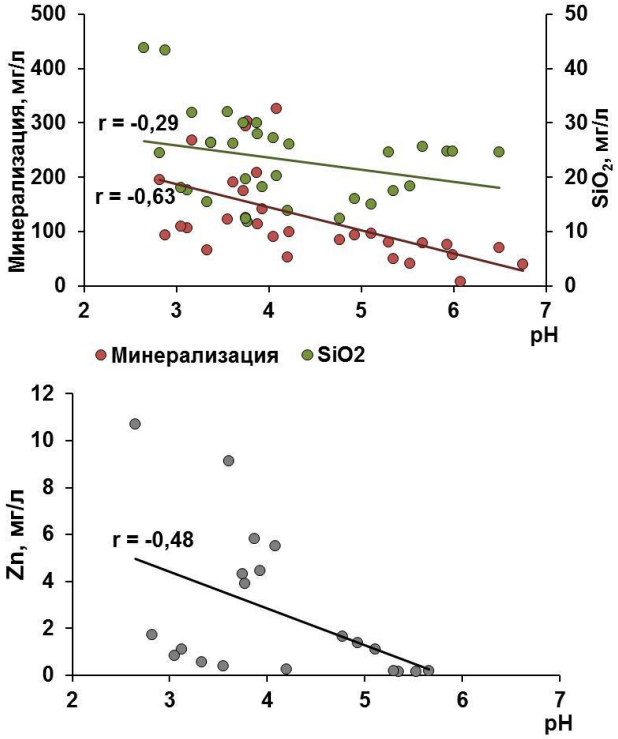


Рисунок 3.10 – Распределение концентраций компонентов, нормализованных относительно среднего состава вод выщелачивания (Шварцев, 1998), в водах Антоновогорского месторождения:
1 – дренаж штольни, 2 – ручей в отвалах горных пород, 3 – сток ниже хвостов обогатительной фабрики, 4-5 – ручей

Распределение их в рядах компонентов в порядке убывания имеет вид: Cd>Cu>Zn>Be>U>Al>Co>Th>Mn>Cs>Fe>Li>Ni>Sc>Rb>Pb>As>La>Sr – в штольневых дренажах; Cu>Cd>Zn>Be>Al>Co>U>Mn>Li>Ni>Th>La>Sr>Fe>Cs>Sc

– из основного ручья в конце переотложенных песков хвостохранилища; Cd>Cu>Zn>Be>Al>Co>Mn>Li>U>Ni – из ручья в естественных условиях на 0,5 км ниже техногенной зоны.

Отрицательной корреляционной зависимостью с величиной pH вод связаны минерализация, концентрации SiO_2, Zn, Fe, Mn (Рисунок 3.11), а также SO_4^{2-} (-0,66), F^- (-0,41), Ca^{2+} (-0,56), Mg^{2+} (-0,46), Li (-0,48), As (-0,56), Al (-0,36) и другие компоненты. Положительные связи с величиной pH вод характерны для иона HCO_3^- (0,69) и молибдена (0,25).



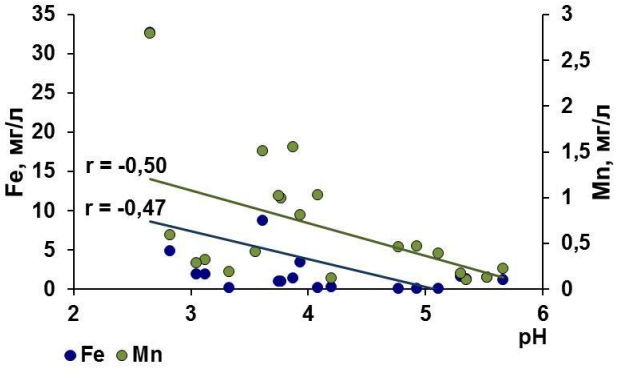


Рисунок 3.11 – Зависимость величины минерализации, концентраций SiO_2 и металлов от значений pH:
критическое значение коэффициента парной корреляции при уровне значимости α=0,05 равно 0,25, объём выборки 38 проб

3.3. Белухинское месторождение

Разработка Белухинского месторождения велась подземным способом. На руднике работала обогатительная фабрика, располагавшаяся в верховье левого притока пади Ерничной, в пределах которой сформировались типичные антропогенные горнопромышленные ландшафты, представленные отвалами пустых пород, штольнями и хвостами обогатительной фабрики (Рисунок 3.12).

Отсутствие рекультивации привело к размыванию и сносу продуктов переработки руд вниз по долине ручья Ерничного на протяжении почти шести километров. Поверхности падей Кривая, Сангинная и Ингарита находятся в

естественном состоянии. За период исследований в районе Белухинского месторождения отобрано 108 проб воды. Площадное опробование района месторождения проводилось в первой половине 80-х годов прошлого века, в последующие годы исследовались воды техногенного потока рассеяния долины ручья Ерничного.

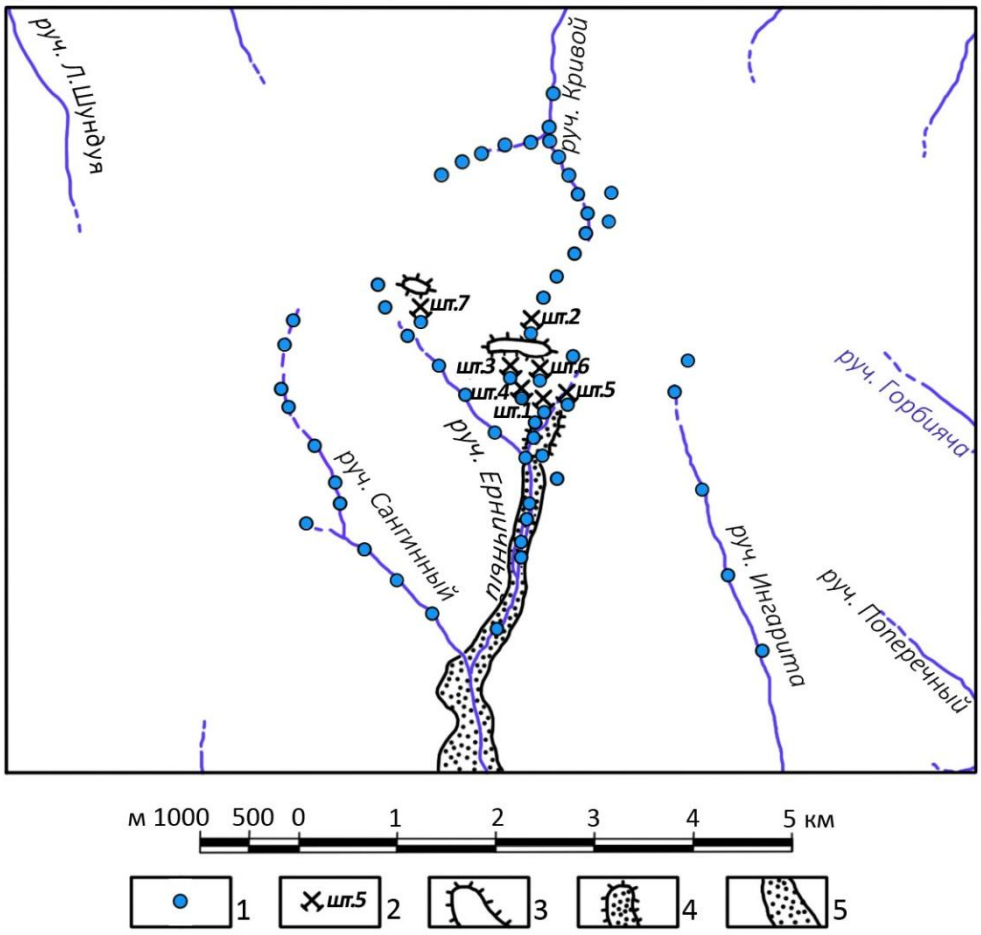


Рисунок 3.12 – Карта фактического материала района Белухинского месторождения**:**
1 – пункты отбора проб воды; 2 – штольни; 3 – отвалы горных пород; 4 – хвосты обогатительной фабрики, 5 – пески хвостохранилища, вынесенные в речную сеть

Подземные воды, развитые в пределах описываемого района (глава 2), преимущественно HCO_3, в редких случаях SO_4-HCO_3, катионный состав Ca и Mg-Ca, с нейтральной и слабокислой реакцией и минерализацией в пределах 0,05-0,5 г/л (Скляревская, 1970). Отработка месторождения привела к изменению условий формирования вод, что отразилось на их химическом составе (Таблица 3.1).

Наибольшим распространением в зоне гипергенеза месторождения пользуются пресные и ультрапресные, кислые, слабокислые и околонейтральные воды (Таблица 3.1, 3.6) (Замана, Чечель, 2005; Чечель, 2000, 2009, 2013). Наиболее минерализованными (> 0,3 г/л) являются стоки штолен 1, 3, 4 и 6 (Рисунок 3.12) и воды, дренирующие пески хвостохранилища в долине ручья Ерничного (Таблица 3.6 – пробы БЛ-09-1, БЛ-09-7, БЛ-15-1). На флангах месторождения в падях Кривой, Сангинной и Ингарита (Рисунок 3.12) формируются воды, минерализация которых, как правило, не превышает 0,05 г/л.

Таблица 3.6 – Физико-химические параметры состава вод некоторых проб, отобранных в районе разработки Белухинского месторождения

Показа-тели	Номер пробы							
	БЛ 09-1	БЛ-85-23	БЛ 09-7	БЛ-83-1	БЛ 09-3	БЛ 09-5	БЛ-15-1	БЛ-15-3
pH	6,75	6,10	7,54	6,08	4,66	3,63	5,85	6,20
Eh, мВ	321	–	332	–	335	472	317	257
HCO_3^-, мг/л	12,2	12,6	46,9	3,50	1,83	5,49	13,7	10,3
SO_4^{2-}	244,1	5,40	230,6	30,9	144,9	199,8	243,5	34,9
Cl^-	4,60	1,80	3,80	1,50	4,00	5,00	1,45	0,91
F^-	6,00	1,00	6,90	1,65	1,65	3,15	8,10	2,88
Ca^{2+}	90,3	6,00	101,1	10,4	51,3	68,2	73,7	18,7
Mg^{2+}	9,14	0,60	5,99	1,90	4,09	7,86	12,1	1,36
Na^+	3,55	1,20	3,36	3,00	5,41	7,09	15,9	9,23
K^+	1,38	0,50	1,14	2,00	1,97	3,43	1,89	1,39
Si	7,11	–	5,26	–	9,69	8,08	5,79	5,44
$P_{общ}$	0,068	–	0,095	–	0,055	0,07	0,07	0,07
Мин.	365,3	29,0	392,9	53,2	213,5	295,9	362,2	76,8
Химич. тип	SO_4 Ca	SO_4-HCO_3 Ca	SO_4 Ca	SO_4 Ca	SO_4 Ca	SO_4 Ca	SO_4 Ca	SO_4 Na-Ca
Привязка	Шт. 1	Шт. 2	Шт. 6	Шт.7	Отвалы ОФ	Под-русловой выход	Хвосты ОФ	Ручей

Максимальные концентрации ионов SO_4^{2-} и F^- (Таблица 3.1) фиксируются в кислых и слабокислых дренажных стоках месторождения, на остальной территории их содержания в водах не более соответственно 10-50 и 2,0 мг/л. Минимальные значения pH (Таблица 3.1) зафиксированы в выходах вод

подруслового потока, фильтрующегося в переотложенных песках обогащения в пади Ерничной.

Химический тип кислых наиболее минерализованных вод, фильтрующиеся через породные отвалы и пески обогатительной фабрики, а также дренажей штолен 1, 3, 4 и 6 (Рисунок 3.13) преимущественно SO_4, HCO_3-SO_4 и F-SO_4 Ca (Рисунок 3.13). Нейтральные и слабокислые SO_4-HCO_3 Ca, HCO_3-SO_4 Na-Ca и SO_4 Ca ультрапресные воды (менее 0,1 г/л) зафиксированы в стоках штолен 2, 5 и 7 (Рисунок 3.12, 3.13, Таблица 3.6 – пробы БЛ-85-23, БЛ-83-1).

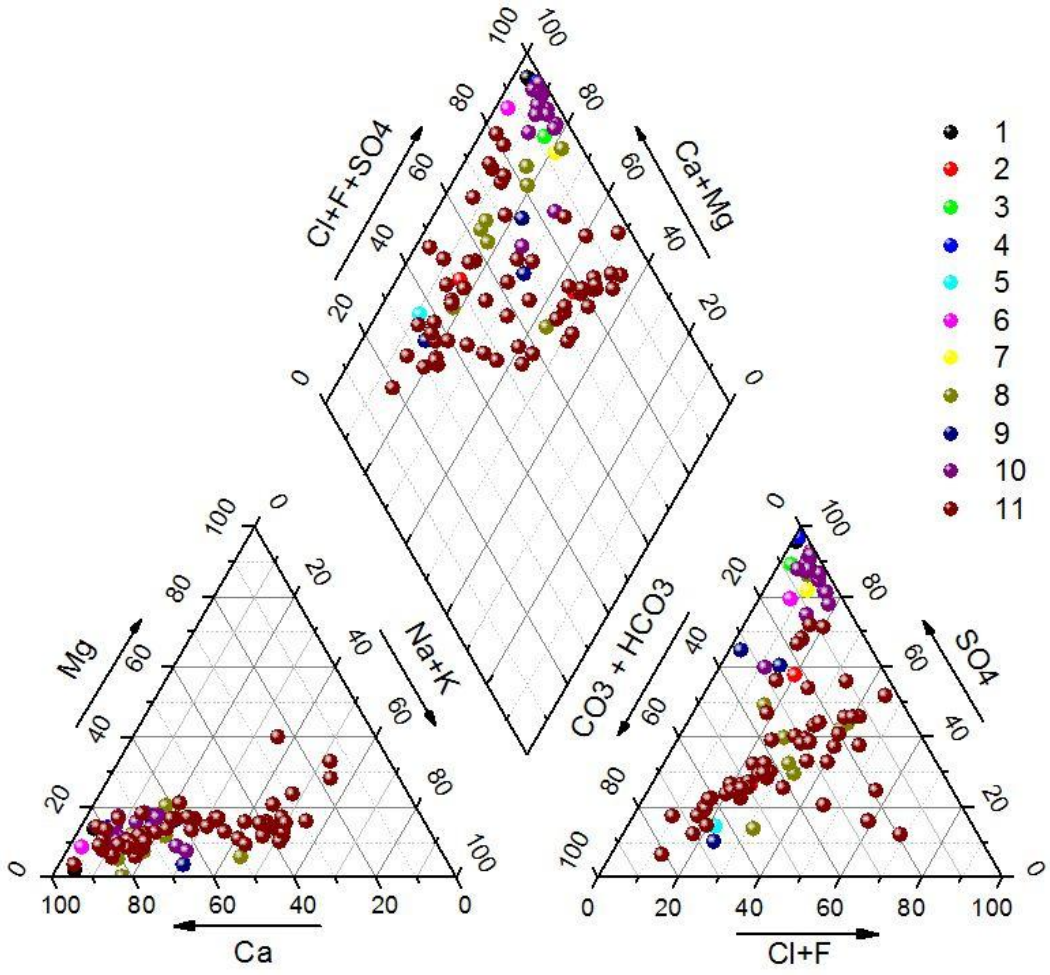


Рисунок 3.13 – Пайпер-диаграмма состава вод Белухинского месторождения:
1-7 – дренажи штолен, 8 – родники, 9 – подотвальные выходы,
10 – дренаж песков хвостохранилища, 11 – ручьи

В падях Кривая, Сангинная и Ингарита формируются воды преимущественно SO_4-HCO_3, реже HCO_3 Na-Ca химического типа (Рисунок 3.13). В целом воды характеризуются довольно пестрым химическим составом, в

отдельные годы в районе Белухинского месторождения фиксировалось до 11 химических типов. Ведущими компонентами рассматриваемых вод являются ионы SO_4 и Ca, второе по значимости место принадлежит F и Mg (Рисунок 3.14).

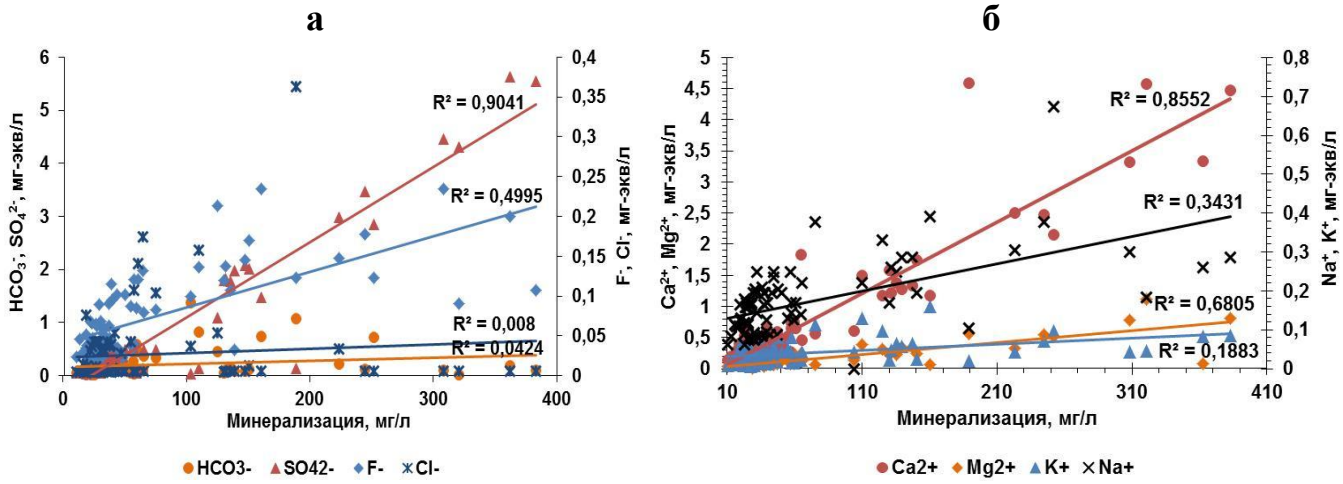


Рисунок 3.14 – Зависимость содержаний ведущих анионов (а) и катионов (б) от величины минерализации вод района отработки Белухинского месторождения

Наличие большого количества сульфидов в рудных жилах Белухинского месторождения способствует формированию вод с повышенными концентрациями (> 1 мг/л) Cu, Zn, Fe и Mn (Таблица 3.1, 3.7), максимальные величины которых отмечались в кислых и слабокислых SO_4 и HCO_3-SO_4 Ca водах техногенной зоны. В значительно меньших количествах присутствуют Pb, Ni, Co, Ag, As, Cd и другие металлы, наиболее высокие их концентрации также зафиксированы в водах техногенного потока пади Ерничной.

Максимальные концентрации вольфрама (2,0-21,4 мкг/л), отмечены в ультрапресных околонейтральных и слабощелочных гидрокарбонатно-сульфатных и сульфатных кальциевых и натриево-кальциевых водах штольневых дренажей, русловых разгрузок и подотвальных выходов в падях Ерничной и Кривой (Таблица 3.6, 3.7 – пробы БЛ-85-23, БЛ-83-1, БЛ-15-1). Вне техногенной зоны в падях Сангинная и Ингарита отмечаются точечные аномалии вольфрама.

Молибден в исследованных водах встречается повсеместно: практически во всех падях в разные годы фиксировались повышенные (>10 мкг/л) концентрации этого компонента. Максимальные его содержания были зафиксированы в

ультрапресных околонейтральных гидрокарбонатно-сульфатных кальциево-натриевых водах в падях Сангинная и Ерничная.

Таблица 3.7 – Микрокомпонентный состав некоторых проб воды Белухинского месторождения (мкг/л)

Показа-тели	Номер пробы							
	БЛ-09-1	БЛ-85-23	БЛ-09-7	БЛ-83-1	БЛ-09-3	БЛ-09-5	БЛ-15-1	БЛ-15-3
Al	209,1	–	62,9	–	93,5	696,1	35,4	46,5
Sr	1370	–	730	–	40	190	350	100
Li	–	–	–	–	–	–	39,0	12,5
Fe	90,0	488	250	–	100	70,0	111	0,80
Mn	660	7,20	300	–	80,0	290	130	6,00
Cu	99,8	25,1	43,1	–	105,9	51,0	24,7	24,0
Zn	1320	20,8	820	–	760	1740	3133	507
Cd	7,87	–	1,18	–	7,49	7,72	25,0	3,70
Pb	0,27	3,60	0,19	–	0,92	7,17	6,64	14,3
As	0,26	–	0,16	–	0,26	0,26	0,97	0,39
Ni	2,86	3,60	–	–	–	–	4,47	1,12
Co	7,52	–	1,44	–	0,82	3,91	2,16	0,21
Cr	–	–	–	–	–	–	1,34	1,83
W	–	2,45	–	21,4	–	–	3,03	0,20
Mo	–	2,57	–	13,2	–	–	1,15	4,40
Объект	Штольня № 1	Штольня № 2	Штольня № 6	Штольня № 7	Отвалы ОФ	Под-русловой выход	Хвосты ОФ	Ручей

В целом воды Белухинского месторождения характеризуются заметно меньшим, по сравнению с Букукой, превышением концентраций компонентов относительно среднего состава вод зоны выщелачивания (Шварцев, 1998), тем не менее, последовательность их расположения по убыванию соответствует распределению в кислых водах месторождений и имеет следующий вид Zn>Cu>Cd>Be>Cs>Al (Рисунок 3.15) (Чечель, 2017).

Изучение зависимостей параметров химического состава вод от величины pH показало отсутствие значимой корреляции для минерализации и сульфатов, и, вместе с этим, значимую положительную связь с содержанием иона HCO_3 (Рисунок 3.16). Также, зафиксированы значимые корреляционные зависимости значений pH с концентрациями кремнезема (r = –0,68), алюминия (r = –0,68) и вольфрама (r = 0,35).

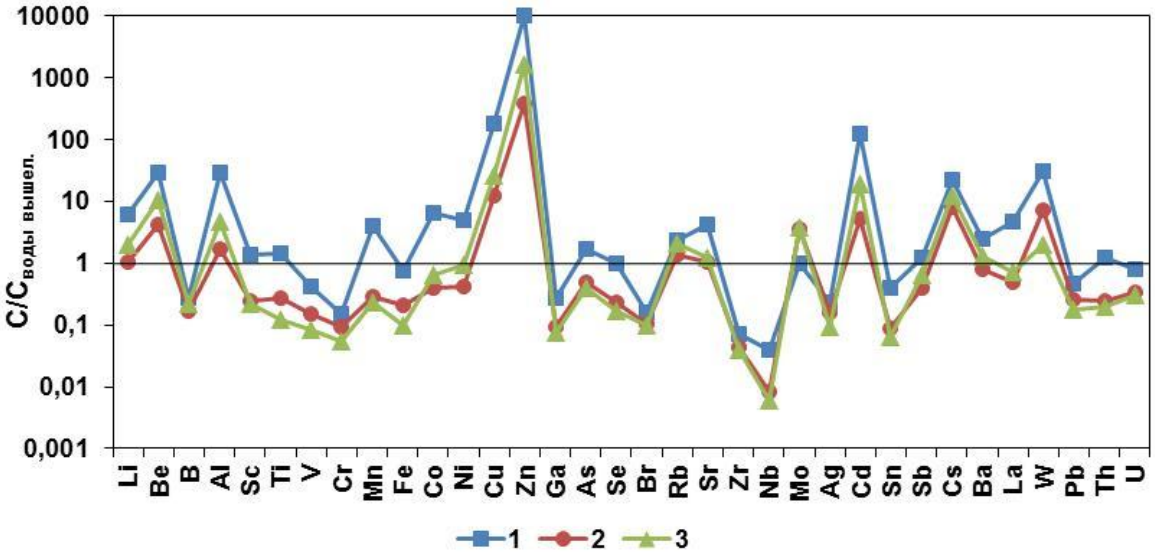


Рисунок 3.15 – Распределение концентраций микрокомпонентов, нормализованных относительно среднего состава вод выщелачивания (Шварцев, 1998), в водах Белухинского месторождения:
1 – выход в верховье пади Ерничной, 2 – подрусловой сток в переотложенных песках хвостохранилища, 3 – ручей

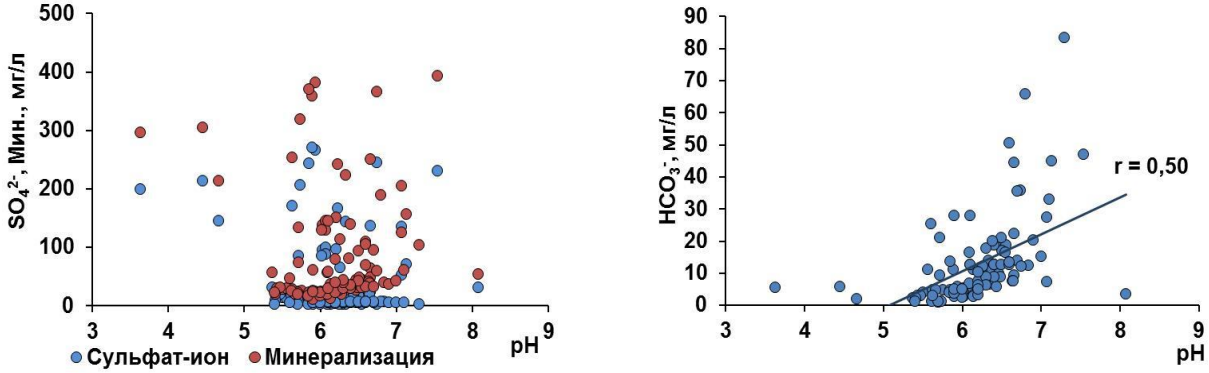


Рисунок 3.16 – Зависимость минерализации и концентраций ведущих анионов от величины pH**:**
критическое значение коэффициента парной корреляции при уровне значимости α=0,05 равно 0,20, объем выборки 108 проб

3.4. Спокойнинское месторождение

Добыча вольфрамитового концентрата на Спокойнинском месторождении началась в 1940 году, продолжалась до начала текущего столетия, затем после непродолжительного перерыва вновь была возобновлена в 2011 году. Разработка месторождения велась открытым способом, обогащение руды проводилось на фабрике Новоорловского ГОКа. В настоящее время территория, прилегающая к руднику, покрыта отвалами пустых пород, в падях Зун-Убжигой и Зун-Килькинда размещены отстойники (хвостохранилища) обогатительной фабрики (Рисунок

3.17), первый из которых в настоящее время заброшен, другой используется для складирования продуктов переработки вольфрамовой руды.

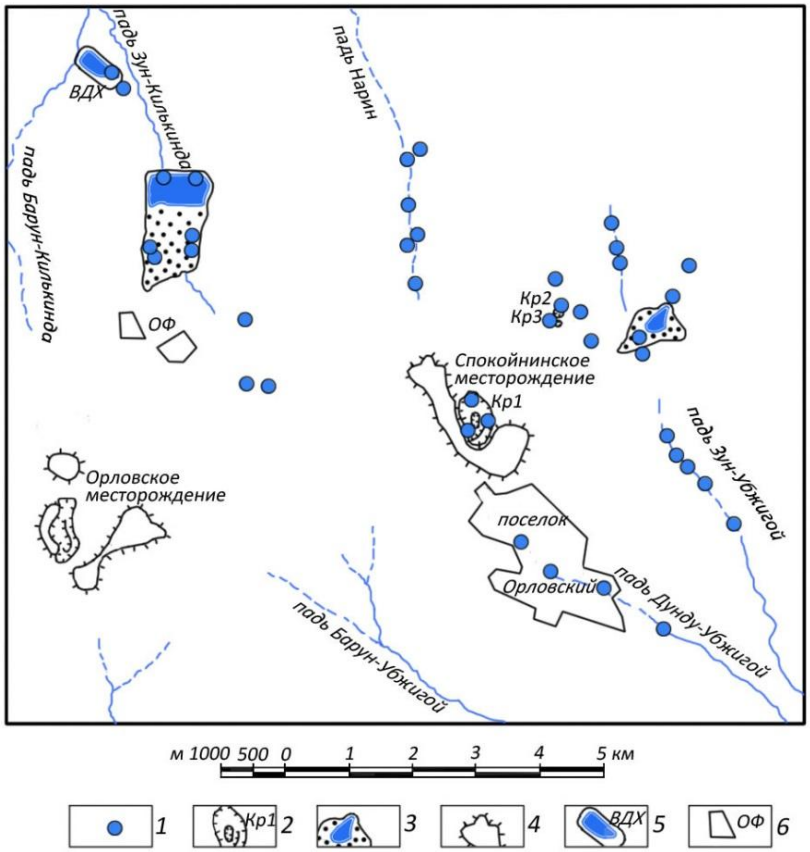


Рисунок 3.17 – Карта фактического материала района Спокойнинского месторождения:
1 – пункты отбора проб воды; 2 – карьеры; 3 – хвостохранилища и пруды в их пределах; 4 – отвалы горных пород; 5 – водохранилище; 6 – обогатительная фабрика

В верховьях падей Зун- и Дунду-Убжигой находятся три карьера, один из которых действующий (Рисунок 3.17 – Кр.1), другие два затоплены (Рисунок 3.17 – Кр.2, Кр.3). В районе отработки месторождения и на прилегающих к нему территориях было отобрано 45 водных проб. Исследовались воды подземные, поверхностные, прудов хвостохранилищ и карьерных озер.

Характерный для территории низкогорный рельеф определяет замедленный водообмен, что в сочетании с малым количеством осадков и жарким летом способствует накоплению в водах солей, чем объясняются повышенные количества в водах хлоридных и натриевых ионов (Таблица 3.1, 3.8).

В пределах нарушенных горными работами территорий наблюдается обратное естественному распределение компонентов химического состава

поверхностных водотоков. Так, значения минерализации и содержания ведущих макрокомпонентов в водах ручья Нарин, в верховье которой размещены отходы отработки карьера, понижается вниз по течению: минерализация от 0,15 до 0,08 г/л, HCO_3 – от 76 до 49, SO_4– от 60 до 15, Ca – от 5,9 до 1,1 мг/л.

Таблица 3.8 – Макрокомпонентный состав некоторых проб воды

Показа-тели	Номер пробы						
	ОР-86-18	ОР-86-20	ОР-15-2	ОР-15-3	ОР-15-4	ОР-15-6	ОР-15-7
pH	7,15	7,33	6,65	7,96	7,18	7,85	7,47
Eh, мВ	–	–	221	98	-87	1	-10
HCO_3^-, мг/л	49,0	88,0	54,9	162,3	226,3	213,5	253,1
SO_4^{2-}	15,5	22,1	629,8	54,5	159,4	59,7	40,6
Cl^-	2,14	0,54	4,8	13,2	10,6	26,3	4,88
F^-	0,29	0,18	3,97	3,15	2,18	0,56	0,41
Ca^{2+}	1,10	7,00	214,2	31,3	49,8	62,0	67,0
Mg^{2+}	2,00	2,26	55,1	5,82	36,8	12,2	11,3
Na^+	7,70	5,40	13,7	28,8	28,1	24,3	22,7
K^+	1,74	1,34	13,3	14,2	19,6	7,45	0,94
Si	–	–	6,38	2,51	8,33	7,42	11,5
$P_{общ.}$	–	–	0,07	0,08	0,14	0,63	0,06
Мин.	79,5	126,8	1069	320,6	532,8	406	401
Химич. тип	SO_4-HCO_3 Mg-Na	SO_4-HCO_3 Mg-Na-Ca	SO_4 Mg-Ca	SO_4-HCO_3 Mg-Na-Ca	SO_4-HCO_3 Ca-Mg	SO_4-HCO_3 Ca	HCO_3 Ca
Объект	Ручей	Родник	Карьер	Пруд в хвостохра-нилище	Разгрузка в хвосто-хранилище	Водохра-нилище	Скважина

Рост содержаний сульфатов отмечается преимущественно в техногенно трансформированных водах (хвостохранилище и карьер Спокойнинского месторождения) и определяется наличием сопутствующей сульфидной минерализации (Таблица 3.8 – пробы ОР-15-2, ОР-15-4). Накопление ионов хлора в подземных и поверхностных водах, формирующихся в пади Дунду-Убжигой, связано, вероятнее всего, помимо действия процессов испарительного концентрирования, с загрязнением сточными водами поселка Орловский.

Незначительное количество в рудах месторождения флюорита определяет низкие, в основном менее 1 мг/л, содержания фтора в водах района (Таблица 3.1). Максимальные концентрации компонента фиксируются в водах Спокойнинского карьера и отстойника обогатительной фабрики в пади Зун-Килькинда (Таблица 3.8 – пробы ОР-15-2, ОР-15-3).

Подземные воды, вскрытые скважинами, а также из их естественных выходов в падях характеризуются Cl-SO_4-HCO_3, SO_4-HCO_3 и HCO_3 анионным и Na-Mg-Ca, Mg-Ca и Ca катионным составами, величиной минерализации 0,19-0,47 г/л, околонейтральной и слабощелочной реакцией (pH 7,1-7,9) (Рисунок 3.18, Таблица 3.8 – пробы ОР-86-20, ОР-15-7):

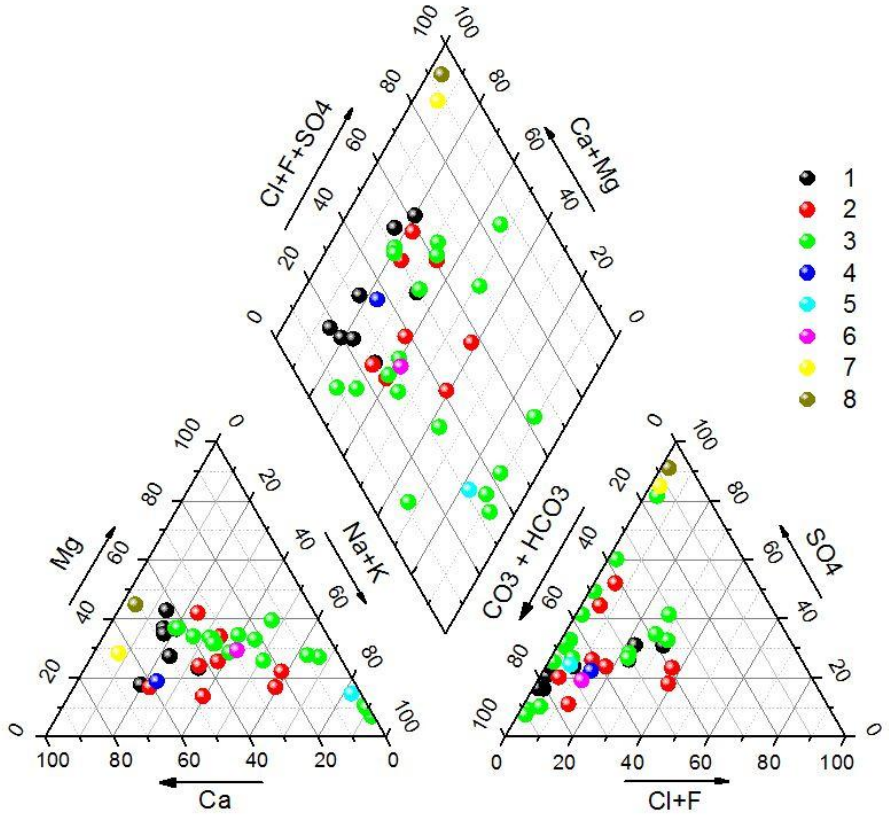


Рисунок 3.18 – Пайпер-диаграмма состава вод района Спокойнинского месторождения:

1 – подземные воды; 2 - пруд хвостохранилища в пади Зун-Килькинда; 3 – ручьи; 4 – водохранилище; 5 – карьер 2; 6 – карьер 3; 7 и 8 – карьер 1 соответственно до и после возобновления эксплуатации месторождения

Химический состав вод ручьев, дренирующих распадки, преимущественно Cl-SO_4-HCO_3 и SO_4-HCO_3 Na-Mg-Ca, Mg-Ca и Mg-Na (Рисунок 3.18, Таблица 3.8 – проба ОР-86-18). Величина минерализации изменяется от 0,051 г/л – в верховьях, до 0,415 г/л – в нижних частях падей, pH соответственно – от 6,4 до 7,8, такое распределение является отражением естественной зональности, свойственной водам в пределах алюмосиликатных пород (Шварцев, 1998).

Исследованы воды прудов-накопителей трех хвостохранилищ, одно из которых, расположенное в пади Зун-Килькинда (Рисунок 3.18), используется в настоящее время. Воды этого пруда пресные (0,31–0,62 г/л), околонейтральные и слабощелочные (pH 7,1–8,2) SO_4-HCO_3 и HCO_3-SO_4 Ca-Na и Na-Ca (Таблица 3.8 – проба ОР-15-3).

Подземные воды, циркулирующие в толще песков хвостохранилища и ниже по распадку, имеют восстановительные свойства, о чем свидетельствуют отрицательные значения Eh (Таблица 3.8 – пробы ОР-15-4, ОР-15-7). Два хвостохранилища, расположенные в северо-восточной части опробованной территории в верховье пади Зун-Убжигой, в настоящее время не эксплуатируются. Их воды пресные (<0,3 г/л), околонейтральные (pH 7,3-7,5), по составу SO_4-Cl-HCO_3 и Cl-HCO_3 Na-Ca-Mg и Mg-Na.

Воды карьерных озер, расположенных в верховье п. Зун-Убжигой (Рисунок 3.17 – Кр.2, Кр.3), ультрапресные, околонейтральные, SO_4-HCO_3 Na и HCO_3 Ca-Mg-Na типа. Спокойнинский карьер (Рисунок 3.17 – Кр.1) до возобновления эксплуатации месторождения в 2011 году был затоплен. Воды его имели SO_4 Mg-Ca состав (Рисунок 3.18), нейтральную и слабощелочную реакцию (pH 6,7-7,9) и минерализацию до 0,64 г/л. При проведении гидрогеохимического опробования в 2015 г. карьер находился в разработке, на дне его располагался небольшой водоем (площадью около 45 $м^2$), pH вод которого был равен 6,65, минерализация – 1,07 г/л, химический состав вод не изменился (Рисунок 3.18). Был зафиксирован значительный рост концентраций аммонийной и особенно нитратной форм азота (Таблица 3.1), связанный, вероятнее всего, с попаданием остатков взрывчатых веществ (Чечель, 2017; Замана и др., 2020 Bailey, 2013).

Проведенные исследования показали, что основные изменения в анионном составе вод определяются степенью их техногенной трансформации – с ростом минерализации более 0,6 г/л ведущим анионом становится сульфат-ион, тогда как в менее минерализованных водах главенствующая роль принадлежит иону HCO_3. В катионном составе доминируют Ca, Mg и Na (Рисунок 3.19 а, б) (Чечель, 2008).

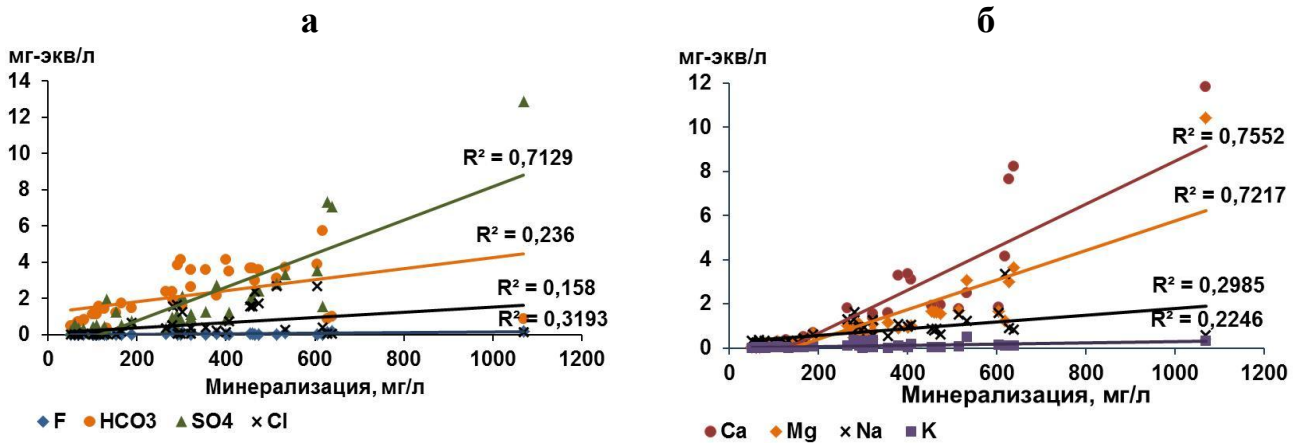


Рисунок 3.19 – Зависимость содержаний ведущих анионов (а) и катионов (б) от величины минерализации вод Спокойнинского месторождения

Малое количество и рассеянный характер сульфидной минерализации в рудах, распространение в районе вод преимущественно с нейтральной и слабощелочной реакцией, определяют относительно невысокие концентрации в водах Cu, Pb, Cd, Ni, и Co и более благоприятные условия для миграции анионогенных компонентов W, Mo, As и U (Таблица 3.1, Таблица 3.9).

Аномально высокие содержания свойственны также Fe,Mn, Sr и Li. Максимальные концентрации компонентов отмечаются в водах на дне действующего карьера и хвостохранилища в пади Зун-Килькинда (Таблица 3.9 – пробы ОР-15-2, ОР-15-3, ОР-15-4), а также подземных водах в пади Зун-Убжигой.

Нормирование концентраций микроэлементов вод Спокойнинского месторождения относительно среднего химического состава вод выщелачивания показало, что в рассматриваемых водах, помимо названных выше, накапливаются редкие щелочные и другие элементы. По нормализованным значениям компоненты образуют ряд W>U>As>Mn>Mo>Rb>Cs>Cd>Co>Se>Li>Sr>Be> Ni>Zn (Рисунок 3.20) (Чечель, 2017).

Исследование зависимостей характеристик химического состава вод от величины pH показали наличие значимых парных корреляций для концентраций ионов HCO_3, F, Na и минерализации (Рисунок 3.21). Значимая связь между величиной pH вод и концентрациями микрокомпонентов зафиксирована только для Al (0,57) и Co (0,46).

Таблица 3.9 – Микрокомпонентный состав некоторых проб воды (мкг/л)

Пока-затель	Номер пробы						
	ОР-86-18	ОР-86-20	ОР-15-2	ОР-15-3	ОР-15-4	ОР-15-6	ОР-15-7
Al	–	–	26,6	48,6	31,7	38,3	20,6
Sr	–	70	1670	590	1290	1210	870
Li	4	9	124,8	113,3	71	25,9	20,6
Be	–	–	2,7	0,21	0,13	0,025	0,023
Fe	81	40	60	90	2160	150	104,8
Mn	4	3,2	2730	180	5660	190	45,8
Cu	2,4	1,2	6,27	2,7	2,64	11	2,8
Zn	4,9	5,5	255,5	4,66	70	14,4	26
Cd	–	–	10,5	0,34	1,56	0,31	0,67
Pb	2,9	4,1	3,74	9,07	6,21	12,4	13,2
As	–	–	50	18	606	11,9	0,68
Ni	1,5	0,75	13,4	1	6,58	2,91	0,22
Co	–	–	14,9	0,35	1,56	0,4	0,11
Cr	–	–	0,64	0,99	0,65	1,71	0,96
W	0,68	0,43	474,8	1544	708,3	6,25	3
Mo	0,22	0,25	76,2	29,4	20,3	2,07	1,36
∑РЗЭ	–	–	0,39	0,71	0,15	0,16	0,32
Th	–	–	0,008	0,11	0,01	0,008	0,006
U	–	–	1863	70,9	428,6	1,5	2,98
Объект	Ручей	Родник	Карьер	Пруд в хвостохра-нилище	Разгрузка в хвосто-хранилище	Водохра-нилище	Скважина

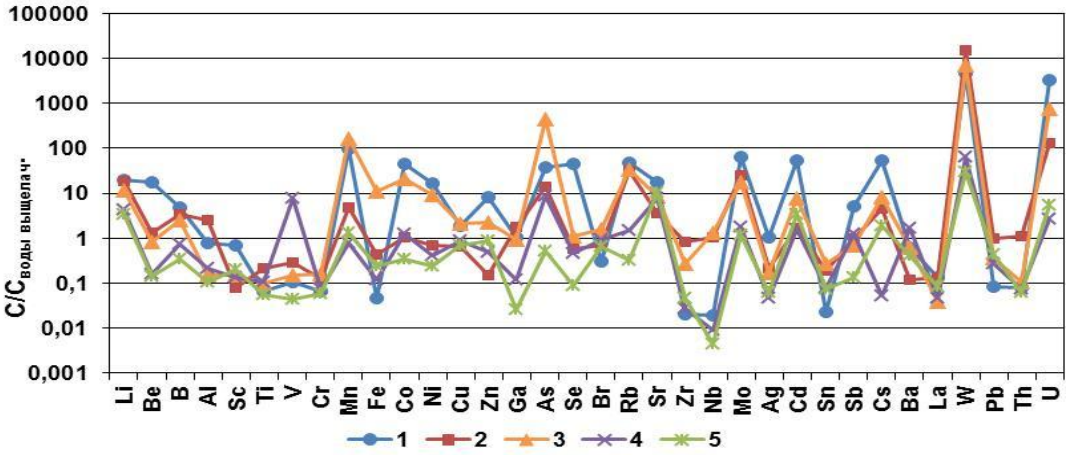


Рисунок 3.20 – Распределение концентраций микрокомпонентов, нормализованных относительно среднего состава вод выщелачивания (Шварцев, 1998):

1 – водоем в действующем карьере, 2 – пруд хвостохранилища Спокойнинского месторождения, 3 – выход в верхней части хвостохранилища Спокойнинского месторождения, 4 – водохранилище, 5 – скважина южнее водохранилища

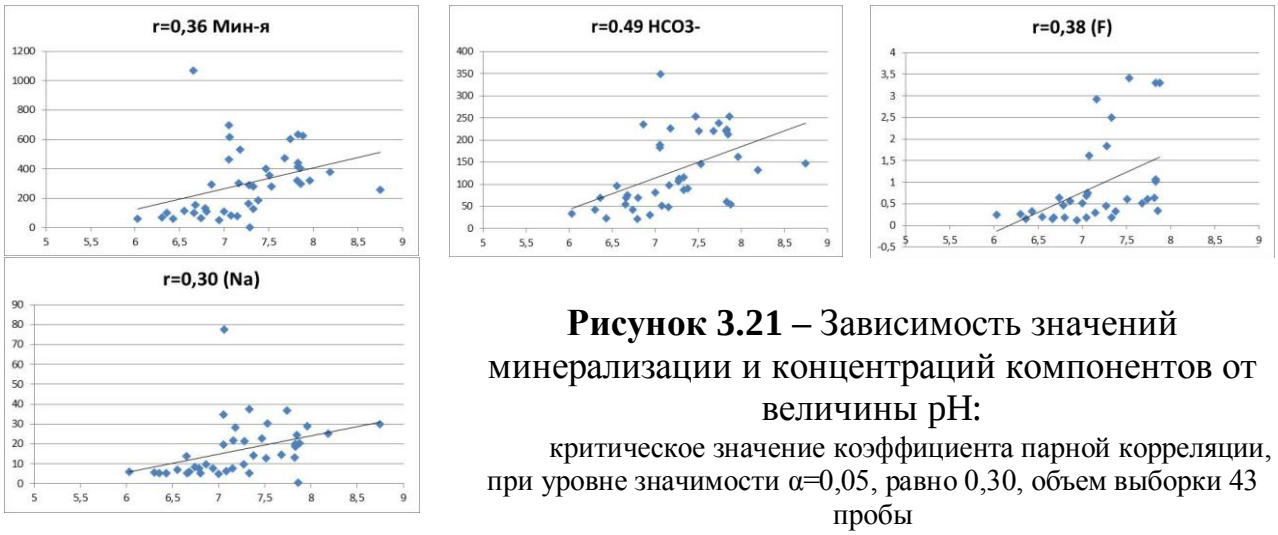


Рисунок 3.21 – Зависимость значений минерализации и концентраций компонентов от величины pH:
критическое значение коэффициента парной корреляции, при уровне значимости α=0,05, равно 0,30, объем выборки 43 пробы

3.5. Уронайский рудный узел

Район Уронайского рудного узла находится в естественных природных условиях, промышленная отработка его месторождений не велась. В пределах рудного узла в разные годы было отобрано 392 водных пробы и 10 вторичных минеральных новообразований. Опробовались воды ручьев, родников и заболоченных участков в пределах падей, дренирующих Уронайский хребет (Рисунок 3.22).

Низкогорный рельеф, замедленный водообмен, интенсивное испарение, свойственные лесостепной и степной ландшафтным зонам, способствуют формированию в пределах подножий Уронайского хребра вод с повышенными концентрациями макрокомпонентов и минерализацией (Таблица 3.1) (Чечель и др., 2003).

В целом распределение основных показателей состава вод района имеет выраженный поясно-зональный характер: в пределах водораздельных пространств формируются ультрапресные (< 0,1 г/л) нейтральные и слабокислые воды, которые по мере продвижения к нижним частям склонов сменяются слабощелочными и щелочными водами с повышенной минерализацией. Наиболее высокие её значения (> 0,7 г/л) зафиксированы в водах родников юго-восточной части района в падях Хадакта, Харгуйтуй, Тутхату и Нымнэ (Рисунок 3.22).

Максимальные содержания ионов HCO_3^- (Таблица 3.1) характерны для

подземных вод северо-западной части района. Отмечаются также воды с повышенным содержанием сульфатов, наиболее высокие концентрации которых (0,2-0,5 мг/л) свойственны выходам подземных вод юго-восточной части рассматриваемой территории и связаны с проявлениями сульфидной минерализации. В остальной части района наблюдаются отдельные точечные аномалии, минимальные содержания сульфат-ионов присущи водам северного и северо-восточного участков.

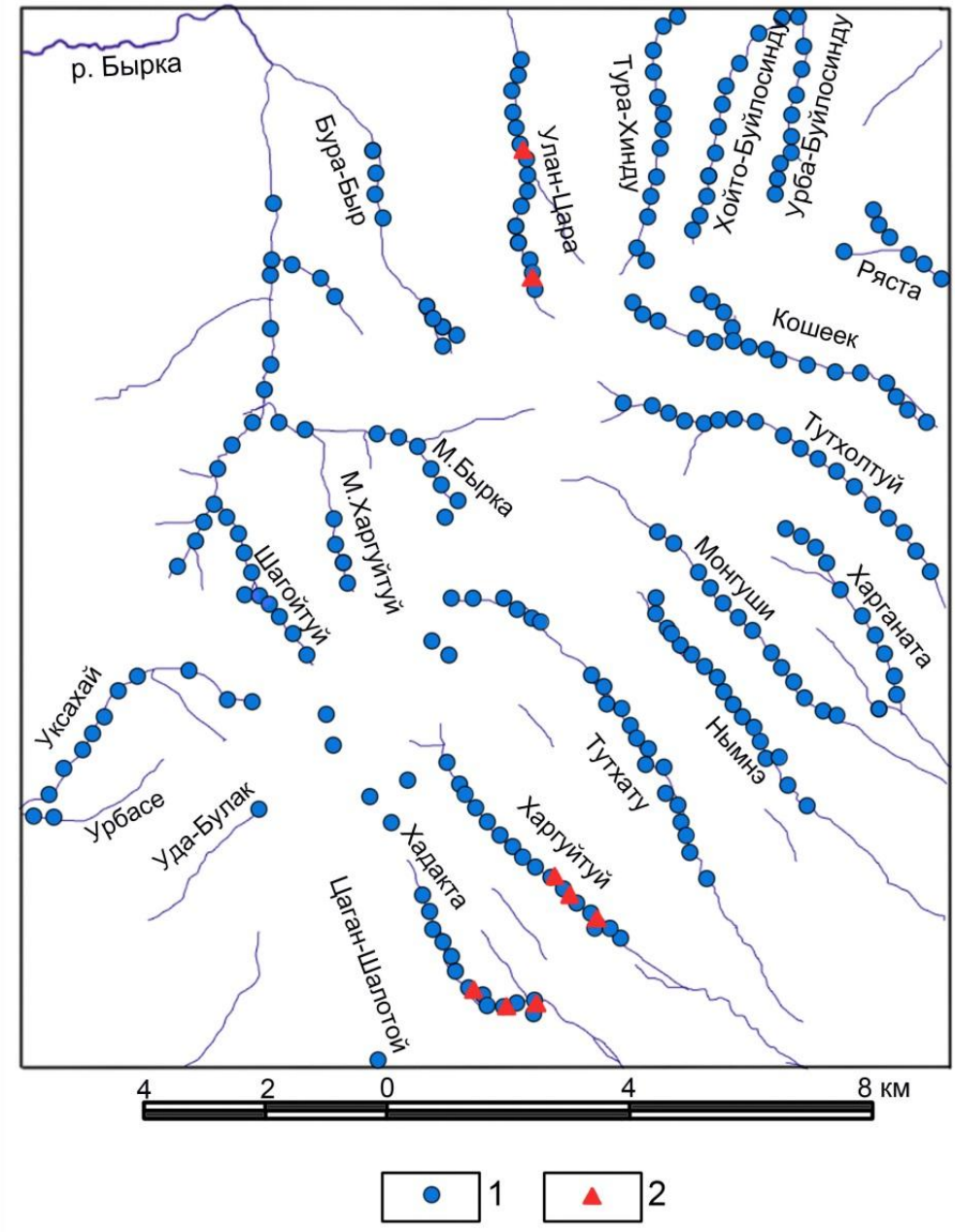


Рисунок 3.22 – Карта фактического материала района Уронайского рудного узла:
1 – пункты отбора проб воды; 2 - пункты отбора проб вторичных образований

Содержания ионов хлора в водах основной части района не превышают 3 мг/л, их рост отмечен в северо-восточном и южном направлениях. Максимальные концентрации фтора (Таблица 3.1) зафиксированы в южной и юго-восточной частях.

Воды SO_4-HCO_3, и HCO_3-SO_4 анионного состава встречены преимущественно в юго-восточной части района в падях Хадакта, Харгуйтуй, Тутхату, Нымнэ и Тутхолтуй, в их катионном составе преобладают Ca и Mg (Рисунок 3.23).

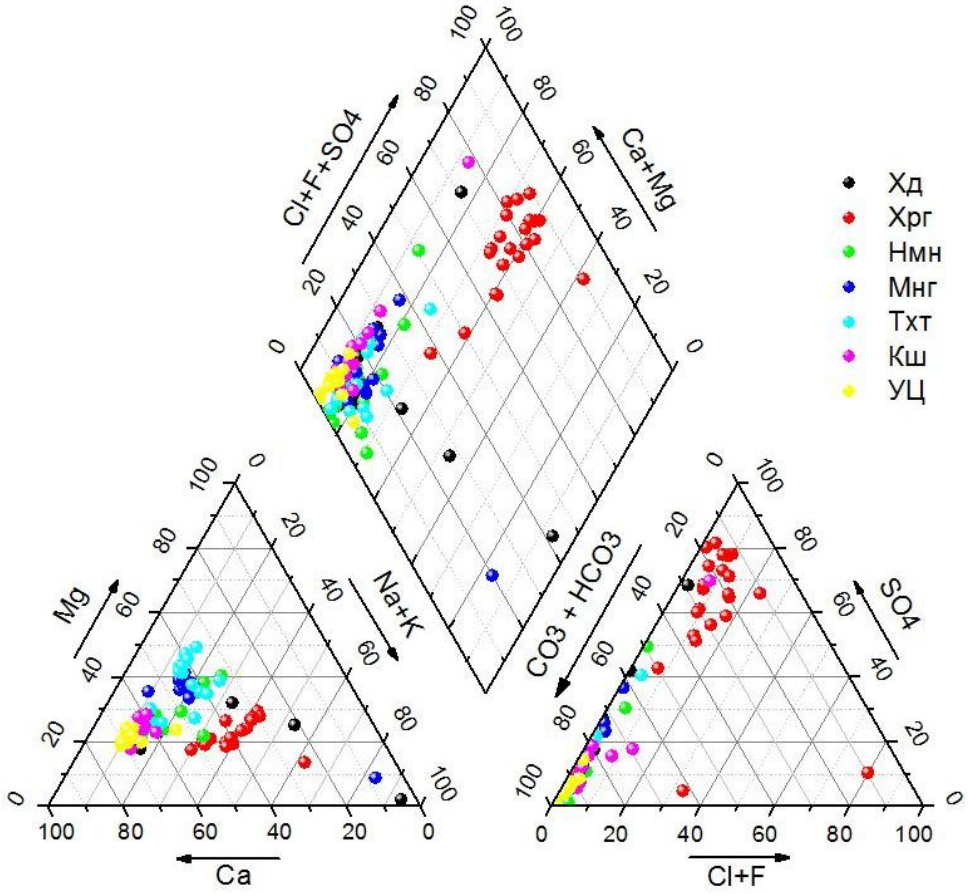


Рисунок 3.23 – Пайпер-диаграмма состава вод Уронайского рудного узла:
Хд – падь Хадакта; Хрг – падь Харгуйтуй; Нмн – падь Нымнэ; Мнг – падь Монгуши; Тхт – падь Тутхолтуй; Кш – падь Кошеек; УЦ – падь Улан-Цара

Преимущественный химический тип вод, развитых в пределах рудного узла, HCO_3 Mg-Ca (Рисунок 3.24 а, б). С ростом минерализации заметную роль в катионном составе вод начинает играть натрий.

Неблагоприятные для водной миграции меди, цинка и свинца щелочно-кислотные условия отразились на их концентрациях (Таблица 3.1). Наряду с

максимумом их содержаний в южной и юго-восточной частях, повышенные количества меди зафиксированы в водах северной части (до 21,5 мкг/л), цинка – в северной и западной частях (9,9-20,3 мкг/л) изученной площади. На остальной территории содержания компонентов менее 10 мкг/л.

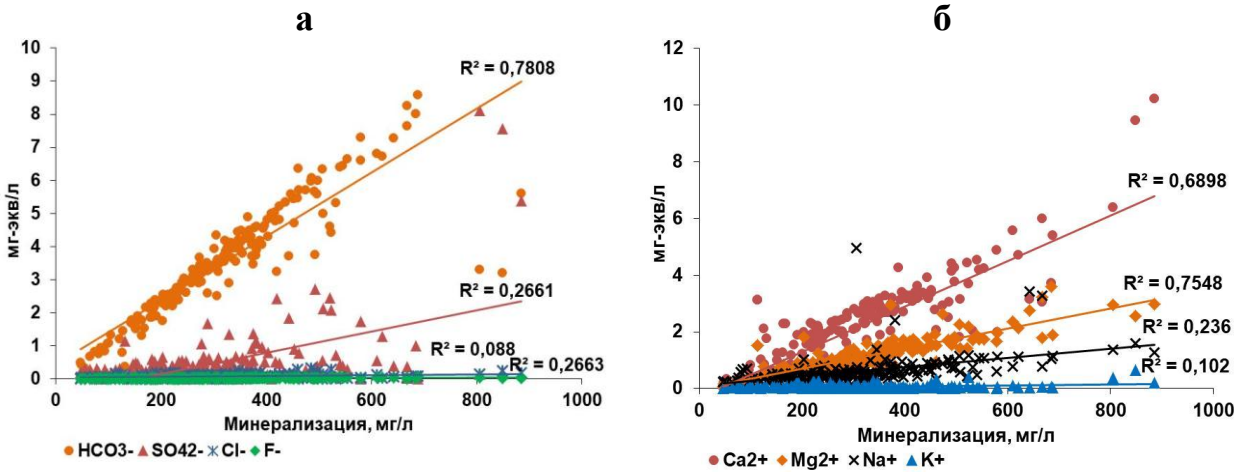


Рисунок 3.24 – Зависимость содержаний ведущих анионов (а) и катионов (б) от величины минерализации вод Уронайского рудного узла

Максимальные концентрации железа (> 2 мг/л) встречены преимущественно в водах заболоченных участков и мочажин юга и юго-востока. На остальной территории его содержания в водах на уровне десятков – первых сотен мкг/л.

Вольфрам в минеральной форме в районе Уронайского рудного узла представлен в основном шеелитом, отличающимся хорошей растворимостью в водах зоны гипергенеза (Крайнов, 1973), что в комплексе с ландшафтно-климатическими особенностями района и способностью вольфрама накапливаться в водах повлияло на увеличение его концентраций в отдельных точках до аномальных значений. На большей части территории содержания компонента не превышают 0,3 мкг/л. Наиболее высокие его концентрации в водах зафиксированы в северной части района в пади Улан-Цара (Рисунок 3.22). Распределение вольфрама в водах ручья имеет выраженный ореольный характер – в верховьях пади его содержания достигают 100-112 мкг/л, ниже по склону происходит их постепенное понижение – сначала до 17,5-27,5 и далее до 8,5-10,5 мкг/л. Также, некоторое увеличение концентраций вольфрама обнаружено в южной (13,2 мкг/л – п. Цаган-Шалотой) и юго-восточной (1,35-3,80 – п. Тутхату) частях площади.

Максимальные концентрации молибдена (Таблица 3.1) фиксируются в южной, юго-восточной (пади Нымнэ, Хадакта, Харгуйтуй) и северной (падь Улан-Цара) частях (рисунок 3.22), что позволяет предположить наличие в этом районе

молибденового оруденения (Замана, Чечель и др., 1991; Чечель и др. 2003). На основной части территории содержания молибдена в водах менее 25 мкг/л.

Изучение зависимостей параметров химического состава вод от величины pH, показало, что в большинстве значимые корреляционные связи, особенно для металлов, не проявлены (коэффициенты парной корреляции ниже критических значений) что вероятно связано с действием двух разнонаправленных процессов – кислотопродуцирующего воздействия сульфидных минералов и нейтрализующего – карбонатных. Наличие умеренных (r > 0,3) отрицательных корреляционных зависимостей между железом, цинком и свинцом с одной стороны и значениями pH с другой в подземных водах (Рисунок 3.25 а, б, в) отражает предпочтительную миграцию указанных металлов в кислых средах и указывает на их сульфидный источник.

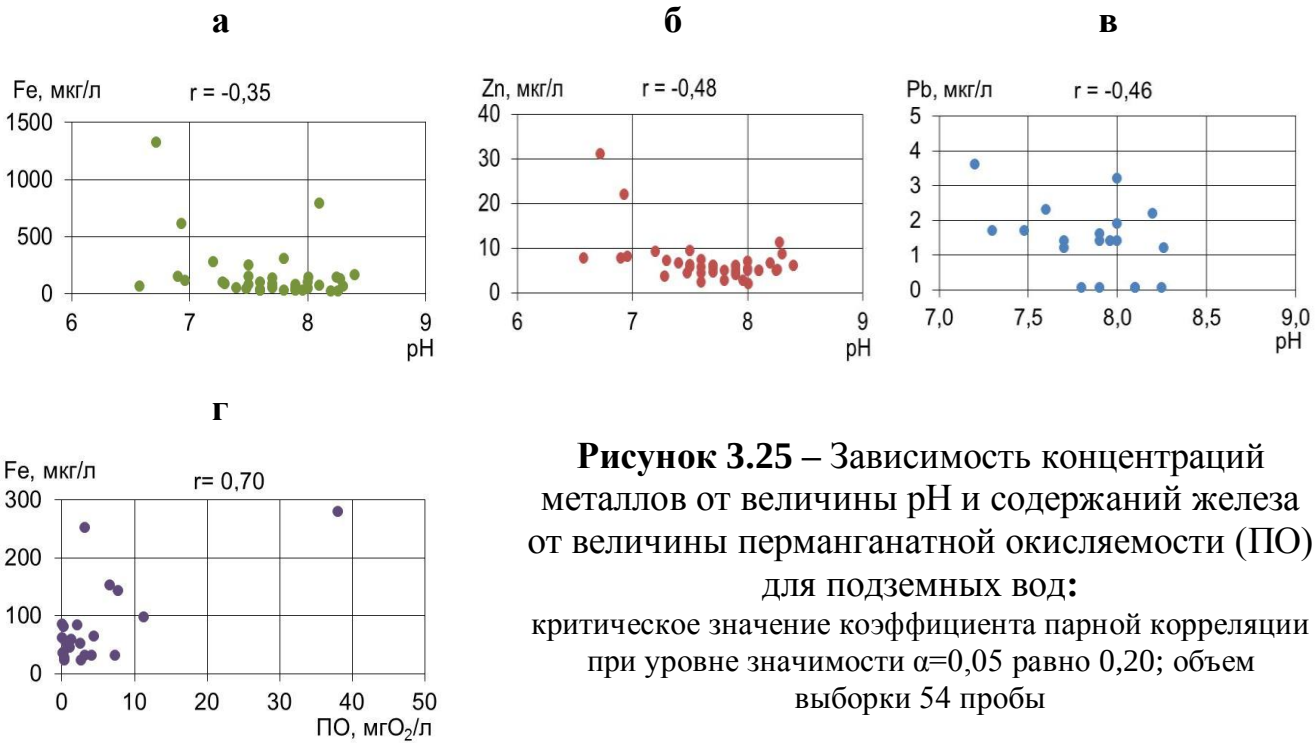


Рисунок 3.25 – Зависимость концентраций металлов от величины pH и содержаний железа от величины перманганатной окисляемости (ПО) для подземных вод**:**
критическое значение коэффициента парной корреляции при уровне значимости α=0,05 равно 0,20; объем выборки 54 пробы

Тесная корреляционная связь концентраций железа с величиной перманганатной окисляемости свидетельствует о значительной роли в его миграции органической составляющей (Рисунок 3.25 г).

Нормированные относительно среднего состава вод выщелачивания (Шварцев, 1998) концентрации микрокомпонентов рассматриваемых вод распределены в последовательности W>Mo>Sn>Fe>Co>Mn>Cu>Pb (Рисунок 3.26).

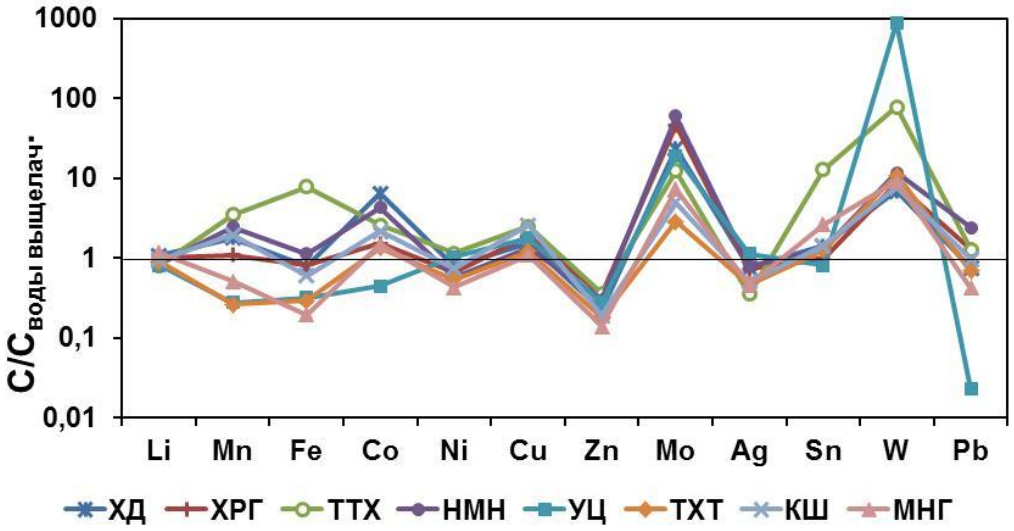


Рисунок 3.26 – Распределение концентраций микрокомпонентов, нормализованных относительно среднего состава вод выщелачивания (Шварцев, 1998):
пади с выходами интрузий: ХД – Хадакта, ХРГ – Харгуйтуй, ТТХ – Тутхату, НМН – Нымнэ, УЦ – Улан-Цара, ТХТ – Тутхолтуй, КШ – Кошеек, МНГ – Монгуши

3.6. Сравнительная характеристика гидрогеохимических полей месторождений в естественных и нарушенных разработкой условиях

Важной геологической характеристикой, оказывающей влияние на формирование гидрогеохимических полей месторождений, является химическая активность горных пород, определяющая их кислотно-основной (нейтрализующий) потенциал, понимаемый как баланс между способностью минеральных ассоциаций производить и нейтрализовать кислоту (Удодов и др.,1962; Гаськова и др., 2007; Desborough , 1998; Paktunc, 1999) и, в нашем случае, напрямую зависящий от присутствия сульфидных и карбонатных минералов в составе руд и вмещающих пород.

Согласно (Удодов, 1959, 1962) вмещающие горные породы изученных месторождений можно классифицировать как химически нейтральные – изверженные, метаморфические и осадочные вмещающие породы Букукинского, Белухинского, Антоновогорского и Спокойнинского месторождений, обладающие низким нейтрализующим потенциалом; и химически активные – породы известково-силикатного состава Уронайского рудного узла,

характеризующиеся повышенными нейтрализующими свойствами. В результате формирование кислотности водных сред в районах первых четырех месторождений в значительной степени контролируется присутствием сульфидных и карбонатных минералов в рудных телах, тогда как величина pH вод района Уронайского рудного узла определяется способностью вмещающих пород нейтрализовать кислотность, образующуюся при окислении сульфидов.

Различия ландшафтно-климатических условий районов месторождений также оказывают влияние на физико-химические параметры состава исследованных вод. При смене горно-таежных ландшафтов на лесостепные отмечается снижение интенсивности водообмена, увеличение щелочности и солености растворов. Лесостепная зона является переходной от области выщелачивания к области засоления и сочетает в себе признаки обеих областей в зависимости от гипсометрического положения местности.

Нарушение естественной горизонтальной гидрогеохимической зональности, наступившее в результате эксплуатации месторождений, наиболее всего проявлено в техногенных зонах сульфидсодержащих месторождений, где развиты сильнокислые, с повышенными минерализацией, содержаниями сульфат-иона и металлов воды.

Формирование в районе Белухинского месторождения наименее минерализованных вод (Рисунок 3.27), несмотря на высокое содержание в рудах сопутствующей сульфидной минерализации, объясняется кислотонейтрализующим действием карбонатных минералов, присутствующих в рудных жилах.

Заметно больший уклон местности в районе расположения Антоновогорского месторождения (до 43,6-51,3 % в верхней части склона) по сравнению с Букукой и Белухой (максимальные уклоны равны соответственно – 28,3 и 35,3 %) определяет высокие скорости движения вод и, как следствие, недостаточную для накопления компонентов продолжительность взаимодействия в системе «вода-горная порода», несмотря на высокую кислотность среды.

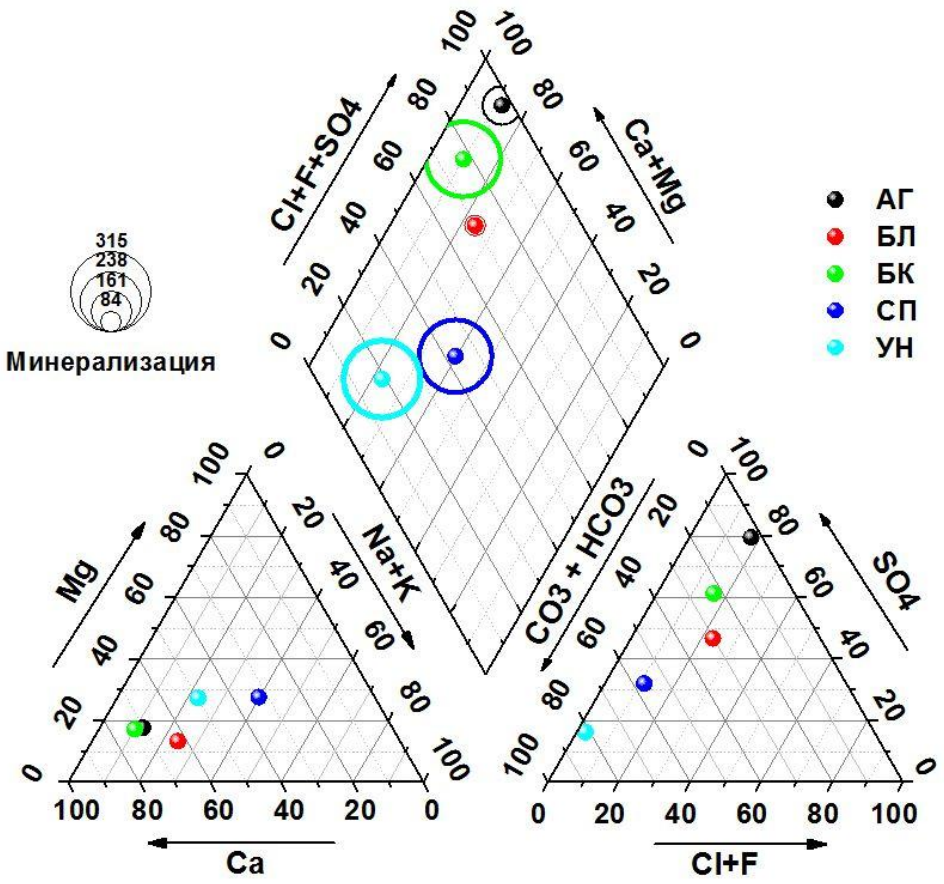


Рисунок 3.27 – Пайпер-диаграмма среднего состава вод вольфрамовых месторождений:
АГ – Антоновогорское, БЛ – Белухинское, БК – Букукинское, СП – Спокойнинское, УН – Уронайское месторождения

Сочетание низкого 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 относительно засушливой лесостепной ландшафтной зоны, характеризующейся замедленным водообменом (максимальные уклоны местности 13,3-25,0%), способствует формированию слабощелочных более минерализованных вод. В катионном составе вод лесостепной зоны заметно возрастает роль натрия (Рисунок 3.27).

Вынос химических элементов из зоны окисления месторождений напрямую зависит от атмосферных осадков, рост количества которых способствует увеличению химического стока и, одновременно с этим, уменьшению концентраций компонентов (Бугельский, 1962; Колотов,1992; Шварцев, 1998). В

пределах гидрогеохимических полей изученных рудных объектов наиболее ярко эта закономерность проявляется для районов сульфидсодержащих месторождений Кукульбейского рудного узла.

В качестве примера на Рисунке 3.28 (а, б) показано распределение максимальных концентраций компонентов и минерализации, а также минимальных значений pH для дренажных вод месторождения Букука в сравнении с колебаниями среднегодового количества осадков в разные годы. Обращают на себя внимание изменения основных характеристик химического состава вод, связанные с неравномерностью выпадения атмосферных осадков, снижение норм которых способствует значительному росту концентраций компонентов и снижению pH вод.

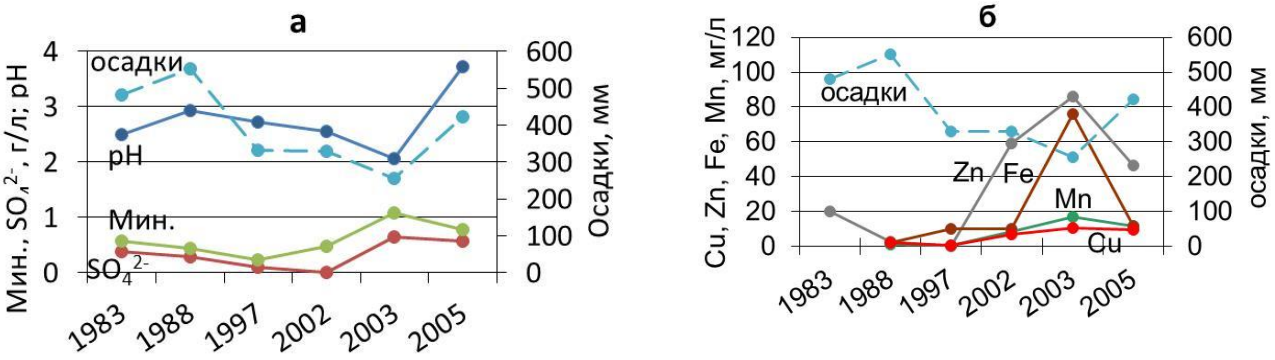


Рисунок 3.28 – Распределение по годам параметров химического состава дренажных вод на Букукинском месторождении в сравнении со среднегодовым количеством осадков (Архив осадков …URL: http://thermograph.ru/)

Развитие многолетнемерзлых пород в пределах месторождений не является препятствием для активного протекания геохимических процессов в зоне гипергенеза, чему способствует островной тип развития ММП, а также наличие многочисленных таликов, приуроченных к тектоническим разломам и зонам трещиноватости, в пределах которых активно циркулируют подземные воды (Удодов и др., 1962; Боровицкий, 1962; Капранов, 1969; Шварцев, 1996; Погребняк и др., 1989; Замана, Чечель и др., 1986; Чечель и др., 2001).

Проведенные исследования позволили определить группы компонентов, рост содержаний которых в водах является серьезной угрозой для экосистем: Cd,

Cu, Zn, Be, Al, Co, Th, Mn – в кислых и слабокислых (Рисунок 3.5, 3.10, 3.15), W, Mo, U, As, Mn – в слабощелочных и щелочных водах (Рисунок 3.20, 3.26).

Исследование распределения и фракционирования редкоземельных элементов в техногенно-трансформированных водах месторождений показало их существенные различия (Чечель, 2016). Наиболее высокие их концентрации зафиксированы в кислых сульфатных дренажных водах на Букукинском месторождении (Таблица 3.1, Рисунок 3.29), в спектре усредненных содержаний которых отмечается незначительное обеднение в области тяжелых (Ho-Lu) и обогащение средней группы (Sm – Dy) лантаноидов.

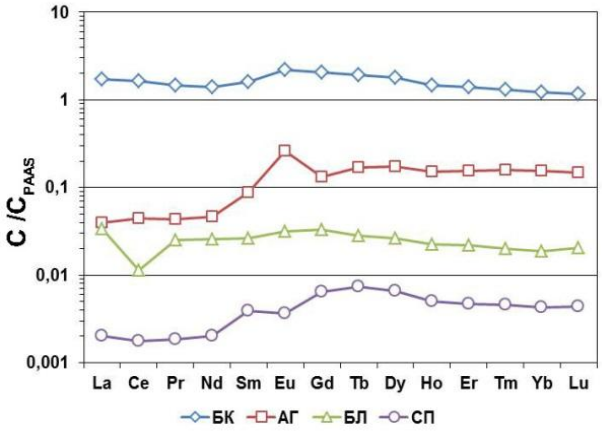


Рисунок 3.29 – Спектры распределения средних содержаний РЗЭ нормированные на постархейский сланец (PAAS) в водах месторождений
условные обозначения см. на рисунок 3.27

Спектр распределения средних содержаний РЗЭ в водах Белухинского месторождения также имеет пологую конфигурацию и некоторое обогащение в группах легких и средних лантаноидов, отличаясь, вместе с тем, минимумом по церию. Падение содержаний его согласно (Чудаева и др., 2011; Bax, 2013) может быть связано с переходом церия в твердую фазу при окислении Ce^{3+} до труднорастворимого Ce^{4+} и осаждением совместно с гидроксидами железа и марганца либо сорбцией глинистыми частицами. Отрицательные цериевые аномалии зафиксированы только в водах с pH более 6.

На увеличение миграции лантаноидов в ряду La-Lu в водах штольневого стока на Антоновогорском и водах Спокойнинского месторождений указывает выраженное накопление групп средних и тяжелых РЗЭ в профилях распределения их средних содержаний (Рисунок 3.29). Выраженный максимум и слабый минимум по европию отражают особенности состава дренируемых пород месторождений. Аналогичные Антоновогорскому месторождению особенности

распределения нормализованных РЗЭ при формировании кислого рудничного стока отмечались в работах В.А. Чудаевой, E.A. Bax, G. Protano (Чудаева и др., 2011; Bax, 2013; Protano, 2002). Содержания РЗЭ, как и других компонентов в водах месторождений, определяется величиной pH, связанной с концентрациями лантаноидов обратной зависимостью (Рисунок 3.30).

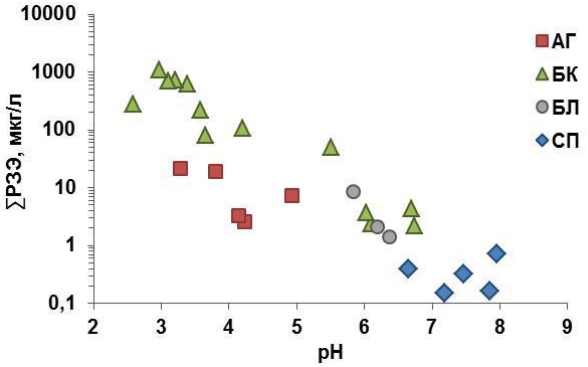


Рисунок 3.30 – Соотношения суммарных концентраций РЗЭ с величиной pH
условные обозначения на рисунок 3.27

К основным параметрам вод, контролирующим интенсивность миграции большинства химических элементов, относятся окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия. По их соотношению исследованные воды подразделяются на три типа гидрогеохимических сред (см. цифры на Рисунке 3.31): I – слабокислые и кислые воды со значениями Eh > 350 мВ; II – слабокислые и нейтральные воды со значениями Eh 200-350 мВ; III – нейтральные, слабощелочные и щелочные воды со значениями Eh < 200 мВ (Чечель, 2013).

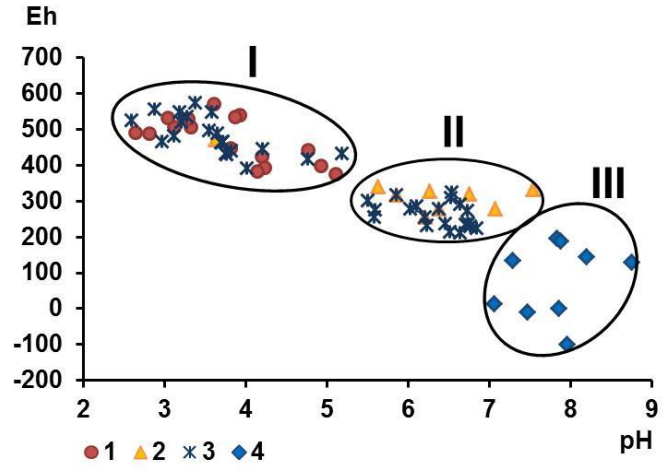


Рисунок 3.31 – Взаимозависимость показателей Eh и pH вод месторождений:
1 – Антонова Гора,
2 – Белуха, 3 – Букука,
4 – Спокойнинское

Первый и второй типы гидрогеохимических обстановок свойственны районам месторождений с сопутствующей сульфидной минерализацией - Букука, Белуха и Антонова Гора. Для *слабокислых и кислых вод со значениями Eh > 350*

мВ характерен преимущественно сульфатный анионный состав с ведущими катионами кальцием, магнием, железом и алюминием. Это воды с аномально высокими содержаниями металлов, мигрирующих преимущественно в простой катионной форме (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb и др.) и повышенными концентрациями элементов-анионогенов (F, As, Mo) (Чечель, 2000, 2006, 2009).

Слабокислые и нейтральные воды со значениями Eh 200-350 мВ фиксировались нами на флангах месторождений в ненарушенных отработкой условиях либо при разбавлении кислотных дренажей нейтральными фоновыми водами. Преимущественный анионный состав их SO_4-HCO_3 и HCO_3, главные катионы – Ca^{2+}, Mg^{2+} и Na^{+}. Миллиграммовых значений достигают концентрации цинка, железа, марганца и алюминия. Также, этим водам присущи повышенные содержания фтора, в них же наиболее высоки для районов сульфидсодержащих месторождений концентрации молибдена и вольфрама.

Нейтральные, слабощелочные и щелочные воды со значениями Eh < 200 мВ получили распространение в районах малосульфидного Спокойнинского и на большей части Уронайского месторождений. Это преимущественно воды сульфатно-гидрокарбонатного магниево-кальциевого и натриево-кальциевого состава с повышенными содержаниями ионов хлора. Благоприятные для миграции и накопления анионогенных элементов нейтральные и щелочные растворы определяют высокие содержания в них W, Mo, As и других. Несмотря на присутствие значительного количества сульфидов в составе руд, формирование гидрогеохимических сред такого типа является характерным для вод в пределах карбонатных вмещающих пород, что обусловлено их высоким кислотонейтрализующим потенциалом (Чечель и др., 2019).

Многолетние наблюдения за изменениями основных параметров гидрогеохимических полей вольфрамовых месторождений показали, что с течением времени контрастность техногенных потоков рассеяния месторождений не только не снижается, но в отдельные периоды резко возрастает. Наиболее высокие значения коэффициента концентрации (Кк), рассчитанные как отношения максимальных концентраций компонентов к их фоновым величинам

(Геохимия …, 1990), для тяжелых металлов и фтора в водах потоков рассеяния месторождений Кукульбейского рудного узла свойственны Zn, Cu, Pb, Mo на Букукинском (Рисунок 3.32 а), Pb, Mo – на Антоновогорском (Рисунок 3.32 б), Zn, Cu, Pb, Mo, Mn – на Белухинском (Рисунок 3.32 в) месторождениях.

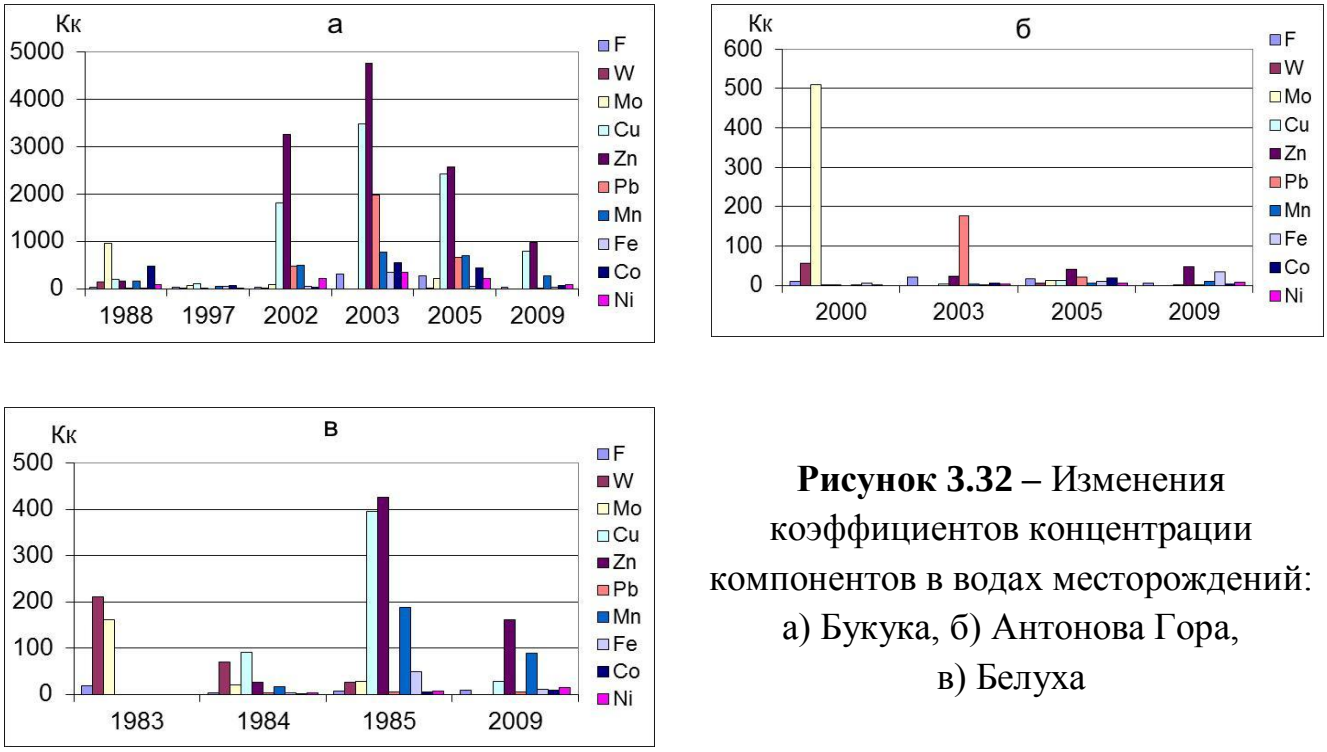


Рисунок 3.32 – Изменения коэффициентов концентрации компонентов в водах месторождений: а) Букука, б) Антонова Гора, в) Белуха

Сравнение максимальных (Рисунок 3.33 а) и средних (Рисунок 3.33 б) содержаний тяжелых металлов в водах месторождений с их предельно допустимыми концентрациями (СанПиН 2.1.4.1074-01) свидетельствует о необходимости проведения на территориях бывших рудников, в случае возобновления их эксплуатации, природоохранных мероприятий, препятствующих интенсивной миграции и выносу в речную сеть токсичных химических элементов. Особую опасность при этом представляют дренажные стоки и отвалы хвостов обогащения месторождений с повышенным содержанием сульфидов – Антонова Гора, Букука и Белуха (Замана и др., 1985; Замана, Чечель, 2003, 2005). Водные потоки рассеяния, не подвергавшегося отработке, Уронайского месторождения также характеризуются заметным превышением ПДК для железа и марганца (Рисунок 3.33) (Замана, Чечель, 1991).

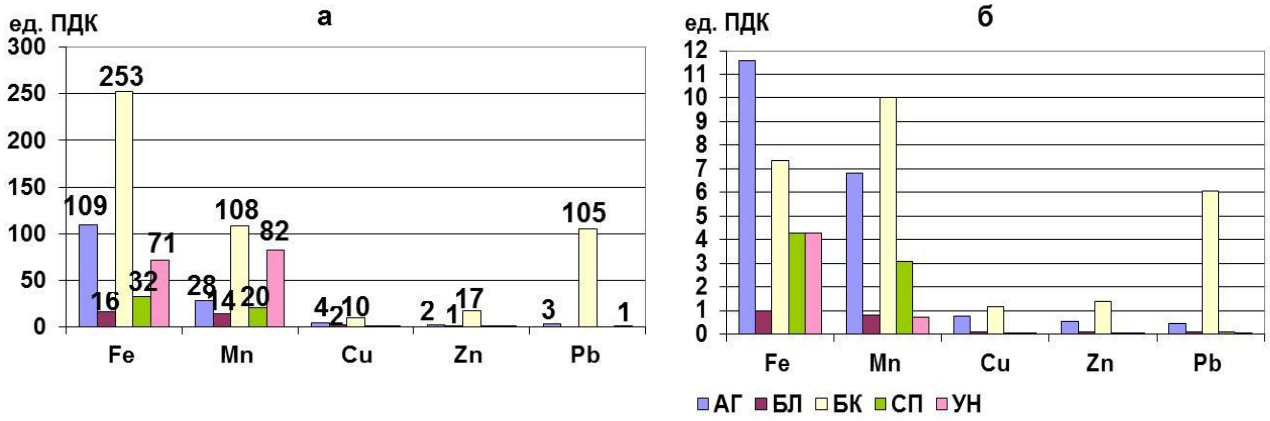


Рисунок 3.33 – Максимальные (а) и средние (б) значения концентраций тяжелых металлов в водах месторождений в единицах ПДК
условные обозначения см. на рисунок 3.28

Таким образом, по результатам проведенных исследований сформулировано **первое защищаемое положение:** *в рудных полях вольфрамовых месторождений формируются три типа гидрогеохимических сред: первый тип – кислые и слабокислые воды с высокими значениями Eh, 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 Eh преимущественно SO_4–HCO_3 и HCO_3 состава, главные катионы Ca, Mg и Na с высокими содержаниями Zn, Fe, Mn и Al; третий тип – околонейтральные, слабощелочные и щелочные воды с пониженными значениями Eh преимущественно HCO_3 Mg-Ca и Na состава с повышенными концентрациями рудных анионогенных элементов.*

ГЛАВА 4. ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД В РАЙОНАХ РУДНЫХ ПОЛЕЙ ВОЛЬФРАМОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Формирование гидрогеохимического поля всякого природного, и в том числе рудного, объекта определяется взаимодействием в системе «вода – горная порода», активно изучаемой в последние десятилетия. Состав руд и вмещающих пород, фоновый состав вод, ландшафтно-климатические и другие особенности районов размещения месторождений, влияют не только на состав формирующихся поверхностных и подземных вод, но и образуемых ими вторичных минералов.

4.1. Формы водной миграции рудных компонентов и особенности их поведения в зоне действия геохимических барьеров

Оценка миграционной способности химических элементов в природных водах является важной составной частью в решении проблемы формирования их состава. Разным миграционным формам одного и того же компонента, как известно, присущи значительные отличия свойств и описывающих их физико-химических параметров. Без учета комплексообразования невозможно дать верную оценку степени насыщения вод относительно того или иного минерала, выполнять построения диаграмм полей устойчивости минералов, заниматься исследованием геохимических барьеров и, соответственно, невозможно исследование процессов миграции и распределения химических элементов при взаимодействии в системе вода-горная порода.

Миграция компонентов в водах осуществляется во взвешенной, коллоидной и истинно растворенной формах, различающихся размерами частиц (Голева, 1977; Линник и др., 1986; Шварцев, 1996; Крайнов, 1992, 2004). В форме коллоидов в разной степени могут мигрировать почти все элементы. Так, преимущественно в коллоидной форме в условиях влажного климата осуществляется миграция Si, Al,

Fe, Mn, Zr, Mo, Ti, V, Cr, отчасти такая форма миграции свойственна Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Sn (Шварцев, 1996; Перельман, 1999). Во взвешенной форме мигрируют в основном элементы, образующие устойчивые минеральные формы и в данном случае зависящие не от их химических свойств, а от степени разрушаемости кристаллической решетки минералов. В числе истинно растворенных форм элементов выделяют простые и комплексные ионы, а также нейтральные молекулы.

В присутствии органического вещества многие компоненты входят в состав растворимых органических соединений. Согласно Т.А. Моисеенко (Моисеенко и др., 2012) в зоне северной тайги существует следующая закономерность в преимущественном распределении металлов, связанных в органические комплексы: Fe>Al>Pb>Co>Ni>Zn>Cd>Cu>Mg>Ca>Cr>Mn>Sr.

Исследованиями миграции Au, Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Mo и W в водах районов рудных месторождений Забайкалья (Погребняк и др., 1985, 1989) показано, что подавляющее количество компонентов (56 – 96 %) переносится в составе истинных и коллоидных растворов, при этом, вклад органоминеральных форм может достигать 60% и более от их валовых концентраций.

В диссертации проведено исследование истинно растворенных неорганических форм миграции металлов, характерных для водных потоков рассеяния изученных месторождений – W, Mo, Mn, Fe, Al, Zn, Pb, Cu, Ni, Co, Cd, Sr. При проведении исследования форм названных компонентов применялся расчетный метод. Была использована программа физико-химического моделирования HydroGeo 32 (Букаты, 2002). В расчетные выборки для каждого месторождения включали пробы подземных и поверхностных вод, формирующихся, как в нарушенных горными работами, так и естественных условиях, максимально представляющие разнообразные гидрогеохимические обстановки.

Основными лигандами, участвующими в образовании комплексных соединений в составе вод, формирующихся в исследованных районах, являются

анионы HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^- и F^-. В слабощелочных и щелочных растворах значение приобретают ионы OH^- и CO_3^{2-}.

Ввиду недостаточного количества в базе данных программного комплекса HydroGeo32 форм миграции Mo и W, для их расчета были использованы следующие исходные уравнения (Голева, 1977; Мохосоев, 1977):

$$\sum Mo = [Mo^{4+}]+[Mo^{6+}]+[MoO_4^{2-}]+[HMoO_4^-]+[H_2MoO_4^0]+[MoO_2^{2+}]+[HMoO_3^+];$$

$$\sum W = [WO_4^{2-}]+[HWO_4^-]+[H_2WO_4^0]+[WO_2^{2+}]+[HWO_3^+]+[H_3WO_5^-].$$

Существование форм Mo^{4+}, Mo^{6+}, MoO_2^{2+}, $HMoO_3^+$, WO_2^{2+}, HWO_3^+ и $H_3WO_5^-$, возможно только в сильнокислых (pH< 2-3) средах (Иванова, 1972; Мохосоев, 1977; Голева, 1977), учет их производился для соответствующих условий (воды карьера на Букукинском и штольни на Антоновогорском месторождениях). Решение с использованием термодинамических констант (Наумов и др., 1971) приведенных уравнений баланса, позволило получить процентные соотношения присутствующих в рассматриваемых водах ассоциатов молибдена и вольфрама

К ведущим факторам, определяющим миграцию химических элементов в водах, относятся окислительно-восстановительный потенциал, контролирующий их валентное состояние, щелочно-кислотная обстановка, зависящая от состава водовмещающих пород и руд, а также тип лигандов, обусловливающих образование комплексных соединений (Колотов, 1992; Шварцев, 1998, Перельман и др., 1999).

Исследованные воды месторождений характеризуются преимущественно окислительным типом геохимических обстановок, о чем свидетельствуют положительные (более 100 мВ) значения окислительно-восстановительного потенциала Eh (Таблица 3.1, Рисунок 3.31). Для них свойственно присутствие свободного кислорода и миграция компонентов в высшей степени валентности (Перельман, 1975; Крайнов и др., 2004). Отрицательные значения Eh, выявленные в подземных водах на Спокойнинском месторождении являются свидетельством существования здесь восстановительной обстановки, определяющей миграцию некоторых компонентов (Fe, Mn, Cu, Mo) в низких степенях их валентностей. При

расчете форм миграции этих элементов были учтены наиболее распространенные в рассматриваемых водах формы – Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+} и Mo^{6+}.

Существование вольфрама и молибдена в природных водах возможно в виде мономерных соединений (вольфрамовая и молибденовая кислоты и их анионы), полимерных соединений (поликислоты и их анионы), а также в виде комплексных соединений (Студенникова и др.,1971, Голева,1977; Крайнов, 1973, Рыженко, 2010).

Вольфрам согласно (Крайнов, 1973) в околонейтральных и щелочных водах существует преимущественно в виде аниона WO_4^{2-}, сохраняющего свою устойчивость в широком диапазоне окислительно-восстановительных условий – при 25°С в интервалах pH 5-10 до Eh +600 мВ. Данный тезис подтверждается нашими расчетами – анион WO_4^{2-} является основной формой миграции вольфрама в интервале от щелочных до кислых сред – pH 9,2-3,7 (Рисунок 4.1). В околонейтральных и слабокислых водах незначительная часть вольфрама существует в форме иона HWO_4^- (1-3 % – здесь и далее имеются в виду мольные проценты), которая по мере роста кислотности растворов становится основной формой миграции компонента. Для кислых вод характерно сосуществование ионов WO_4^{2-}(94-22 %), HWO_4^- (6-70 %) и $H_2WO_4^0$ (1-8 %). В сильнокислых средах (pH<3) ион HWO_4^- (42-73 %) постепенно замещается недиссоциированной формой $H_2WO_4^0$ (14-57 %), которая согласно (Яцимирский и др., 1964) является доминирующей в средах с pH 1-2.

В катионных формах вольфрам переносится в ультракислых растворах (pH<1), таковых в пределах месторождений нами не обнаружено. Согласно (Крайнов, 1973; Онтоев, 1974) в кислых водах исследованных месторождений возможно образование полимерных форм, некоторое количество компонента может существовать в виде комплексных соединений с фтором. В гипергенной геохимии вольфрама большую роль играют процессы сорбции разнообразными новообразованиями, особенно гидроксидами железа и марганца, причем наиболее полное осаждение достигается в кислых и слабокислых водах, что объясняет

низкие концентрации вольфрама (0,n-n мкг/л) в водах сульфидсодержащих месторождений.

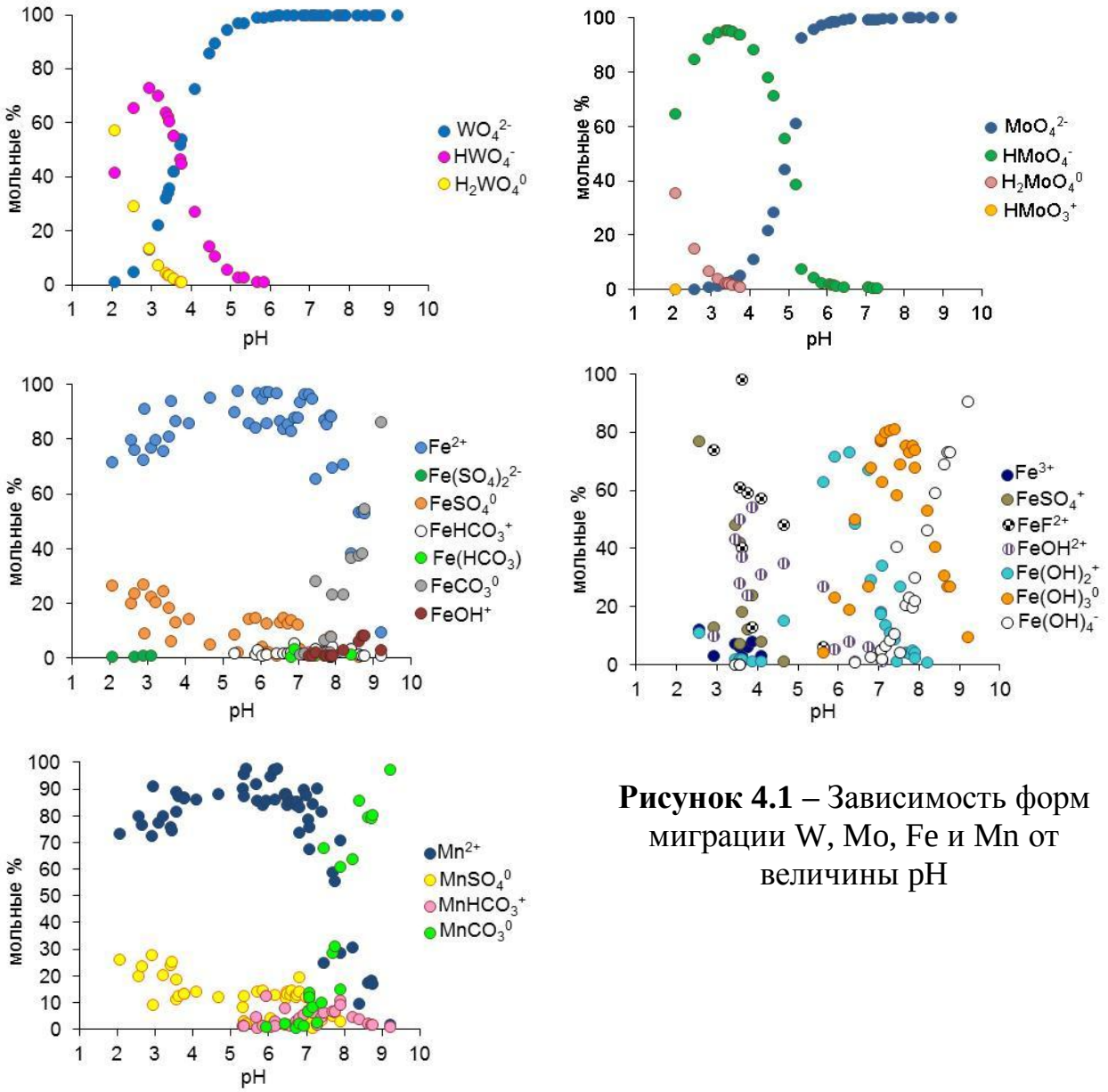


Рисунок 4.1 – Зависимость форм миграции W, Mo, Fe и Mn от величины pH

Молибден известен как активно мигрирующий компонент слабоминерализованных щелочных вод вольфрамовых месторождений, наибольшей контрастности водные ореолы молибдена достигают при Eh от + 0,18 до + 0,4 В и pH 7,5-9,5 (Голева, 1977) Согласно проведенным расчетам в этих, а также в околонейтральных условиях практически единственной формой нахождения молибдена в водах месторождений является MoO_4^{2-} (99 и более %) (Рисунок 4.1). В слабокислой среде сосуществуют два комплекса MoO_4^{2-} (61-99 %) и $HMoO_4^-$ (8-39 %), но превалирует по-прежнему первый. В водах с кислой

реакцией (pH 3-5) миграция молибдена осуществляется преимущественно в виде комплекса $HMoO_4^-$ (56-95 %), количество молибдат-ионов постепенно снижается (1-44 %), до 4 % молибдена мигрирует в виде нейтральной молекулы $H_2MoO_4^0$.

Согласно (Голева, 1977; Перельман,1975) в слабокислых и кислых водах молибден малоподвижен в результате активной сорбции гидроксидами железа и алюминия, кроме того из вод с pH<3,5 он осаждается в виде ферримолибдита и, как следствие, в таких водах молибден сохраняется лишь в небольших количествах (0,n – n мкг/л). В соответствии с расчетами в сильнокислых водах месторождений (pH < 3) основной формой миграции является $HMoO_4^-$ (65-92 %), от 7 до 35 % мигрирует в виде $H_2MoO_4^0$ и появляется катионная форма – $HMoO_3^+$ (0,1 %). Катионные формы молибдена существуют в ультракислых (pH<2) водах (Голева,1977; Мохосоев, 1977), которые в пределах изученных нами вольфрамовых месторождений не обнаружены.

Железо согласно (Крайнов и др., 2004) в подземных водах присутствует в основном в следующих формах – Fe^{2+}, Fe^{3+}, $Fe(OH)_n^{3-n}$ и $Fe(ФК)_n^{3-2n}$. В нейтральных водах с низкими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала компонент находится в двухвалентном состоянии Fe^{2+}, при увеличении значений Eh вод более 250 мВ и pH более 5 происходит окисление железа и осаждение в твердую фазу в виде $Fe(OH)_3$. Способность Fe^{3+} к образованию устойчивых комплексных соединений с органическими веществами, в первую очередь с фульво- и гуминовыми кислотами (Линник и др., 1986; Крайнов и др., 2004), позволяет ему активно мигрировать и накапливаться в водах в присутствии органических веществ. Кроме того, более 90% валового количества железа в пресных поверхностных водотоках может присутствовать в виде взвешенных и коллоидных форм.

Исследованные потоки рассеяния месторождений, относящиеся к водотокам первого-второго порядка и интерпретированные нами как составная часть подземных вод, являются, по сути, переходной зоной, в пределах которой воды насыщаются кислородом, что приводит к возрастанию величины их окислительно-восстановительного потенциала и началу действия процесса

окисления Fe^{2+} в Fe^{3+}, максимальная скорость которого достигается в нейтральной и слабощелочной среде (Линник и др., 1986). В кислых и сильнокислых (pH<4) водах месторождений высокой подвижностью наряду с Fe^{2+} обладает ион Fe^{3+} (Перельман, 1989; Крайнов и др., 2004). Таким водам в пределах исследованных вольфрамовых месторождений свойственны максимальные содержания железа, достигающие единиц-десятков мг/л. Расчет неорганических форм миграции железа осуществлялся раздельно для его двух- и трехвалентной форм, которые предварительно определялись с помощью уравнения Нернста (Крайнов и др., 2004, Гаррелс и др., 1968):

$$Eh = E^0 + 0.059 \lg \frac{f_{[Fe^{3+}]}}{f_{[Fe^{2+}]}},$$

где f – активность соответствующих ионов, Eh – потенциал, измеренный в данных условиях, E^0 – потенциал реакции в стандартных условиях.

Согласно результатам расчетов, основной формой существования *двухвалентного железа* в водах месторождений является простая катионная форма Fe^{2+} (Рисунок 4.1).: 72-95 % в сильнокислых и кислых, 66-98% в слабокислых и нейтральных, 8-69 % в слабощелочных и щелочных средах. На втором по значимости месте в кислых, слабокислых и нейтральных растворах выступают сульфатные комплексы, из которых превалирует $FeSO_4^0$ (до 15-27 %). В нейтральных водах появляются, постепенно вытесняя сульфатные комплексы, гидрокарбонатные $FeHCO_3^+$ (1-6 %), $Fe(HCO_3)_2^0$ (1-3 %), карбонатные $FeCO_3^0$ (1-28 %) и гидроксильные $FeOH^+$ (1-2 %) формы. Дальнейший рост значений pH ведет к увеличению доли карбонатной формы (от 2 до 23 %), которая при pH ≈ 9 становится ведущей.

Среди состояний *трехвалентного железа* в водах вольфрамовых месторождений наибольшее распространение получили сульфатные, фторидные и гидроксильные комплексы (Рисунок 4.1). В сильнокислых и кислых средах это в основном формы (%): $FeSO_4^+$ – 1-77, FeF^{2+} – 13-98, $FeOH^{2+}$ – 1-54, доли которых в значительной мере зависят от концентраций лигандов, а именно ионов F^- и SO_4^{2-}. При возрастании щелочности растворов до pH = 5 и более ведущими формами

миграции Fe(III) становятся гидроксильные комплексы, сменяющие друг друга в зависимости от величины pH: в слабокислых средах (pH 5-6,5) ведущая форма $Fe(OH)_2^+$ (48-73 %), в нейтральных, слабощелочных и щелочных – $Fe(OH)_3^0$ (9-81 %), $Fe(OH)_4^-$ (2-91 %), последняя из которых при pH>8,5 становится ведущей.

Согласно (Крайнов и др., 2004) миграция *марганца* в водах зоны гипергенеза происходит в основном в двухвалентной форме, из числа комплексных состояний этого компонента превалируют соединения с ионами CO_3^{2-} и с анионами фульвокислот. Как показали проведенные расчеты, в широком диапазоне pH, вплоть до нейтральных значений главенствующая роль в миграции марганца в водах месторождений принадлежит его простой катионной форме Mn^{2+} (Рисунок 4.1): 72-91 % в сильнокислых и кислых, 25-98 % в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах. Второе по значимости место в кислых и слабокислых средах занимает сульфатный комплекс $MnSO_4^0$ (9-28 %), увеличение доли которого идет параллельно с ростом концентраций иона SO_4^{2+} при снижении pH вод. В диапазоне pH от 5 до 8 сульфатные комплексы сменяются гидрокарбонатными $MnHCO_3^+$ (1-13 %) и далее карбонатными $MnCO_3^0$ (1-68 %) формами, последняя из которых в щелочных водах становится ведущей (64-97 %).

Основными неорганическими формами существования меди, цинка и свинца в кислых сульфатных водах месторождений являются простые катионы, а также их сульфатные и гидросульфатные соединения $Cu(HSO_4)^+$, $Cu(SO_4)_n^{2-n}$, $Zn(SO_4)_n^{2-n}$, $Pb(SO_4)_n^{2-n}$. С ростом значений pH вод их дополняют комплексы с ионами OH^- и HCO_3^- (Голева, 1977, Крайнов и др., 2004). Как показали проведенные расчеты, миграция *меди* в кислых и сильнокислых (pH<5) сульфатных водах вольфрамовых месторождений осуществляется в виде ионов Cu^{2+} (49-92 %), $CuSO_4$ (5-16 %) и $CuHSO_4^+$ (1-36 %) (Рисунок 4.2).

Причем, с ростом кислотности растворов заметно возрастает количество гидросульфатной формы и параллельно с этим снижается роль в миграции меди простого катионного и сульфатного комплексов. Напротив, снижение кислотности вод ведет к увеличению разнообразия форм миграции компонента. В

околонейтральных средах сосуществуют Cu^{2+} (6-92 %), $CuSO_4$ (1-8 %), $CuCO_3$ (15-91 %), $CuHCO_3^+$ (1-8.%), $Cu(HCO_3)_2$ (1-2 %), $CuOH^+$ (1-4 %). В этом интервале происходит смена ведущих форм с простой катионной на карбонатную, появляются гидрокарбонатные и гидроксильная формы. В слабощелочных и щелочных водах (pH > 7,5) основная форма нахождения меди $CuCO_3$ (23-93 %), которая при увеличении значений pH до 9,1 сменяется комплексом $Cu(CO_3)_2^{2-}$ (1-77 %).

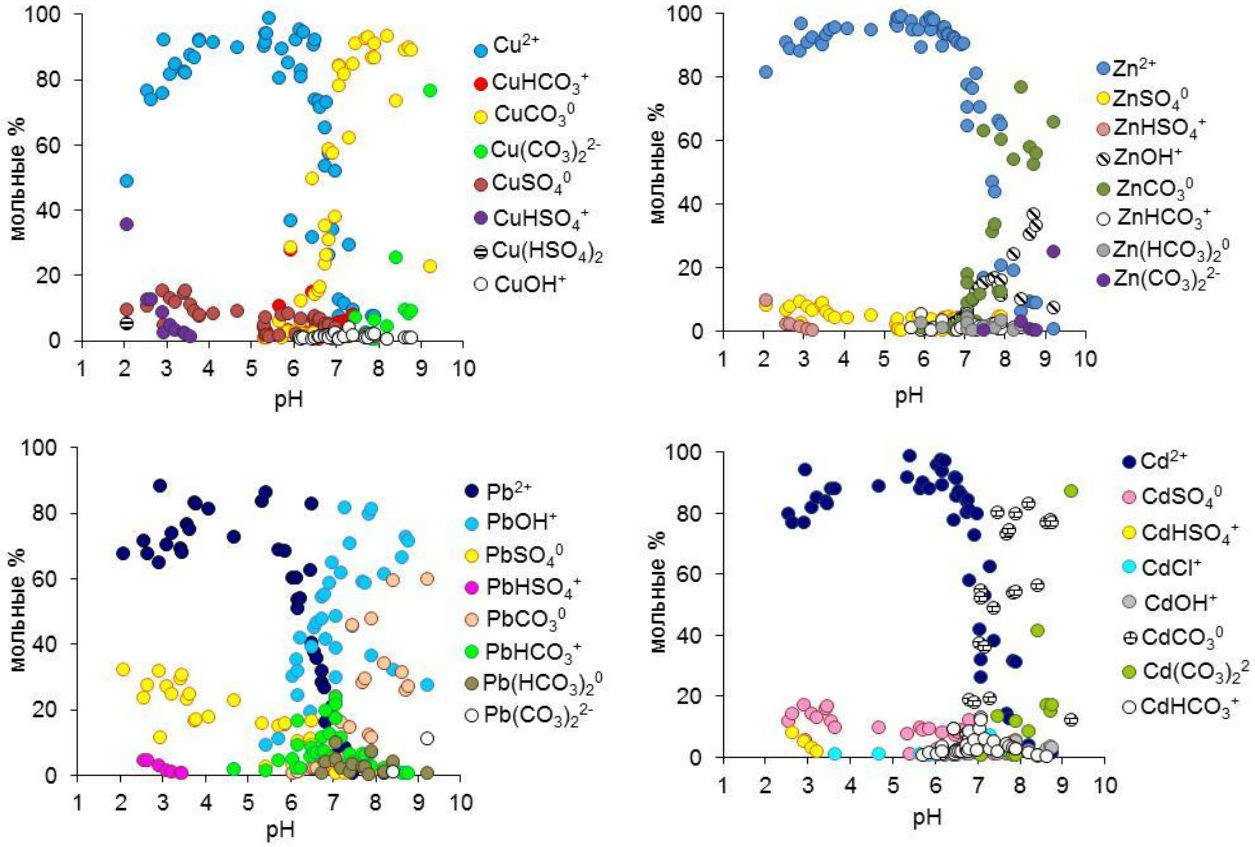


Рисунок 4.2 – Зависимость форм миграции Cu, Zn, Pb и Cd от величины pH

Цинк характеризуется более высокой, чем у меди, миграционной способностью в ландшафте, но меньшей способностью к комплексообразованию (Перельман, 1975; Голева, 1977). В кислых и сильнокислых средах (pH<5) его миграция, как и меди, осуществляется в виде простой катионной, сульфатной и гидросульфатной форм: Zn^{2+} (82-97 %), $ZnSO_4^0$ (3-10 %), $ZnHSO_4^+$ (1-10 %) (Рисунок 4.2). При снижении значений показателя pH отмечается возрастание доли сульфатных комплексов. В диапазоне щелочно-кислотного показателя вод от 5 до 6,5 цинк практически полностью находится в виде катиона Zn^{2+} (89-99 %),

миграция в форме $ZnSO_4^0$ снижается до 1-5 %, появляются гидроксидная, карбонатная и гидрокарбонатные формы: $ZnOH^+$ (1-2 %), $ZnHCO_3^+$ (1-6 %), $Zn(HCO_3)_2^0$ (1-3 %), $ZnCO_3$ (1-3 %). В околонейтральных водах комплекс $ZnCO_3$ (1-63 %) начинает вытеснять простую катионную форму Zn^{2+} (17-96 %), заметно увеличивается количество гидроксокомплекса $ZnOH^+$ (2-16 %), доли остальных форм сохраняются на прежнем уровне – $ZnSO_4^0$ (1-5 %), $ZnHCO_3^+$ (1-6 %), $Zn(HCO_3)_2^0$ (1-4 %). Дальнейшее возрастание щелочности растворов (pH>7,5) определяет миграцию цинка преимущественно в виде карбонатного $ZnCO_3^0$ (13-77 %) и гидроксидного $ZnOH^+$ (8-37 %) комплексов. Количество Zn^{2+} снижается от 66 (при pH 7,8) до 1 (при pH 9,2) %. Нахождение цинка в форме гидрокарбонатных комплексов $ZnHCO_3^+$ и $Zn(HCO_3)_2^0$ не более 4 %. Миграция в виде нейтрального сульфатного комплекса осуществляется в основном на уровне 2 % и только в сульфатных кальциевых водах карьера на Спокойнинском месторождении достигает 5 %.

Свинец в зоне окисления месторождений по сравнению с медью и цинком имеет менее контрастные с незначительной протяженностью водные потоки рассеяния (Голева, 1977). Согласно проведенным расчетам, в кислых и сильнокислых водах сосуществуют простая катионная Pb^{2+} (65-88 %), сульфатная $PbSO_4^0$ (12-32 %) и гидросульфатная $PbHSO_4^+$ (1-5 %) формы миграции компонента (Рисунок 4.2). В слабокислых средах по мере роста значений pH наряду с формами Pb^{2+} (40-86 %) и $PbSO_4^0$ (2-16 %) появляются ионы – $PbOH^+$ (9-42.%) и $PbHCO_3^+$ (2-17 %). При этом первые две формы постепенно замещаются гидроксидной и гидрокарбонатной формами, рост содержаний которых продолжается в околонейтральных растворах (pH 6,5-7,5). В этих условиях сосуществуют формы Pb^{2+} (1-83 %), $PbSO_4^0$ (1-17 %), $PbOH^+$ (30-82 %), $PbCO_3^0$ (2-46 %), $PbHCO_3^+$ (3-24 %) и $Pb(HCO_3)_2^0$ (1-10 %), карбонатная форма постепенно вытесняет гидрокарбонатные, ведущей формой становится гидроксидный комплекс. В слабощелочных и щелочных водах основные формы нахождения свинца гидроксо- и карбонатный комплексы – $PbOH^+$ (28-82 %), $PbCO_3^0$ (28-60 %). Некоторая часть компонента существует в виде $PbHCO_3^+$ (1-7 %), $Pb(HCO_3)_2^0$ (1-7

%), появляется форма $Pb(CO_3)_2^{2-}$ (1-11 %). В слабощелочных сульфатных водах Спокойнинского карьера около 1 % свинца существует в виде сульфатного комплекса.

Кадмий по своим свойствам является элементом близким к цинку. Однако низкий кларк его в горных породах определяет относительно невысокие содержания компонента в водах. Также отличием кадмия является его более прочные связи с галогенидами (Голева, 1977). Согласно результатам расчетов, ведущими формами миграции кадмия в широком диапазоне pH рассматриваемых вод являются простые катионные формы и карбонатные комплексы (Рисунок 4.2).

Простая катионная форма Cd^{2+} превалирует в кислых, слабокислых и околонейтральных средах, достигая в них своего максимума – 94-99 %. При повышении значений pH до 6,5-7,5 доля простой катионной формы в миграции кадмия понижается, ведущим в этих условиях становится комплекс $CdCO_3^0$ (3-80 %). В слабощелочных и щелочных средах основными формами нахождения компонента являются карбонатные комплексы $CdCO_3^0$ (12-83 %) и $Cd(CO_3)_2^{2-}$ (1-87 %), при этом доля последнего увеличивается с ростом pH вод.

Другие формы миграции кадмия представлены в кислых и слабокислых растворах комплексами (%): $CdSO_4^0$ – 1-17, $CdHSO_4^+$ – 2-8, $CdOH^+$ до 1, $CdCO_3^0$ – 1-9, $CdHCO_3^+$ – 1-9; в околонейтральных средах комплексами (%): $Cd(CO_3)_2^{2-}$ – 1-13, $CdHCO_3^+$ – 2-13, $CdOH^+$ – 1-5, $CdSO_4^0$ – 1-12; в слабощелочных и щелочных водах комплексами (%):$CdSO_4^0$ – 1-6, $CdOH^+$ – 1-5, $CdHCO_3^+$ – 1-4. Кроме того, часть кадмия (1-7 %) в водах месторождений находится в составе хлоридного комплекса $CdCl^+$.

По данным (Колотов и др., 1983; Перельман, 1975) основной формой нахождения *кобальта* в подземных водах является ион Co^{2+}, который активно мигрирует в составе сульфатных, гидрокарбонатных и хлоридных комплексов, также значительную долю в его миграции составляют органические комплексы с гумусовыми веществами и взвеси.

Результаты расчетов неорганических форм миграции показали, что наиболее значимы для кобальта простые катионные и карбонатные формы

(Рисунок 4.3). Миграция в виде простого катиона Co^{2+} в наибольшей степени характерна для кислых и слабокислых вод. Максимальные его доли зафиксированы при pH 5-6,5 и составили 86-99 %. В нейтральных условиях простая катионная форма кобальта постепенно заменяется карбонатной $CoCO_3^0$ (1-20 %), которая при дальнейшем росте щелочности вод становится основной, достигая в щелочных средах 97 %.

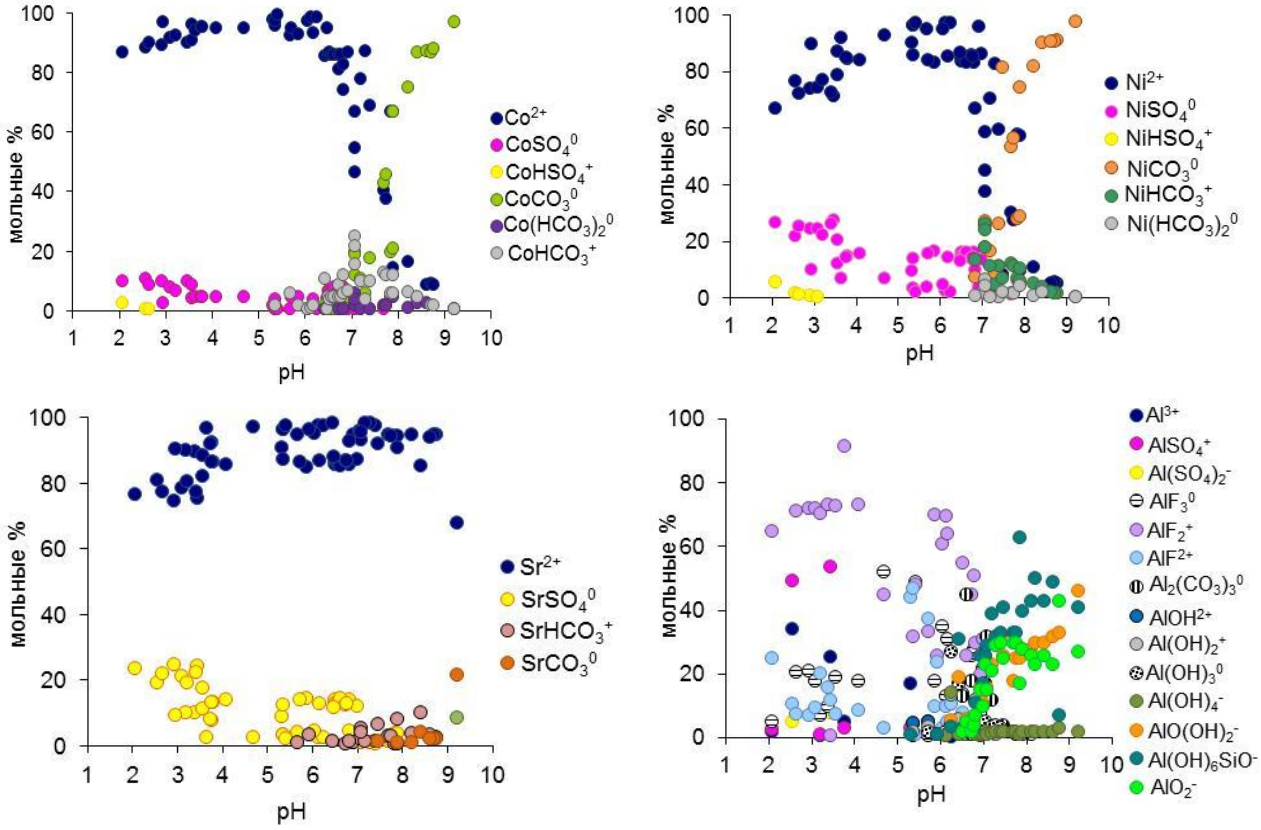


Рисунок 4.3 – Зависимость форм миграции Co, Ni, Sr и Al от величины pH

Помимо названных форм миграция кобальта осуществляется: в кислых и слабокислых условиях в виде – $CoSO_4^0$ (3-11 %), $CoHSO_4^+$ (1-3 %); в околонейтральных средах – $CoSO_4^0$ (1-8 %), $CoHCO_3^+$ (22-25 %), $Co(HCO_3)_2^0$ (1-6 %), в слабощелочных водах до 13 % находится в виде $CoHCO_3^+$ и до 5 % – в виде $CoSO_4^0$ и $Co(HCO_3)_2^0$.

Никель геохимически близкий к кобальту элемент, согласно (Колотов и др., 1983; Перельман, 1975), обладает лучшей по сравнению с ним миграционной подвижностью в природных водах, в кислых средах в миграции никеля из

неорганических форм превалируют Ni^{2+} и $NiSO_4^0$, в нейтральных водах кобальт находится преимущественно в составе органических комплексов или взвесей.

Проведенные расчеты показали, что в кислых и сильнокислых условиях основной формой нахождения никеля является простой катион Ni^{2+} (67-93 %) (Рисунок 4.3), помимо которого значительные доли в его миграции составляют сульфатный $NiSO_4^0$ (7-28 %) и гидросульфатный $NiHSO_4^+$ (1-6 %) комплексы. Для слабокислых сред характерно сосуществование форм Ni^{2+} (81-98 %) и $NiSO_4^0$ (1-17 %), доли которых с ростом pH понижаются соответственно до 8 и 1 процента. В нейтральных водах ведущим становится карбонатный комплекс $NiCO_3^0$ (8-82 %), также в этих условиях присутствуют бикарбонатные формы – $Ni(HCO_3)_2^0$ (1-7 %) и $NiHCO_3^+$ (5-27 %). Слабощелочные и щелочные среды наиболее благоприятны для гидрокарбонатных и карбонатных комплексов никеля (%): $NiCO_3^0$ – 53-98, $NiHCO_3^+$ – 1-13, $Ni(HCO_3)_2^0$ – 1-5.

Основными формами существования *стронция* в пресных подземных водах по данным С.Р. Крайнова (Крайнов и др., 2004) являются Sr^{2+}, $SrSO_4^0$ и $SrCO_3$, доли карбонатных и сульфатных форм составляют при этом не более 10-20%.

Проведенные нами расчеты это подтверждают. До 98 % стронция во всех типах изученных вод мигрирует в простой катионной форме Sr^{2+} (Рисунок 4.3). Из прочих форм выделяются: $SrSO_4^0$ (в кислых и сильнокислых – 3-25, в слабокислых – 2-15, в околонейтральных водах – 1-15 %), $SrHCO_3^+$ (в околонейтральных – 1-6, в слабощелочных и щелочных водах – 1-10 %) и $SrCO_3^0$ (в щелочных и слабощелочных растворах – 1-22 %).

Ландшафты с сернокислой водной миграцией согласно (Перельман, 1975) являются наиболее благоприятными для нахождения и концентрирования в водах *алюминия*, тогда как, в нейтральных и слабощелочных средах миграция его ограничена. В разных щелочно-кислотных условиях состояния алюминия имеют вид: pH < 4,5 – Al^{3+}, pH = 5-6 – $Al(OH)_2^+$, pH > 7 – $Al(OH)_4^-$ (URL: http://wwtec.ru/index. php?id=206/).

Проведенные расчеты показали, что для сильнокислых и кислых (pH<5) вод месторождений характерно преобладание фторидных (AlF^{2+} 3-25 %, AlF_3^0 5-52 %,

AlF_2^+ 1-92 %), сульфатных ($AlSO_4^+$ 1-54 %, $Al(SO_4)_2^-$ 5-8 %) и простой катионной (Al^{3+} 1-34 %) форм алюминия. Причем, понижение долей сульфатных и простой катионной форм происходит при возрастании содержаний в водах фтора. Как известно (Замана, 2004) миграция в составе комплексных соединений с фторид-ионом является предпочтительной для алюминия, свидетельством чему может служить тесная положительная корреляция между концентрациями фтора и алюминия (r – 0,75-0,90) в водах месторождений.

С понижением кислотности вод наблюдается закономерная смена форм существования алюминия. В слабокислых водах наряду с алюмофторидными комплексами (AlF_2^+ – 3-70 %, AlF_3^0 – 1-49 %, AlF^{2+} .– 1-47 %) появляются и постепенно возрастают доли гидроксильных соединений ($Al(OH)_4^-$ – 1-14 %, $Al(OH)_3^0$ 1-27 %, $Al(OH)_2^+$ – 1-6 %, $AlOH^{2+}$ – 1-5 %, $Al(OH)_6SiO^-$ – 1-31 %, $AlO(OH)_2^-$ – 2-19 %), которые при дальнейшем увеличении щелочности растворов становятся ведущими. В нейтральных средах превалируют карбонатный $Al_2(CO_3)_3^0$ (2-45%), гидроксооксидный $AlO(OH)_2^-$ (2-32 %) и гидроксосиликатный $Al(OH)_6SiO^-$ (2-41 %) комплексные соединения алюминия. В слабощелочных и щелочных растворах основными формами миграции алюминия являются – $Al(OH)_6SiO^-$ (7-63 %) и $AlO(OH)_2^-$ (18-46), AlO_2^- (17-43 %).

Таким образом, сложившиеся в пределах изученных гидрогеохимических полей месторождений условия, определили наиболее вероятные неорганические формы миграции компонентов – простые катионные, фторидные, сульфатные, гидроксильные, гидрокарбонатные и карбонатные. Проведенное исследование показало, что заметную роль в формировании ионных комплексов, наряду с величиной pH, играют содержания в водах лигандов.

Миграция в простой катионной форме в наибольшей степени свойственна марганцу, железу (II), стронцию и цинку, только в щелочных условиях эти компоненты находятся в составе гидрокарбонатных и карбонатных соединений. Заметное присутствие сульфатных комплексов установлено в кислых растворах и наиболее значимо в миграции марганца, железа, свинца, меди, стронция и никеля. Миграция металлов в виде гидроксокомплексов в нейтральных, слабощелочных и

щелочных водах в наибольшей степени характерна для алюминия, железа (III), свинца и цинка. Заметное увеличение долей металлофторидных комплексных соединений, даже при максимальных содержаниях фтора в водах, зафиксировано только для железа (III) и алюминия. Образование соединений с ионами Cl^- отмечено для кадмия. Молибден и вольфрам выделяются на общем фоне исследованных компонентов существованием в водах в форме анионов кислотных остатков, не образующих комплексов с рассмотренными видами лигандов.

Проведенное исследование форм миграции компонентов в водах вольфрамовых месторождений позволяет перейти к рассмотрению процессов, способствующих выведению их из раствора в зонах действия **геохимических барьеров**, понятие о которых впервые было введено А. И. Перельманом в 1961 году. Под геохимическим барьером автор понимал «переходные зоны, где происходит смена одной геохимической обстановки на другую, в результате чего на относительно коротких расстояниях резко изменяется интенсивность миграции химических элементов, которые при этом осаждаются в твёрдую фазу» (Перельман, 1989). Таким образом, происходит самоочищение вод от многих тяжёлых металлов, что особенно актуально в районах, подверженных техногенному загрязнению. В зависимости от того, природными или антропогенными особенностями конкретного участка биосферы обусловлены изменения факторов миграции, повлекшие формирование геохимических барьеров, последние подразделяются на природные и техногенные (Перельман, 1989, Крайнов и др., 1987; Геологическая эволюция …, 2005; Алексеенко, 1997, 2003).

Исследования гидрогеохимических полей вольфрамовых месторождений, изучение особенностей миграции компонентов, отбор и анализ донных осадков позволили выделить в их пределах зоны действия кислородных, щелочных, кислых и сорбционных техногенных и природных геохимических барьеров (Чечель, 2017) (Рисунок 4.4).

Формирование *кислородного (окислительного)* геохимического барьера происходит на участках резкого увеличения содержания в водах кислорода и, как

следствие, повышения окислительно-восстановительного потенциала Eh, что способствует переходу хорошо растворимых восстановленных форм элементов в труднорастворимые окисленные. В результате такие элементы как алюминий, железо и марганец, гидроокислы которых характеризуются низкими значениями произведений растворимости, осаждаются в твердую фазу.

а

б

в

Рисунок 4.4 – Типы геохимических барьеров: *окислительный* – разгрузка вод в шламохранилище на Спокойнинском месторождении (а) и долина ручья Ерничный на месторождении Белуха (б); *сорбционный глинистый* – дренажный сток под отвалами в пади Калениха на Букукинском месторождении (в)

Такой барьер был зафиксирован нами в дренажной канаве шламохранилища Спокойнинского месторождения (Рисунок 4.4 а). На выходе дренажных вод SO_4-HCO_3 Ca-Na химического состава (минерализация 0,65 г/л) из песков шламохранилища величина Eh составила 13 мВ, pH – 7,0. Через 2,5 м было отмечено увеличение этих показателей до 136 и 7,3 соответственно, вода при этом заметно помутнела и приобрела желтовато-бурый цвет, на дне появились отложения коллоидов цвета охры. В данном случае в результате насыщения дренажных вод кислородом произошло резкое увеличение окислительно-восстановительного потенциала, что, в свою очередь, привело к окислению

железа по схеме $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$ и последующему гидролизу с выпадением твердой фазы его гидроксидов $Fe(OH)^{0}_{3\,(тв.)}$ (Крайнов и др., 1987, 2004). Свежеосажденные гидроксиды Fe, Mn и Al, являются эффективными сорбентами, на контакте вод с которыми возникает *сорбционный гидроксидный* барьер (Перельман, 1989, Крайнов и др., 1987, 2004). В околонейтральных – щелочных средах (pH > 7) совместно с гидроксидами железа активно соосаждаются катионогенные элементы-комплексообразователи.

Свидетельством такого соосаждения на сорбционном гидроксидном барьере в дренажной канаве шламохранилища Спокойнинского месторождения является понижение концентраций металлов на коротком отрезке между точкой разгрузки дренажных вод и точкой начала отложения коллоидов (Рисунок 4.5). В данном случае произошло осаждение простых катионных и гидроксильных форм (Рисунок 4.2, 4.3): Pb^{2+}, $PbOH^{+}$, Cd^{2+}, $CdOH^{+}$, Zn^{2+}, $ZnOH^{+}$, Cu^{2+}, $CuOH^{+}$, Co^{2+}, Ni^{2+} и др. В результате пространственного наложения одного барьера на другой сформировался *комплексный* геохимический барьер (Перельман, 1989, Алексеенко, 2003).

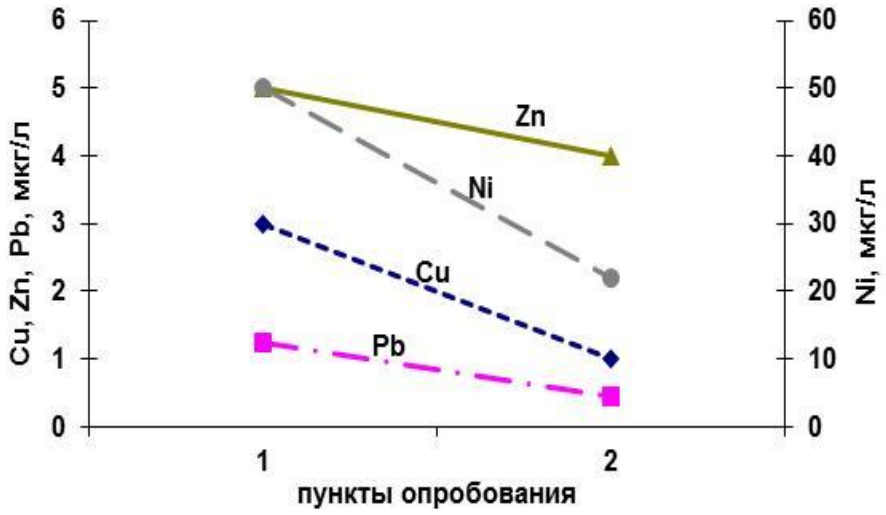


Рисунок 4.5 – Снижение концентраций металлов на комплексном геохимическом барьере (Спокойнинское месторождение)

Такого рода комплексные барьеры получили широкое распространение в зонах техногенеза месторождений с сопутствующей сульфидной минерализацией Белуха и Букука. Это, как правило, отложения ржавого цвета по долинам ручьев, дренирующих отходы обогащения (Рисунок 4.4 б). Однако, в данном случае, преимущественно кислая среда ведет к соосаждению на гидроксидном

сорбционном барьере элементов-анионогенов, таких как W, Mo, As, Sb, V, Se, Nb, Cr и других (Крайнов и др., 1987).

В качестве примера такого геохимического барьера рассмотрим один из участков, расположенных в долине ручья Калениха (Букука) в 1160 м ниже штольни. При отборе гидрогеохимической пробы в точке подруслового выхода по промоине в песке, на песчаном дне ручья и по камням наблюдался бурый железистый осадок, образовавшийся в результате действия кислородного геохимического барьера. Нами были отобраны пробы воды и железистого осадка на химический анализ. Величина pH и минерализация вод в точке опробования составили 3,55 и 0,864 г/л соответственно, химический тип вод SO_4 Ca. Спектральный анализ осадка (ЗабНИИ, аналитик Мальцев) показал присутствие в его составе (в порядке убывания) Al, Si, Ca, Mg, Na, Ti, Fe, Mn, W, As, Cu, Zn, Pb, Sb, Cr, V, Mo и других элементов (Таблица 4.1, проба БК-02-9).

Главными осадителями на сорбционном гидроксидном барьере в данных условиях являются гидроксиды железа и алюминия. Из всех осажденных на барьере рудных компонентов наибольшее количество характерно для вольфрама, лучшим осадителем которого в кислых водах, как известно, является гидроксид железа (Погребняк и др., 1985; Крайнов и др., 2004). Соосаждаемые на сорбционном гидроксидном барьере элемененты представлены анионогенными формами – WO_4^{2-}, HWO_4^-, MoO_4^{2-}, $HMoO_4^-$, AsO_4^{3-}, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, SbO_3^- и др. (Рисунок 4.1) (Крайнов и др., 2004).

Присутствие в составе осадка металлов, мигрирующих в кислых средах в виде катионов (Рисунок 4.2 – Cu, Zn, Pb и др.), связано вероятнее всего с действием *сорбционного глинистого* барьера. Минералы глин в зоне гипергенеза характеризуются отрицательным зарядом и проявляют наибольшую сорбционную активность в отношении положительно зараженных простых и комплексных ионов (Крайнов и др., 1987).

Расчет равновесий в системе вода-порода по программе HG32 (Букаты, 2002) для вод, отобранных на участке действия барьера, показал возможность насыщения их относительно минералов глин (нонтронита, иллита, каолинита,

монтмориллонита) и гетита (Таблица 4.2 – проба БК-02-9). Полученный результат является подтверждением вероятности совокупного действия гидроксидного и глинистого сорбционных барьеров, избирательно соосаждающих определенные группы компонентов.

Таблица 4.1 – Результаты химического анализа проб донных отложений (ЗабНИИ, Чита, аналитик Мальцев, содержания элементов в %)

Элемент	Номер пробы						
	БК-02-9	У-1	У-3	У-4	У-5	У-8	У-10
Ag	0,00005	0,000002	7E-07	0,000001	0,000003	0,000001	0,000001
As	0,07	–	–	–	–	–	–
Ba	0,02	0,05	0,05	0,03	0,03	0,05	0,05
Be	0,001	0,00001	0,00001	0,00002	0,00002	0,00002	0,00001
Bi	0,02	0,00001	–	–	–	0,00001	–
Co	–	0,00007	–	0,00007	0,00007	0,00007	0,00007
Cu	0,05	0,01	0,002	0,003	0,03	0,002	0,002
Cr	0,007	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,003
Cd	0,001	–	–	–	–	–	–
Ce	0,005	0,005	–	0,005	–	0,005	–
Ca	0,50	>1,00	1,00	1,00	>1,00	>1,00	>1,00
Fe	1,00	1,00	>1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Al	>1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Mg	0,50	1,00	>1,00	1,00	>1,00	1,00	>1,00
Na	0,20	0,50	–	–	–	–	0,50
Si	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Ga	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002
Ge	–	0,00001	–	0,00001	–	0,00001	–
La	0,005	0,007	–	0,005	–	0,005	–
Li	0,005	0,002	0,002	0,002	–	–	0,002
Mo	0,002	0,00005	0,00002	0,00002	0,00005	0,00003	0,00002
Mn	0,15	0,05	0,20	0,10	0,05	0,10	0,15
Ni	0,00005	0,001	0,00005	0,001	0,001	0,00007	0,00007
Nb	–	0,001	–	0,001	0,001	0,001	0,001
Pb	0,02	0,002	0,00005	0,002	0,00003	0,001	0,001
Sn	0,007	0,00003	–	0,00002	–	0,00002	0,00002
Sc	–	0,00003	0,00003	0,00003	0,00003	0,00003	0,00003
Sb	0,015	–	–	–	–	–	–
Ti	0,20	0,50	0,30	0,50	0,50	0,50	0,50
V	0,003	0,005	0,003	0,005	0,005	0,005	0,005
W	0,50	–	–	–	–	0,001	–
Y	0,001	0,002	0,001	0,002	0,0015	0,002	0,002
Yb	0,00001	0,00002	0,00001	0,00002	0,00002	0,00002	0,00002
Zn	0,05	0,007	–	0,007	–	0,005	0,005
Zr	0,01	0,02	0,01	0,015	0,015	0,015	0,02

Таблица 4.2 – Значения параметра насыщенности L (HG32) для вод Букукинского месторождения и Уронайского рудного узла

Минерал	БК-02-9	БК-05-14	УН-227
Гиббсит $Al(OH)_3$	-2,7	**2,4**	**10,5**
гётит $(Fe^{3+})OOH$	-0,9	-1,7	**12**
Лепидокрокит $(Fe^{3+})OOH$	-6,0	-6,7	**6,9**
Гематит $(Fe^{3+})_2O_3$	-9,1	-11	**16,7**
Нонтронита $(Fe^{3+})_2Si_4O_{10}(OH)_2$	**7,1**	**8,2**	**30,6**
Каолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	-3,9	**7,4**	**21,4**
Монтмориллонит $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	-1,8	**11**	**22,4**
Ca-монтмориллонит $Ca_{.15}Al_{1.9}Si_4O_{10}(OH)_2$	-2,5	**9,7**	**23,1**
Монтмориллонит $MgAl_2Si_4O_{11}(OH)_2$	-24	-9,4	**17,3**
Монтмориллонит $(Fe^{2+})_{.2}Mg_{.2}Al_{1.6}Si_{3.9}O_{10}(OH)_2$	-2,5	-8,8	**7,95**
Монтмориллонит $K_{.3}Al_{1.9}Si_4O_{10}(OH)_2$	-11	**1,8**	**15,0**
Бейделлит $Ca_{.16}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$	-7,6	**6,5**	**24,1**
Бейделлит $Mg_{.165}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)2$	-7,5	**6,8**	**24,1**
Бейделлит $Na_{.33}Al_{2.33}Si3_{.67}O_{10}(OH)_2$	-6,9	**7,9**	**24,9**
Бейделлит $K_{.33}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$	-5,2	**9,8**	**26,9**
Иллит $K_{.5}(Fe^{3+})Al_{1.5}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2$	**4,0**	**15**	**39,8**
Иллит $K_{.6}Mg_{.25}Al_{2.3}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2$	-13	**3**	**25,5**
Иллит $Mg_{2.75}Al_{1.5}Si_3O_{10}(OH)_2$	-71	-55	-4,94
Вайракит $CaAl_2Si_4O_{12}(H_2O)_2$	-41	-28	**1,06**
Ломонтит $CaAl_2Si_4O_8(OH)_8$	-31	-17	**11,4**
Кальцит $CaCO_3$	-19	–	-0,79
Сидерит $(Fe^{2+})CO_3$	-31	–	-3,23
Малахит $Cu_2CO_3(OH)_2$	-27	–	-4,68
Магнезит $MgCO_3$	-21	–	-2,98
Доломит $CaMg(CO_3)_2$	-36	–	**0,01**
Флюорит CaF_2	**0,48**	**5,3**	-15,5
Гипс $CaSO_4(H_2O)_2$	-1,3	**0,24**	-4,62
Ангидрит $CaSO_4$	-2,0	-5,7	–
Англезит PbSO4	-1,7	-2,2	–
Целестин $SrSO_4$	-0,9	-1,4	–
Кварц SiO_2	**0,2**	**0,8**	-0,38

В естественных природных условиях района Уронайского рудного узла наибольшее распространение получил сорбционный глинистый барьер. Визуально это участки скопления глинистых темно-серых и буровато-серых часто с органикой отложений по дну ручьев (Чечель, 2008). В руслах ручьев, дренирующих Уронайский хребет, было отобрано 10 образцов глинистого осадка, результаты спектрального анализа шести из которых представлены в таблице 4.1

(пробы У-1, 3, 4, 5, 8, 10). Эти пробы отбирались в падях Хадакта (У-1, 3), Харгуйтуй (У-4, 5, 8) и Улан-Цара (У-10), в пределах которых по результатам гидрогеохимических исследований выделены аномалии вольфрама и молибдена (Замана, Чечель и др., 1991).

В исследованных образцах в наибольшем количестве зафиксированы литофильные элементы (Si, Al, Ca, Mg, Na, Ti, Mn) и Fe (Таблица 4.1), характеризующие глинистый осадок. Прочие компоненты обнаружены в заметно меньших количествах и, вероятнее всего, присутствуют в составе сорбированной части донных отложений. Состав вод в местах отбора донных образований преимущественно HCO_3 Mg-Ca, величина pH 6,9-8,3, минерализация 0,23-0,48 г/л. Основные миграционные формы компонентов, осаждаемых в твердую фазу, представлены положительно заряженными простыми и комплексными ионами (Рисунок 4.2) – Cu^{2+}, $CuOH^{+}$, $CuHCO_3^{+}$, Zn^{2+}, $ZnOH^{+}$, $ZnHCO_3^{+}$, Pb^{2+}, $PbOH^{+}$, $PbHCO_3^{+}$, Be^{2+}, $BeOH^{+}$, Li^{+}, Ba^{2+} и др. (Крайнов и др., 2004).

Присутствие в осадке анионогенных компонентов можно объяснить адсорбцией их ионов положительно заряженными гидрозолями (гидроксиды алюминия, железа и др.), при коагуляции которых в осадок соосаждаются и ионы, находящиеся в их адсорбционном слое. Возможно, и соосаждение в составе органоминеральных комплексов, способность к образованию которых проявлена не только у элементов-комплексообразователей, но и у анионогенных элементов (Крайнов, 1992; Погребняк и др., 1989). Расчеты термодинамических равновесий (HG32) для вод, отобранных одновременно с донными пробами, показали насыщение их относительно глинистых алюмосиликатов, цеолитов (вайракит, ломонтит), карбонатов (кальцит, доломит, магнезит), кварца (Таблица 4.2 – проба УН-227).

Результатом окисления сульфидных минералов является формирование кислых водных сред. При смене кислых условий на щелочные или щелочных на кислые в земной коре возникает щелочно-кислотная зональность, а на участках резкого скачка значений pH вод формируется щелочной или кислый геохимический барьер (Геологическая эволюция …, 2005).

В районах исследованных сульфидсодержащих месторождений области формирования *щелочного* барьера представляют собой, как правило, зоны перемешивания кислых вод с фоновыми нейтральными, что приводит к резкому увеличению значений pH, сопровождающемуся выведением элементов-катионогенов в осадок. В пределах нарушенной территории месторождения Букука участки действия щелочного геохимического барьера определены в местах смешивания кислых (pH 2,6-4,0; Eh 392-434 мВ) фильтрующихся в отходах обогащения стоков с нейтральными водами боковых притоков или подземными водами, разгружающимися в русло ручья Калениха. Это локальные участки, характеризующиеся наличием бурых железистых осадков по дну ручьев, что может являться свидетельством разгрузки в этом месте подземных вод с низким содержанием кислорода и совместного действия окислительного и щелочного геохимических барьеров. Такие участки многократно фиксировались нами на всем протяжении, покрытых переотложенными песками хвостов обогащения, падей Ерничной (Белуха) и Каленихи (Букука) (Рисунок 4.4 б).

Одним из примеров может служить заболоченность в районе слияния падей Сосновый Лог и Калениха (Букукинское месторождение), сформировавшаяся в месте выхода нейтральных карбонатно-кальциевых трещинно-жильных вод, связанных с зоной обводненных разломов (Рисунок 2.7). По руслу ручья при впадении в заболоченность образуются обильные охристые осадки («ржавцы»), происходит резкое увеличение кислотно-щелочного показателя pH (с 4,0 до 7,2) и падение значений Eh вод (с 470 до 219 мВ) (Рисунок 4.6 а), химический тип вод с SO_4 Mg-Ca меняется на SO_4-HCO_3 Mg-Ca, снижается минерализация (с 0,6 до 0,4 г/л), а также концентрации металлов, мигрирующих в кислых средах (pH<5) в виде положительно заряженных простых и комплексных ионов (Рисунок 4.1, 4.2, 4.3). Термодинамические расчеты показали насыщение этих вод относительно гидроксидов железа и алюминия – гетита, лепидокрокита и гиббсита (Таблица 4.2 – проба БК-05-14).

В районе Антоновогорского месторождения формирование щелочного барьера зафиксировано на отрезке долины ручья Сухая Антия в 2,5 км от штольни

ниже распространения переотложенных песчано-глыбовых продуктов переработки руд. На этом участке отмечено заметное увеличение значений pH – с 4,2 до 5,9. Отсутствие отложений на камнях в русле ручья связано, вероятнее всего, с высокой скоростью потока.

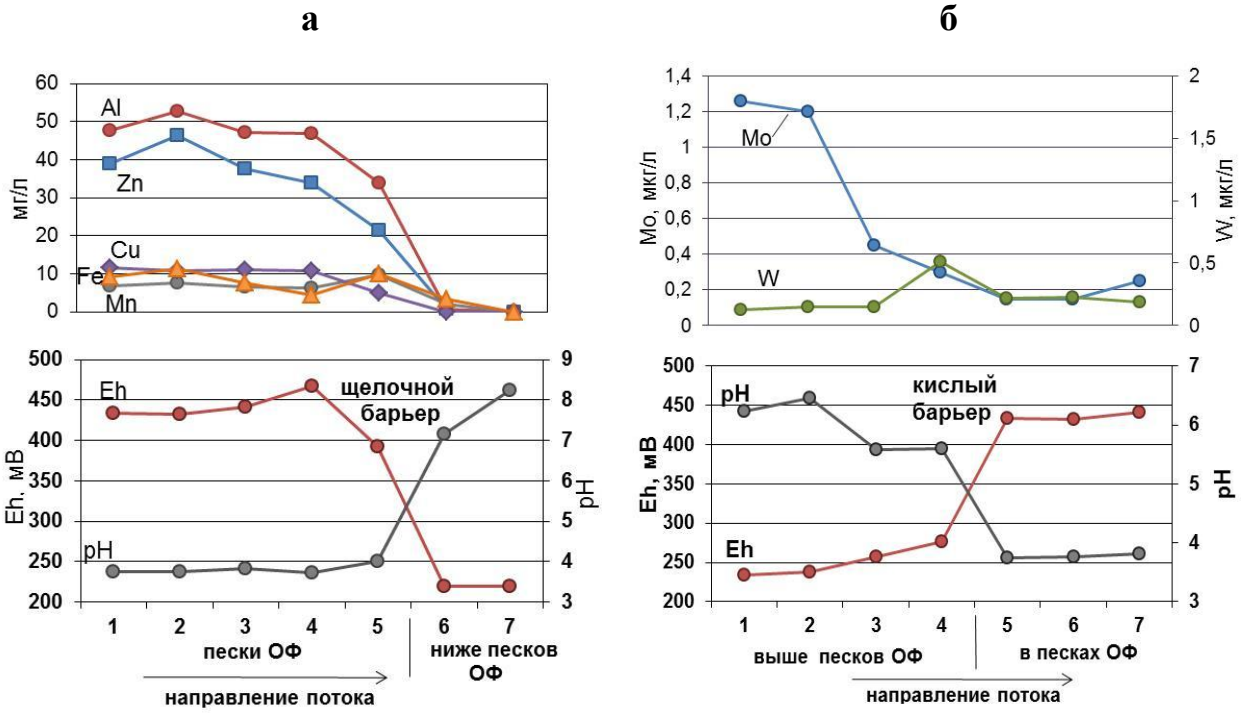


Рисунок 4.6 – Действие геохимических барьеров щелочного (а) и кислого (б) типов

На Белухинском месторождении в пади Ерничной также зафиксирован участок, где на отрезке около 100 м изменения значений pH и Eh составили соответственно: 3,6-6,3 и 472-329 мВ. Одновременно с этим отмечалось значительное (на порядок) понижение концентраций Al, Mn, Zn, Pb, Cd, Ni, в несколько меньших масштабах – Cu, As и Fe. В рассмотренных выше случаях имеет место формирование щелочного барьера преимущественно гидролитического типа, поскольку величина pH (7,5 – 8,0), необходимая для насыщения вод относительно карбонатов, не достигается (Chechel, 2019).

Формирование *кислого* геохимического барьера возможно при попадании водного потока, берущего начало из штольни в верховье пади Калениха (Букука), в пески хвостохранилища (Рисунок 4.6 б). При этом отмечается резкое понижение величины pH и возрастание значений Eh. На кислом барьере концентрируются

анионогенные элементы, такие как молибден и вольфрам – WO_4^{2-}, HWO_4^-, MoO_4^{2-}, $HMoO_4^-$ (Рисунок 4.1).

Проведенное исследование показало, что в районах вольфрамовых месторождений преимущественным распространением пользуются комплексные геохимические барьеры, характеризующиеся соосаждением различных групп химических элементов в зависимости от типа барьера. Однако очевидно, что действия естественных геохимических барьеров явно недостаточно для очищения вод потоков рассеяния месторождений до экологически безопасного уровня, тем более что при смене геохимических условий возможно обратное действие, когда образовавшиеся на геохимических барьерах минеральные новообразования будут растворяться и вновь попадать в воды. Для полного очищения вод необходимо проведение специальных мероприятий, включающих устройство искусственных геохимических барьеров (Гусев, 2010; Чечель, 2017).

Таким образом, подытоживая вышесказанное сформулируем **второе защищаемое положение:** *Основные неорганические формы существования элементов в гидрогеохимических полях вольфрамовых месторождений, контролируемые величиной Eh, pH и содержанием основных 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.*

4.2. Минеральные равновесия вод с основными породообразующими и вторичными минералами, геохимическая типизация вод

Согласно современным представлениям система вода-порода повсеместно в условиях земной коры носит двоякий равновесно-неравновесный характер, т.е. одновременно существуют неравновесность в системе водный раствор – первичный минерал и равновесность в системе водный раствор – вторичный минерал. Такой характер взаимодействия определяет непрерывное растворение первичной породы и образование вторичного минерального комплекса, находящегося в строгой зависимости от стадии этого взаимодействия (Шварцев, 1998; Крайнов и др., 2004; Геологическая эволюция …, 2005).

Для изучения равновесий вод с алюмосиликатными минералами на диаграммы полей устойчивости минералов наносились данные по химическому составу вод районов вольфрамовых месторождений (Рисунок 4.7) (Чечель и др., 2006; 2009, Chechel, 2019). Воды месторождений за редким исключением неравновесны с минералами первичных алюмосиликатных пород и одновременно равновесны с вторичными минеральными образованиями, что является наглядной иллюстрацией равновесно-неравновесного характера взаимодействия, протекающего в системе вода-порода.

Степень насыщения вод относительно того или иного вторичного минерала на начальных стадиях взаимодействия существенным образом зависит от концентрации в них кремния, при низких содержаниях которого (SiO_2 < 5 мг/л) наступает равновесие с гидроксидами Al, Fe и Mn (Шварцев, 1998). Так, две точки состава вод на Букукинском месторождении попадают в поля устойчивости гиббсита (Рисунок 4.7 а, б, в, г). Это слабокислые (pH 6,1 и 6,4) ультрапресные и пресные (минерализация 0,03 и 0,4 г/л) воды с низкими значениями SiO_2 (1,1 и 3,0 мг/л). Однако гиббсит в составе гипергенных новообразований зоны окисления изученных месторождений, в отличие от широко распространенных гидроксидов железа, отсутствует (Григорьев, 1957), причиной чего может быть связывание алюминия в устойчивые растворенные алюмофторидные (Рисунок 4.3) или

алюмоорганические комплексы (Замана и др., 2004; Чечель, 2013; Соловова и др., 2012). Дальнейшее взаимодействие вод с первичными алюмосиликатами способствует возрастанию в них концентраций кремнезема и достижению равновесия с каолинитом и затем монтмориллонитом, пользующихся согласно (Плотников и др., 1959; Григорьев, 1957) широким распространением в зоне окисления изученных месторождений.

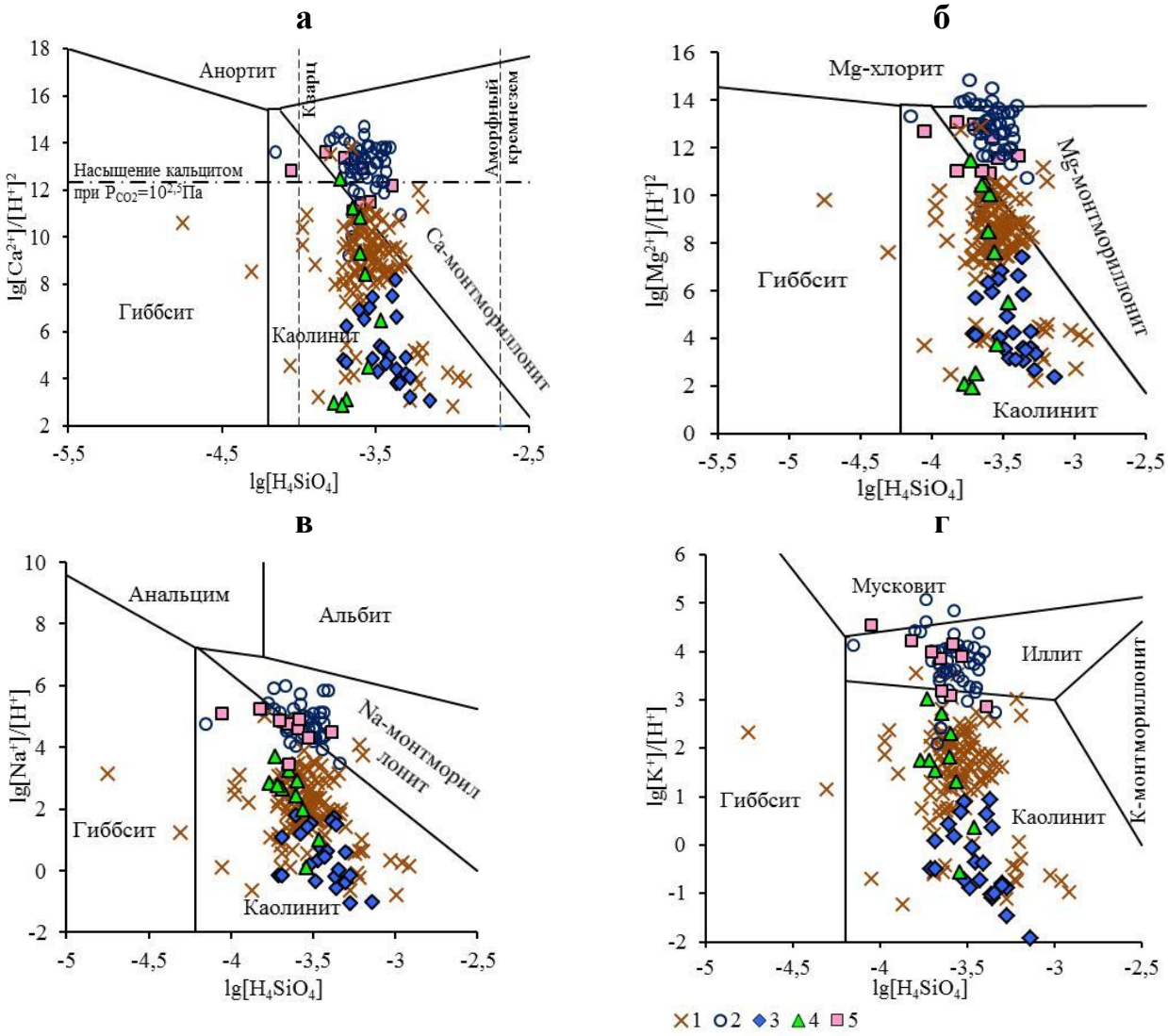


Рисунок 4.7 – Диаграммы равновесия вод при 25°С с нанесением данных по составу вод Букукинского (1), Уронайского (2), Антоновогорского (3), Белухинского (4) и Спокойнинского (5) вольфрамовых месторождений: а) система H_2O-Al_2O_3-CO_2-CaO-SiO_2; б) система H_2O-Al_2O_3-MgO-SiO_2; в) система H_2O-Al_2O_3-Na_2O-SiO_2; г) система H_2O-Al_2O_3-K_2O-SiO_2

Подавляющее большинство точек состава вод месторождений Букука, Белуха и Антонова Гора попадают в область устойчивости каолинита и заметно

меньшее – Ca-, Mg-, Na-монтмориллонита и иллита (Рисунок 4.7). В нижней части полей устойчивости каолинита на диаграммах сосредотачиваются сильно кислые и кислые пресные и ультрапресные (менее 0,3 г/л) воды ручья, берущего начало в штольне Антоновогорского месторождения. Значительный уклон местности определяет высокие скорости движения вод и, как следствие, малую продолжительность взаимодействия в системе вода - горная порода. В результате эти кислые высоко агрессивные по отношению к рудам и вмещающим породам воды характеризуются относительно малыми концентрациями компонентов и минерализацией (Таблица 3.1). В нижней части полей устойчивости каолинита находятся также точки состава ультрапресных и пресных (0,08 – 0,9 г/л) слабокислых и кислых вод Букукинского и Белухинского месторождений (Рисунок 4.7).

Насыщение вод районов Спокойнинского и Уронайского месторождений относительно каолинита отмечается в несколько меньшей степени (Рисунок 4.7 а, б, в, г, д). Это, преимущественно, ультрапресные и пресные (0,05-0,4 г/л) нейтральные и слабокислые (pH 6,0–7,3) воды близводораздельных частей склонов в районах Спокойнинского месторождения и Уронайского рудного узла, а также пресные (0,3 – 0,6 г/л) слабощелочные и нейтральные (pH 6,7–7,9) техногенно трансформированные воды Спокойнинского месторождения (Чечель, 2008).

По мере увеличения продолжительности взаимодействия в системе вода – горная порода и, соответственно, значений pH вод происходит смещение точек к полям устойчивости минералов группы монтмориллонита и иллита. Равновесие вод, формирующихся в пределах Кукульбейского рудного узла, относительно этих минералов достигается только на Букуке (Рисунок 4.7 а, б, в, г) – кислые пресные (> 0,4 г/л) воды, дренирующие хвосты обогатительной фабрики и на Белухе (Рисунок 4.7 а) – слабощелочные (pH 7,5) пресные (> 0,5 г/л) воды штольневого дренажа.

Точки состава вод районов Спокойнинского и Уронайского месторождений, характеризующихся более высокими значениями щелочности, сосредотачиваются

преимущественно в полях устойчивости Ca-, Mg-, Na-монтмориллонитов и иллита (Рисунок 4.7 а, б, в, г). Щелочные воды (pH> 8,5) попадают в области развития Mg-хлорита и мусковита (Рисунок 4.7 б, г). Это пресные (0,2-0,5 г/л) воды устьевых частей ручьев, дренирующих Уронайский хребет, а также воды водохранилища, расположенного ниже дамбы шламохранилища на Спокойнинском месторождении (минерализация 0,3 г/л, pH 8,75).

Основным препятствием для насыщения исследованных вод относительно анортита является достижение ими равновесия с кальцитом (Шварцев, 1998; Геологическая эволюция …, 2005), свидетельством чему является положение точек состава вод выше линии насыщения последнего (Рисунок 4.7 а; 4.8 а).

Вероятность формирования этого вторичного минерала в сложившихся условиях наступает при возрастании величины pH более 7,5 и значений минерализации более 0,4 г/л, Образование кальцита в этом случае препятствует дальнейшему накоплению в водах кальция и делает невозможным достижение равновесия с анортитом.

В зоне окисления месторождений Кукульбейского рудного узла и Спокойнинского месторождения вторичные карбонаты встречаются в небольших количествах и представлены – кальцитом, сидеритом, родохрозитом, церусситом, малахитом и азуритом (Григорьев, 1957), что согласуется с графическими построениями (Рисунок 4.8) и расчетами по HG32 (Таблица 4.3). В наибольшей степени насыщение вод относительно карбонатных минералов отмечается в районах месторождений лесостепной зоны – Уронайского и Спокойнинского (Таблица 4.3, Рисунок 4.8 а – ж) (Чечель, 2008).

Из числа опробованных вод месторождений Кукульбейской группы только в двух точках отмечено равновесие с карбонатами: с кальцитом и малахитом – на Букуке и Белухе, с азуритом – на Белухе (Рисунок 4.8 а, д, е). В районе Букукинского месторождения – это воды реки Турга, к бассейну которой относится ручей Калениха (pH – 8,2, минерализация – 0,4 г/л), на Белухинском месторождении – воды штольни № 6 (pH – 7,5, минерализация – 0,47 г/л). Вероятность формирования гипергенных карбонатов водами месторождений

лесостепной зоны возникает при достижении значений общей минерализации 0,3-0,6 г/л и величины pH 7,5-8,0.

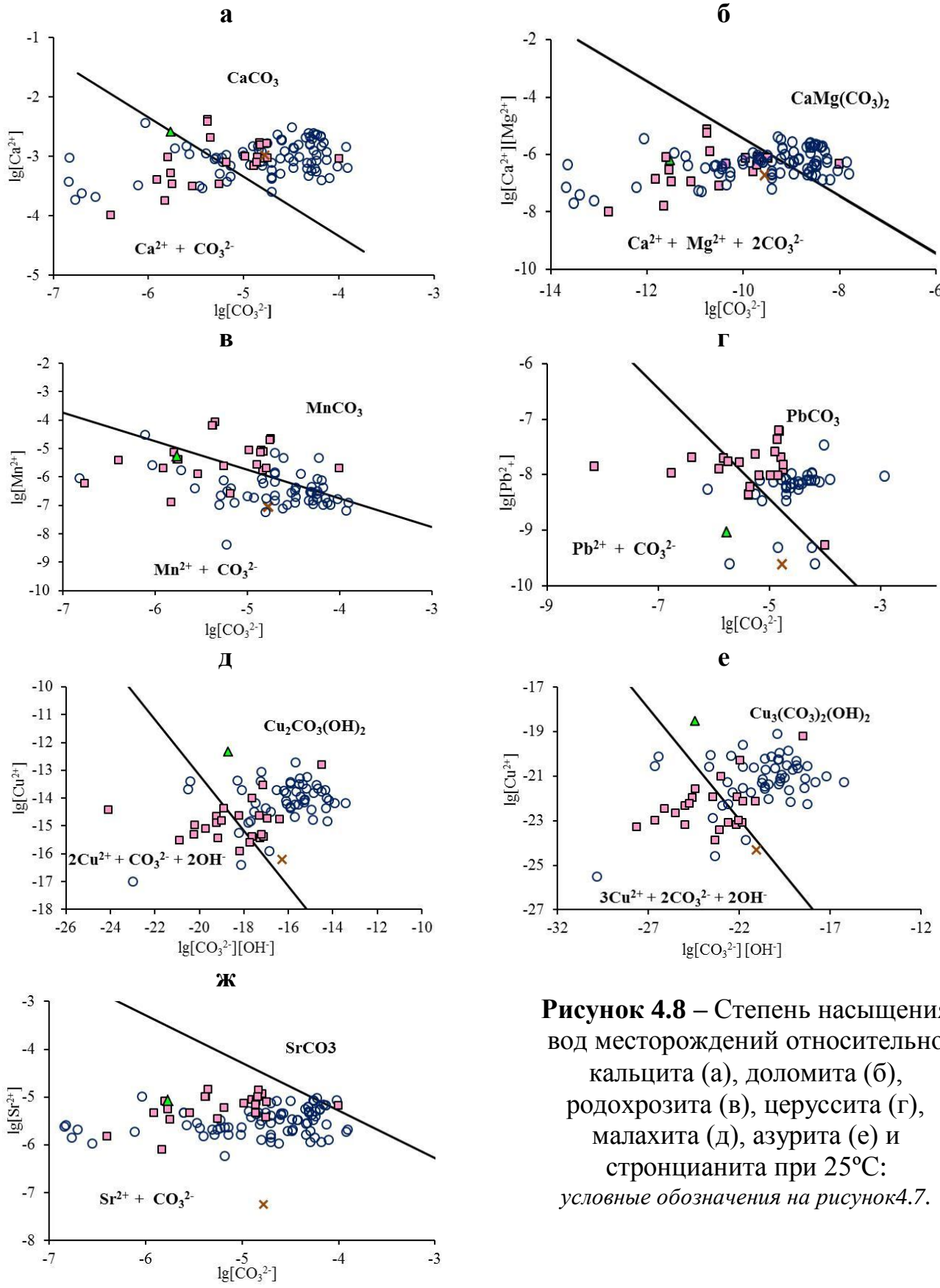


Рисунок 4.8 – Степень насыщения вод месторождений относительно кальцита (а), доломита (б), родохрозита (в), церуссита (г), малахита (д), азурита (е) и стронцианита при 25ºС:
условные обозначения на рисунок4.7.

Таблица 4.3 – Значения параметра насыщенности L (расчет по HG32) для вод районов месторождений

Минерал	БК-03-5	БК-03-6	БК -03-7	БК -03-9	БК-05-15	БК-09-8	АГ-03-1	АГ-05-3	АГ-09-4	БЛ 09-4	БЛ-09-5	БЛ 09-7	СП-05-1	СП-05-3	СП-05-5	УН-184	УН-236	УН-254
Каолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	**0,2**	-3,4	-1,3	-39	**31**	-7,9	**4,3**	**2,7**	-21	**31**	-4,2	**19**	**30**	**1,2**	**26,6**	**32**	-0,1	**1,3**
Монтмориллонит $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	**2,5**	-0,2	**1,8**	-40	**34**	-4,7	**7,9**	**6,1**	-17	**34**	-0,8	**22**	**34**	**14,1**	**29,2**	**35**	-19	**2,9**
Ca-монтмориллонит $Ca_{0,15}Al1_{0,9}Si_4O_{10}(OH)_2$	**2,8**	-0,9	**1,2**	-22	**34**	-5,2	**6,5**	**4,8**	-18	**34**	-1,3	**23**	**34**	**20,7**	**39,3**	**35**	-18	**4,6**
Mg-монтмориллонит $MgAl_2Si_4O_{11}(OH)_2$	-13	-24	-21	-49	**27**	-27	-14	-16	-45	**2**	-23	**15**	**31**	**13,8**	**35,7**	**30**	-25	-1,7
Ca-бейделлит $Ca_{0,17}Al_{2,3}Si_{3,7}O_{10}(OH)_2$	**-1,3**	-6,3	-3,7	-32	**37**	-12	**2,3**	**0,34**	-29	**36**	-7,1	**22**	**36**	**19,8**	–	**37**	-14	**1,1**
Mg-бейделлит $Mg_{,165}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$	**-1,4**	-6,3	-3,8	-31	**36**	-11	**3,1**	**0,96**	-27	**36**	-7	**22**	**36**	**19,8**	**45,9**	**37**	-14	**1,2**
Иллит $K_{,72}Na_{,06}Ca_{,01}Fe_{,09}Mg_{,08}Al_{2,59}Si_{3,25}O_{10}(OH)_2$	–	-11	-7,8	-42	**43**	-17	**1,3**	-2,3	–	**42**	-11	**29**	**44**	**2,9**	**58,6**	–	-4,4	**3,1**
Mg –иллит $Mg_{2,75}Al_{1,5}Si_3O_{10}(OH)_2$	-48	-72	-69	-101	-1,2	-74	-61	-65	–	-4,3	-70	-10	**9,5**	-9,6	**11,1**	**7,1**	-39	-18
Нонтронит $Fe_2Si_4O_{10}(OH)_2$	–	-3,3	-0,5	-9,6	**34**	**6,9**	**8,1**	**6,5**	–	**35**	**1,1**	**41**	**30**	**19,8**	**14,8**	–	-11	**12**
Кальцит $CaCO_3$	-10	-16	-14	-28	-1,9	-18	-19	–	-27	-5,2	-17	-2,7	-2	-2,8	-3,5	**0,1**	-2,1	-1
Доломит $CaMg(CO_3)_2$	-19	-30	-28	-49	-2,5	-34	-32	–	-43	-8,2	-32	-3,4	-0,7	–	**0,01**	**0,08**	-2,5	0,1
Родохрозит $MnCO_3$	–	–	–	–	–	–	–	-12	–	–	–	**0,1**	**0,3**	**0,2**	-0,8	–	–	–
Малахит $Cu_2CO_3(OH)_2$	-17	-24	-24	-37	–	-28	-22	–	-36	-0,5	-31	-4,9	-7,2	–	–	-1,1	-4,9	-8,4

Продолжение таблицы 4.3

Минерал	БК-03-5	БК-03-6	БК -03-7	БК -03-9	БК-05-15	БК-09-8	АГ-03-1	АГ-05-3	АГ-09-4	БЛ 09-4	БЛ-09-5	БЛ 09-7	СП-05-1	СП-05-3	СП-05-5	УН-184	УН-236	УН-254
Церуссит $PbCO_3$	-5,3	-10	-9,2	-23	–	-18	-13	–	-21	-4	-14	-2,5	-2	–	–	–	-1,7	-3,4
Гипс $CaSO_4(H_2O)_2$	-1,5	-0,4	**0,3**	-1,6	**0,2**	-0,7	**0,19**	**0,14**	**0,2**	**0,02**	**0,14**	**–**	**0,3**	–	–	-6	-5,1	–
Ангидрит $CaSO_4$	-3,2	-2,1	-1,3	-3,2	–	-2,3	-10	-8,8	–	-7	-5,4	–	–	–	–	-7,7	–	–
Англезит $PbSO_4$	-1,7	**0,2**	**0,3**	-4,7	–	-6,0	-7,3	-8,7	-9	-9,6	-6,3	-15	-8	–	–	–	-9,8	–
Целестин $SrSO_4$	-0,8	-1,0	-0,1	-1,9	-3,2	**0,2**	-3,4	-3,5	–	-5,3	-2,5	–	–	–	–	–	–	–
Мелантерит $FeSO_4(H_2O)_7$	-14	-13	-13	-10	-6,1	-13	**0,1**	**0,03**	**0,3**	**5,3**	-5,1	-1,8	-13	-8	–	-21	-21	–
Флюорит CaF_2	-24	**7,7**	**8,3**	-19	**0,1**	**1,9**	**1,3**	**1,5**	-19	**0,1**	**0,95**	**0,03**	**0,2**	-2,0	-1	-5	-5,7	-0,1
Селлаит MgF_2	–	**3,1**	–	–	**–**	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	-0,9	–	-3,7
Гётит $FeO(OH)$	–	-7,2	-5,8	-11	**12**	-2,1	-2,2	-2,8	–	**12**	-5,4	**15**	**9,3**	**4,2**	**6,9**	–	**10,8**	**2**
Лепидокрокит $FeO(OH)$	–	-12	-11	-16	**6,6**	-7,2	-7,2	-7,8	–	**6,6**	-10	**9,7**	**4,3**	-0,9	**1,8**	–	**5,6**	-3,1
Гематит Fe_2O_3	–	-22	-19	-29	**16**	-11	-12	-13	–	**16**	-18	**21**	**11**	**0,8**	**6,6**	–	**14,3**	-3,2
Кварц SiO_2	**0,3**	**0,7**	**0,7**	**1,0**	**0,5**	**0,7**	**1**	**0,9**	**1,2**	**0,7**	**0,9**	**0,8**	**0,7**	**0,8**	-1,8	**0,6**	-10	**0,0**

Воды районов вольфрамовых месторождений, за редким исключением, насыщены по отношению к кварцу (Рисунок 4.7 а, Таблица 4.3). Для кислых вод это иногда единственный минерал, с которым они равновесны. Так, термодинамические расчеты, выполненные в процессе исследования равновесия системы вода - горная порода для сильнокислых F-SO_4 Mg-Ca вод восточного карьера на Букукинском месторождении показало их насыщение относительно кварца и близкое к насыщенному состояние относительно сульфатов - гипса, ангидрита, англезита и целестина (Таблица 4.3 – проба Бк-03-9).

О возможности формирования гипергенного кварца в кислых условиях зоны гипергенеза колчеданных месторождений упоминается в литературных источниках (Перельман, 1989; Яхонтова и др., 2000). Приведенные результаты расчетов подтверждаются натурными исследованиями.

Так, химический (ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ) и рентгенофлуоресцентный (ИГ КНЦ УрО РАН, г. Сыктывкар) анализы свежевыпавших минеральных образований, обнаруженных неподалеку от устья штольни Антоновогорского месторождения, показали, что количество SiO_2 в их составе равно соответственно 68,90 и 93,19 % (Замана, Чечель и др., 2005). Расчет равновесий (HG32) для вод, отобранных в месте выпадения осадка, показал насыщение относительно группы минералов, в числе которых помимо кварца присутствуют каолинит, смектиты, сульфаты и флюорит (Таблица 4.3 – проба АГ-03-1). Кислая среда, благоприятная для миграции алюминия, осуществляемой в этих условиях в виде алюмофторидных комплексов, а также высокая скорость водного потока, вероятнее всего, препятствуют наступлению термодинамического равновесия с алюмосиликатами и другими минералами и ведут к образованию преимущественно кремнистого осадка (Замана, Чечель и др., 2005).

Характерными минералами зоны гипергенеза многих сульфидных месторождений являются сульфаты (Яхонтова и др., 2000). В зоне окисления месторождений Кукульбейского рудного узла вторичные сульфатные минералы встречаются редко, в небольших количествах и, как правило, в смеси с другими гипергенными минералами (Григорьев, 1957).

На представленных диаграммах (Рисунок 4.9 а) показано, что равновесие с гипсом достигается в редких случаях и свойственно водам только на Букукинском и Антоновогорском месторождениях. Это сильнокислые и кислые (pH – 2,7-3,8),сульфатные и фторидно-сульфатные кальциевые и магниево-кальциевые, пресные и солоноватые (> 0,9 г/л) воды с величиной Eh > 400 мВ и аномально высокими концентрациями металлов, дренирующие пески хвостов обогащения рудников Букука и Антонова Гора

Помимо гипса эти воды равновесны или близки к равновесию с другими сульфатами – мелантеритом, целестином, англезитом (Рисунок 4.9 б; Таблица 4.3 – пробы БК-03-7, БК-09-8, АГ-05-3, АГ-09-4). Равновесие относительно сульфата свинца – англезита достигается в водах, дренирующих пески обогатительной фабрики Букукинского месторождения и характеризующихся величиной минерализации более 0,8 г/л и значениями pH от 2,6 до 3,2.

Проведенные расчеты и графические построения подтверждаются натурными исследованиями. Рентгенофазовый анализ (ИЗК СО РАН, Иркутск, аналитик Ущаповская З.Ф.) двух образцов донных отложений (корочки и налеты серо-коричневого и бурого цвета на камнях и по песку в русле ручья Калениха) показал, что основная доля в составе первой пробы (Рисунок 4.10 а) принадлежит кварцу, гипсу и слюде, также в составе образца были отмечены слабые следы скородита $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$, флюорита, плагиоклаза, КПШ и фармаколита $CaH[AsO_4] \cdot 2H_2O$.

Слабокислые (pH 5,7), пресные (0,47 г/л) сульфатные кальциевые воды ручья чуть выше места отбора этого образца характеризуются насыщением относительно глинистых алюмосиликатов и кварца, а также близостью к достижению равновесия с сульфатными минералами – гипсом, ангидритом, англезитом, целестином, алунитом (Таблица 4.3 – проба БК-03-5).

В составе второй донной пробы (Рисунок 4.10 б) зафиксированы преимущественно кварц и триоктаэдрическая слюда, а также следы гипса, ангидрита, флюорита, селлаита (MgF_2), ярлита ($Na(Sr,Ca)_3Al_3F_{16}$), амфибола, глинистых фаз и плагиоклаза.

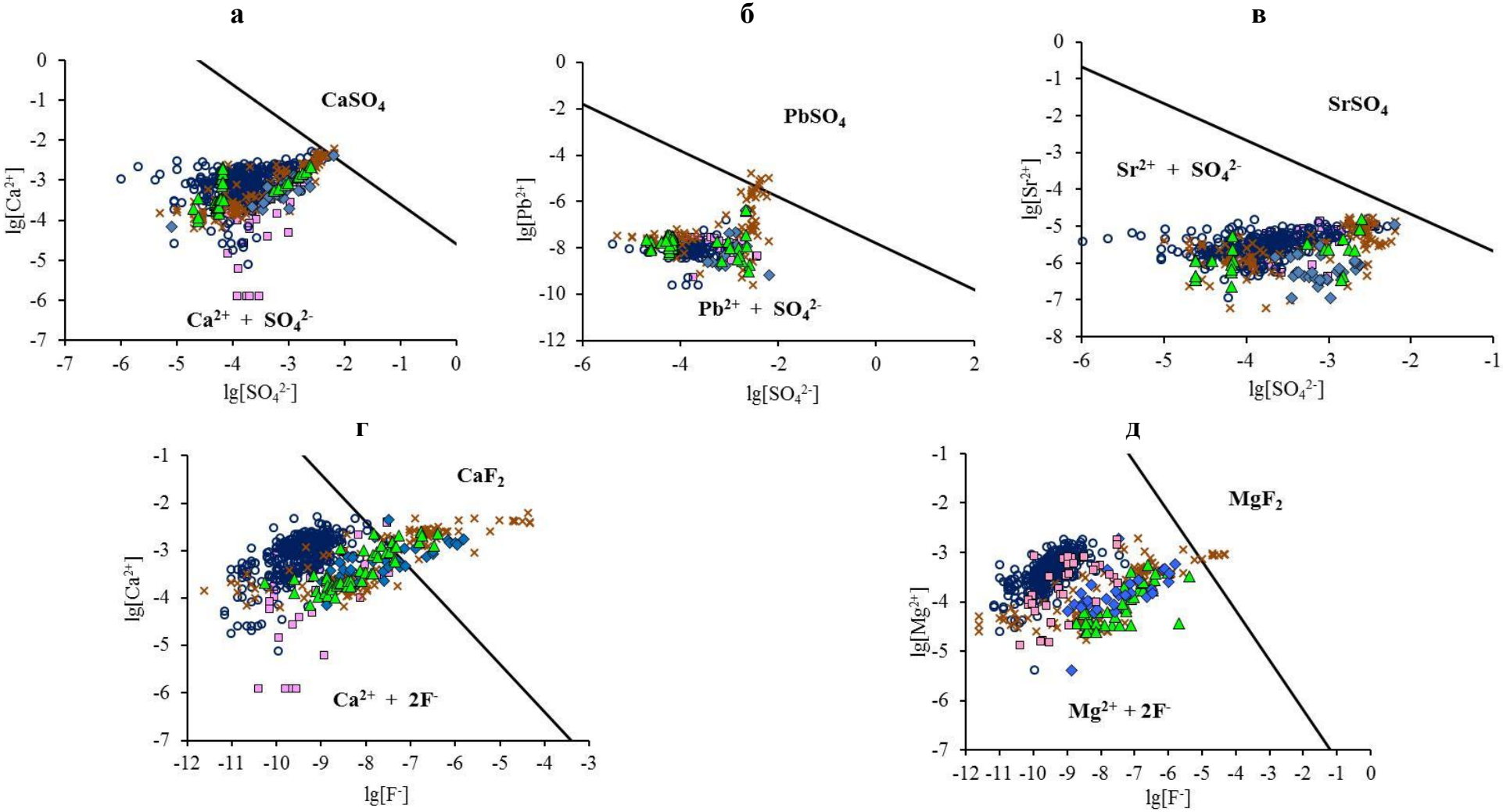


Рисунок 4.9 – Степень насыщения вод вольфрамовых месторождений относительно гипса (а), англезита (б), целестина (в), флюорита (г) и селлаита (д)

условные обозначения на рисунок 4.7

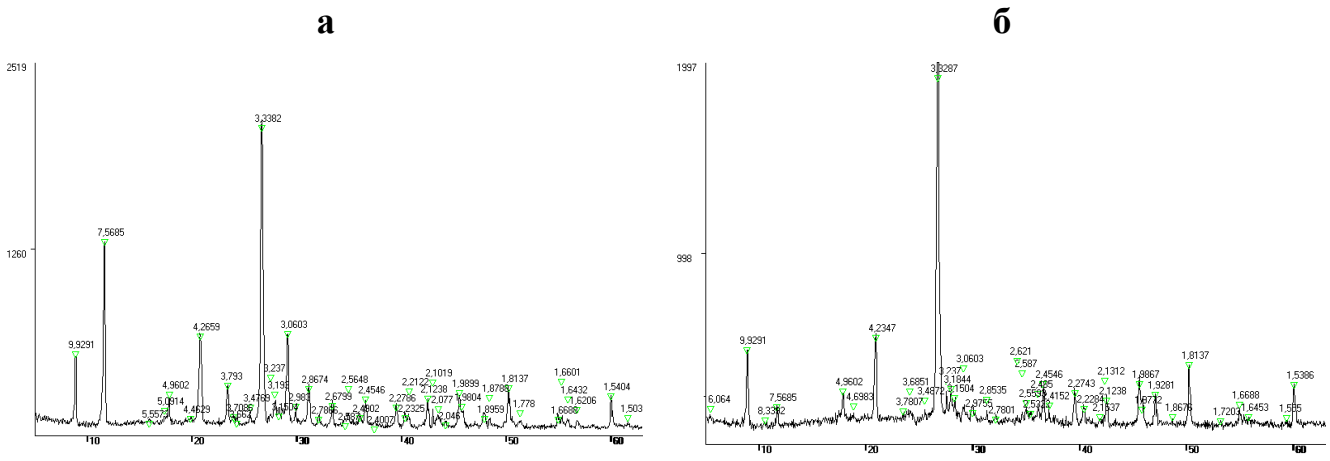


Рисунок 4.10 – Результаты рентгенофазового анализа образцов донных отложений Букукинского месторождения: а – проба БК-03-5а; б – проба БК-03-6а

Расчет равновесий для вод подруслового стока в месте отбора пробы донных отложений, характеризующихся SO_4 Mg-Ca составом, значениями pH и общей минерализации соответственно равными 2,9 и 0,9 г/л, показал их насыщение относительно кварца, алунита, англезита, флюорита, селлаита и близкое к равновесному состояние относительно глинистых и сульфатных (гипс, ангидрит, целестин) минеральных фаз (Таблица 4.3 - проба БК-03-6).

Особенностью вод районов изученных вольфрамовых месторождений является равновесие их с фторидами – флюоритом и селлаитом (Рисунок 4.9 г, д), что подтверждается находками этих минералов в составе гипергенных новообразований (Григорьев, 1957) (Рисунок 4.10 а, б). Прежде всего, это относится к кислым дренажным стокам месторождений Кукульбейского рудного узла – Букуки, Белухи, Антоновой горы (Таблица 4.2 – пробы БК-02-9, БК-05-14, Таблица 4.3 – пробы БК-03-6, 7, БК-05-15, АГ-03-1, АГ-09-4, БЛ-09-4,5,7). На Спокойнинском месторождении насыщение по флюориту отмечено в водах карьера (Таблица 4.3 – проба Сп-05-1), на Уронайском близки к насыщению относительно флюорита и селлаита воды малых бессточных водоемов в падях Цаган-Шолотой и Харгуйтуй (Таблица 4.3 – пробы УН-184, Ун-254).

Характерными минералами зоны окисления вольфрамитовых и шеелитовых месторождений являются различные вольфраматы и молибдаты, наибольшим распространением среди которых согласно (Яхонтова, Зверева, 2000) пользуются

повеллит, вульфенит, ферримолибдит, ферритунгстит, молибдошеелит, штольцит и некоторые другие. В базе данных программы HG32 из числа названных минералов присутствует молибдит, равновесие с которым, как показали расчеты, в водах месторождений не достигается. Приведенные ниже диаграммы свидетельствуют, преимущественно, о близком к насыщенному состоянию относительно кальциевых минералов – шеелита и повеллита, свойственному водам, формирующимся в пределах лесостепных ландшафтов и характеризующимся максимальными концентрациями вольфрама и молибдена (Рисунок 4.11 а, б).

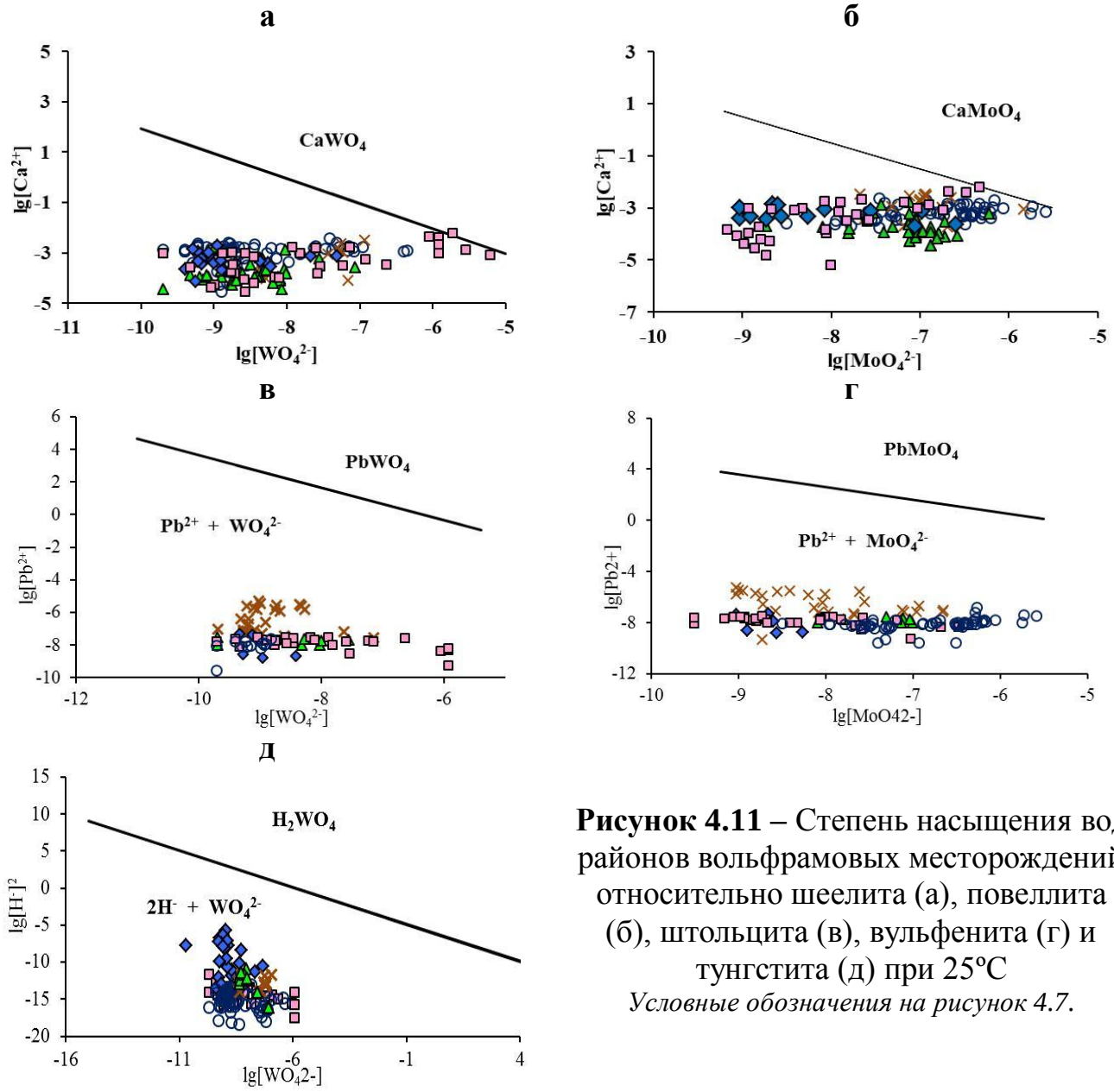


Рисунок 4.11 – Степень насыщения вод районов вольфрамовых месторождений относительно шеелита (а), повеллита (б), штольцита (в), вульфенита (г) и тунгстита (д) при 25ºС

Условные обозначения на рисунок 4.7.

Это указывает на высокую вероятность образования данных минералов в случае увеличения содержаний составляющих их компонентов, что и было нами зафиксировано для вод действующего карьера на Спокойнинском месторождении. В то же время воды далеки от насыщения по отношению к штольциту, тунгститу и вульфениту (Рисунок 4.11 в, г, д).

Согласно данным, приведенным в работах И.Ф. Григорьева и К.И. Плотникова (Плотников и др., 1959; Григорьев, 1957), в зоне гипергенеза месторождений Кукульбейского и Агинского рудных узлов вторичные минералы вольфрама и молибдена встречаются в ничтожно малых количествах и представлены тунгститом и повеллитом.

Отсутствие насыщения исследованных вод относительно тунгстита, образующегося в кислых средах, объясняется особенностями разложения вольфрамита, происходящего в результате совместного действия процессов окисления и сернокислотного разложения (Крайнов, 1965, 1973). Осаждающиеся при этом гидроксиды железа и трехокись вольфрама дают основу для формирования ферритунгстита. При сохранении кислой среды железо выщелачивается, тогда как тунгстит, вследствие его малой растворимости, остается на месте, что способствует концентрированию вольфрама в осадке и объясняет его низкие концентрации в кислых водах.

На основании исследований состава вторичного минерального комплекса, формируемого водами, в соответствии с классификацией, предложенной С.Л. Шварцевым (1989, 2005, 2007) нами выделено три геохимических типа вод, получивших наибольшее распространение в пределах зоны гипергенеза месторождений – алюминиево-кремнистый, кремнистый и кислый сульфатно-металлоносный фтористый (Таблица 4.4). Воды кремнистого геохимического типа разбиты на три подтипа – кремнистый кальциево-магниево-натриево-калиевый, кремнистый кальциево-марганцево-медно-свинцовый и кремнистый кальциево-фтористый.

Алюминиево-кремнистые воды ультрапресные, слабокислые и нейтральные, формируются в окислительной обстановке (Таблица 4.4) и находятся в

равновесии с каолинитом. Это воды, развитые в естественных условиях на флангах Букукинского, Белухинского и Антоновогорского месторождений, а также в приводораздельной части Уронайского хребта. Их химический состав варьирует в зависимости от района – SO_4-HCO_3, реже HCO_3-SO_4 Mg-Ca и Ca – в пределах месторождений Кукульбейского рудного узла, HCO_3 Mg-Ca и Na-Ca в пределах Агинского рудного района.

Таблица 4.4 – Диапазон изменений физико-химических параметров состава вод разных геохимических типов (мг/л)

Параметр	Геохимический тип				
	Алюминиево-кремнистый	Кремнистый			Кислый сульфатно-металлоносный фтористый
		Кремнистый Ca-Mg-Na-K	Кремнистый Ca-Mn-Cu-Pb	Кремнистый Ca-F	
pH	5,11-7,23	6,70-8,50	7,06-8,90	6,50-8,04	2,06-4,76
Eh, мВ	257-373	-87-279	13-219	189-332	550-574
HCO_3^-	0,61-67,1	13,4-578,3	54,9-587,0	3,05-278	1,20-74,4
SO_4^{2-}	0,50-60,0	4,30-384,8	0,5-352,0	55,0-499,0	334,0-1562
Cl^-	0,20-5,00	0,63-26,3	0,03-95,4	0,56-5,63	1,40-4,60
F^-	0,03-3,46	0,21-11,5	0,21-7,92	2,90-20,8	30,1-175,0
Ca^{2+}	2,50-18,7	41,9-153,0	17-164,5	65,0-171,6	107,2-339,3
Mg^{2+}	0,05-5,30	5,99-48,9	5,99-48,9	4,70-35,8	15,9-250,1
Na^+	0,20-18,5	5,67-25,1	3,36-103,0	2,80-41,5	3,98-55,2
K^+	0,05-3,20	0,74-19,6	0,40-14,2	0,40-8,40	0,89-10,0
Si	4,82-10,7	3,20-13,0	2,51-11,1	3,00-8,90	8,02-34,2
Al	0,043-0,40	0,021-10,1	0,049-0,50	0,06-10,3	4,79-108,4
∑ ионов	11,0-96,5	308,5-841,3	300,7-879,6	305,4-867,9	524,8-2375
Выборка	46	41	69	27	41

Воды *кремнистого геохимического типа* пресные и повышенной минерализации, нейтральные и щелочные, формирующиеся в окислительных, окислительно-восстановительных и восстановительных условиях (Таблица 4.4), находятся в равновесии с минералами групп монтмориллонитов и иллитов (*кремнистый Ca-Mg-Na-K подтип* – Букука, Белуха, Уронай, Спокойнинское месторождение), с минералами групп монтмориллонитов, иллитов и карбонатами – кальцитом, родохрозитом, малахитом, азуритом, церусситом (*кремнистый Ca-Mn-Cu-Pb подтип* – Белуха, Уронай, Спокойнинское месторождение), а также с минералами групп монтмориллонитов, иллитов и флюоритом *(кремнистый Ca-F подтип* - Букука, Белуха, Антонова Гора, Спокойнинское месторождение).

Воды *кислого сульфатно-металлоносного фтористого геохимического типа* – кислые и сильно кислые (Таблица 4.4), повышенной минерализации и солоноватые (до 2,38 г/л) с высоким содержанием сульфатов и металлов, формирующиеся в окислительной обстановке в пределах антропогенных горнопромышленных комплексов Букукинского, Белухинского и Антоновогорского месторождений, Они характеризуются равновесием с сульфатами – мелантеритом, англезитом, гипсом, а также фторидами – флюоритом и селлаитом. Их ионный состав SO_4 и F-SO_4 Mg-Ca и Ca.

Выделенные геохимические типы вод отличаются по минерализации, концентрациям ведущих элементов, величине pH и Eh, ионному составу (Таблица 4.4, Рисунок 4.12). Присутствие в составе рудной минерализации месторождений сульфидов вне зависимости от нарушенности территорий способствует формированию вод с повышенным содержанием ионов SO_4^{2-}.

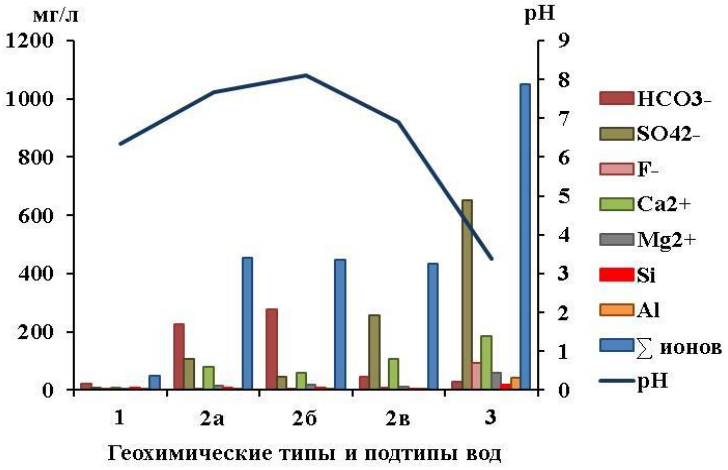


Рисунок 4.12 – Распределение средних значений параметров состава вод в зависимости от геохимического типа:
1 - алюминиево-кремнистый;
2 - кремнистый: 2а – кремнистый Ca-Mg-Na-K; 2б – кремнистый Ca-Mn-Cu-Pb; 2в – кремнистый Ca-F;
3 - кислый сульфатно-металлоносный фтористый

Алюминиево-кремнистым водам 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 4.4, Таблица 4.3).

Дальнейший рост минерализации и щелочности растворов ведет к насыщению их по карбонатам и фторидам (Рисунок 4.8, 4.9 г, д, Таблица 4.3) и

формированию вод кремнистого Ca-Mn-Cu-Pb и кремнистого Ca-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-F, в пределах месторождений Агинского рудного района – кремнистого Ca-Mg-Na-K и Ca-Mn-Cu-Pb подтипов.

Увеличение концентраций ионов SO_4^{2-}, фтора, основных катионов и металлов в техногенно-трансформированных водах месторождений Кукульбея продолжается до достижения ими равновесия с сульфатами и фторидами (Рисунок 4.9 а, б, в, Таблица 4.3) и формирования вод кислого сульфатно-металлоносного фтористого геохимического типа. Эти воды отличаются от вод первых двух типов высокой кислотностью, максимальными значениями минерализации, концентраций сульфатов, фтора, основных катионов и микроэлементов (Рисунок 4.12, Таблица 4.4).

4.3. Основные процессы и факторы формирования химического состава вод месторождений

Все многообразие факторов, определяющих изменения характеристик природных вод, принято делить на две группы: а) внутренние факторы, обусловленные проявлением свойств атомов, молекул и ионов, и б) внешние факторы, в числе главнейших из которых выделяют зональные (ландшафтно-климатические) и региональные (геолого-структурные) факторы (Посохов, 1975; Шварцев, 1998; Питьева, 1988 и др.). Большое значение приобретает также антропогенный фактор, одним из проявлений которого является техногенная трансформация вод в горнодобывающих регионах.

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» методом главных компонент. В качестве исходной информации использовались концентрации ионов HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, F^-, Ca^{2+}, Mg^{2+},

Na^+, K^+, Al, Sr, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Co, Mo, W, значения минерализации, Eh и pH вод. При выборе числа факторов был использован «критерий каменистой осыпи», для интерпретации применялось варимаксное вращение факторов (Чечель, 2012, 2016). Полученные в итоге матрицы главных факторов для каждого из исследуемых объектов приведены в таблице 4.5.

Результаты расчетов выражаются в наборах факторных нагрузок, являющихся коэффициентами корреляции между физико-химическими параметрами вод и выявленными факторами, при этом, чем теснее связь, тем выше значение факторной нагрузки. Собственные значения являются количественным выражением факторов и, соответственно, чем они выше, тем выше степень влияния данного фактора на формирование состава вод. Значимыми считаются факторные нагрузки более 0,70 (Таблица 4.5 выделены полужирным шрифтом).

В случае если переменные, объединенные в один фактор, поддаются интерпретации, то это свидетельствует об их связи с общим источником поступления в воды или неким объединяющим их процессом. Для лучшей интерпретации полученных факторов расчет проводился для всей совокупности данных на протяжении всего периода исследований, а также по Букукинскому месторождению отдельно для вод дренажного стока. Наиболее высокие собственные значения и соответственно доли дисперсий факторов присущи первым факторам (Таблица 4.5), которые можно идентифицировать как отвечающие за химический тип рассматриваемых вод.

Значимые связи *с первым фактором* формирования вод, дренирующих Уронайский рудный узел присущи минерализации и ионам HCO_3^-, F^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, поступающим в воды из пород, слагающих водосбор, и зависящим от зональных ландшафтных характеристик. *Второй фактор,* представленный Zn и Ni, являющихся, согласно (Колотов, 1992), обычными элементами гидрогеохимических полей большинства типов скарновых месторождений, можно интерпретировать как фактор, контролирующий поступление в воды компонентов, источниками которых служит скарновое оруденение.

Таблица 4.5 – Матрицы главных факторов формирования вод вольфрамовых месторождений

Параметры	Месторождения													
	Уронайский рудный узел		Спокойнинское			Букукинское				Антоново-горское		Белухинское		
						общая выборка		дренажный сток						
	F1	F2	F1	F2	F3	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F3
pH	0,03	0,00	0,30	0,09	0,53	-0,47	-0,58	**-0,77**	0,00	-0,5	-0,01	-0,29	**0,72**	0,28
Eh	–	–	0,31	**0,74**	-0,36	0,42	0,14	0,35	0,01	0,4	0,46	0,19	-0,27	0,26
HCO_3^-	**0,87**	-0,14	0,19	-0,4	**0,72**	0,07	0,21	0,18	0,26	-0,26	-0,03	0,01	**0,92**	-0,08
SO_4^{2-}	0,53	0,25	**0,90**	0,17	-0,26	**0,92**	0,30	**0,70**	0,65	**0,91**	-0,23	-0,36	-0,53	0,32
Cl^-	0,29	0,30	0,14	-0,16	0,44	0,24	0,03	0,06	0,48	0,22	-0,13	**0,95**	0,12	-0,23
F-	**0,72**	0,15	**0,77**	0,05	-0,08	**0,72**	0,60	**0,90**	0,12	**0,89**	-0,38	**0,89**	-0,30	0,13
Ca^{2+}	**0,85**	0,11	**0,92**	0,12	-0,10	**0,81**	0,39	0,59	**0,72**	**0,94**	-0,12	**0,76**	0,11	-0,3
Mg^{2+}	**0,90**	-0,06	**0,91**	-0,01	-0,30	**0,92**	0,06	**0,70**	0,57	**0,93**	-0,25	**0,94**	0,06	-0,03
Na^{2+}	0,63	0,18	0,49	-0,16	**0,76**	**0,71**	0,21	0,47	0,61	0,16	0,11	-0,08	-0,16	**0,88**
K^+	0,32	0,43	0,64	-0,41	0,06	0,50	0,36	0,50	0,41	0,22	0,13	0,03	0,37	0,66
∑ионов	**0,97**	0,01	**0,89**	-0,08	0,20	**0,91**	0,28	**0,70**	0,66	**0,92**	-0,21	0,28	-0,07	0,13
Al	–	–	-0,09	**0,85**	0,27	0,67	0,60	**0,94**	0,00	0,47	0,62	0,02	0,02	0,07
Sr	**0,76**	0,15	**0,76**	-0,33	0,18	0,68	-0,06	0,04	**0,81**	**0,75**	-0,56	-0,01	0,21	0,10
Fe	-0,06	0,35	0,01	-0,01	0,39	0,36	0,34	0,49	-0,08	**0,84**	-0,35	-0,22	0,47	0,52
Mn	-0,04	0,14	**0,70**	-0,2	0,01	0,47	**0,80**	**0,89**	0,22	**0,95**	0,17	**0,89**	-0,15	-0,26
Cu	0,03	0,37	0,31	-0,5	-0,06	0,01	**0,94**	**0,94**	0,03	0,42	**0,82**	0,9	-0,2	0,04
Zn	0,05	**0,73**	**0,70**	-0,15	-0,56	0,55	**0,77**	**0,90**	0,23	**0,89**	0,33	**0,98**	-0,05	0,01
Pb	0,09	0,32	-0,10	**-0,77**	-0,17	-0,07	**0,78**	**0,72**	-0,01	-0,18	-0,36	0,49	-0,27	0,06
Cd	–	–	0,28	**0,85**	0,03	0,50	**0,70**	**0,86**	0,11	0,27	**0,82**	0,43	0,33	-0,68
Ni	-0,02	**0,70**	0,58	0,44	0,35	0,14	**0,90**	0,17	0,40	**0,82**	0,18	**0,78**	0,17	0,08
Co	0,07	0,08	0,37	0,65	0,39	0,27	**0,80**	**0,71**	0,01	0,43	**0,78**	0,04	-0,08	0,03
Mo	0,16	0,54	**0,89**	0,16	-0,33	0,01	-0,05	-0,07	0,18	-0,18	-0,23	0,06	**0,72**	0,46
W	-0,06	-0,03	0,52	-0,27	0,01	0,10	-0,08	-0,04	0,18	-0,12	-0,24	-0,03	0,17	**0,86**
Собственное значение фактора	5,54	2,31	8,15	4,75	2,93	11,8	3,21	10,5	4,69	10,2	3,92	7,14	3,48	3,42
Доля дисперсии фактора, %	22,0	9,25	31,4	18,3	11,3	43,5	11,9	33,0	15,0	37,6	14,5	31,1	15,1	14,9

Для вод Спокойнинского месторождения выделено три главных фактора (Таблица 4.5). *Первый фактор* объединяет параметры, определяющие состав вод, подверженных техногенной трансформации, свидетельством чему служат высокие факторные нагрузки ионов сульфата, фтора и металлов – Mo, Zn, Mn. Источниками кальция, магния и стронция служат вмещающие оруденение гранитоиды.

Набор параметров, характеризующихся значимыми корреляционными связями со *вторым фактором*, представлен Al, Pb, Cd и Eh, что позволяют интерпретировать его как фактор окислительно-восстановительных условий среды миграции. Отрицательный знак факторной нагрузки свинца указывает на его низкие концентрации в окислительных условиях. *Третий фактор* отражает формирование вод в естественных условиях лесостепной зоны и интерпретирован нами как зональный фактор.

Для вод Букукинского месторождения расчет проводили по двум выборкам (Таблица 4.5). В общей выборке существенную часть составляют данные анализов вод, формирующихся в естественных условиях на флангах месторождения. Как следствие в *первый фактор*, определяющий химический тип вод, не вошли тяжелые металлы, рост концентраций которых фиксируется в дренажных стоках месторождения. В тоже время, присутствие сульфат-иона в группе компонентов, имеющих значимые факторные нагрузки, может быть как свидетельством влияния сопутствующей сульфидной минерализации, так и техногенной составляющей. *Второй фактор* представлен тяжелыми металлами – активными мигрантами кислотного дренажного стока, что позволяет однозначно интерпретировать его как техногенный фактор.

Переменные, имеющие значимые связи с *первым фактором* выборки «дренажный сток», представлены параметрами, определяющими химический тип техногенно-трансформированных вод. В их число входят сульфат-ион, фтор, магний, минерализация, металлы. Отрицательной значение pH указывает на то, что эта переменная взаимодействует с другими противоположным образом, то есть низким значениям pH соответствуют высокие значения других параметров и

наоборот. Объединение во втором факторе этой выборки кальция и его геохимического аналога стронция, часто входящего в кристаллические решетки кальциевых минералов магматических пород, характеризует поступление этих ионов в воды в результате выщелачивания Ca-содержащих минералов и указывает на их общий источник.

Подавляющее большинство проанализированных водных проб на Антоновогорском месторождении отбиралось в пределах техногенно нарушенной части пади сухая Антия, как следствие оба из полученных в результате проведенных расчетов фактора интерпретированы нами как техногенные. В *первом факторе* в составе переменных с высокими нагрузками присутствуют минерализация, ионы сульфатов, фтора и металлов. Выделение меди, кадмия и кобальта во *второй фактор* связано, вероятно, с различиями в миграции и накопления этих компонентов в водах.

На формирование вод в районе Белухинского месторождения, согласно расчетам, влияют три фактора, *первый* из которых идентифицирован нами как техногенный. В числе переменных со значимыми нагрузками в этом факторе параметры, определяющие химический тип вод. Отсутствие значимых корреляций ионов HCO_3^- и SO_4^{2-} с фактором объясняется нейтрализующим влиянием карбонатных минералов рудных жил. Присутствие в этой ассоциации хлора может быть связано с процессом грейзенизации, проходивших под действием газов и растворов, обогащенных летучими компонентами, в том числе F и Cl.

Второй и третий факторы идентифицированы нами как контролирующие условия миграции анионогенных компонентов. Выделение молибдена в отдельный от вольфрама фактор, несмотря на близость их химических свойств можно объяснить как неравномерностью его распределения в рудах, так и большей по сравнению с вольфрамом миграционной активностью (Гайворонский, 1985; Голева, 1977). Помимо молибдена в состав переменных во *втором факторе* входят pH и ион HCO_3^-. Одинаковые знаки факторных нагрузок всех трех параметров указывают на однонаправленность процесса. *Третий фактор*

объединяет вольфрам и натрий, что, в данном случае, отражает способность вольфрама к концентрированию в слабощелочных и щелочных с повышенными содержаниями натрия водах (Крайнов,1973).

Таким образом, анализ выявленных факторов 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 4.13). 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, обусловливающего высокий уровень загрязнения вод.

Рисунок 4.13 – Факторы формирования геохимических типов вод вольфрамовых месторождений

Широкое развитие алюмосиликатных пород в пределах рудных полей вольфрамовых месторождений определяет поступление компонентов в водную среду в результате взаимодействия в системе вода – алюмосиликатная порода, осуществляемого по механизму гидролиза, общая реакция которого была предложена У.Д. Келлером (Келлер, 1963):

$$MeAlSiO_n + H_2O = Me^{n+} + OH^- + [Si(OH)_{0-4}]_n + [Al^o(OH)_6]_n^{3-}$$

$$\text{или } Al(OH)_3 + (Me, H)\ Al^oSiAl^tO_n,$$

где Me – катионы металлов, n – неопределенные атомные отношения, o и t – соответственно октаэдрические и тетраэдрические координации.

Наличие сульфидной минерализации в составе рудных тел, а также их локализация в приповерхностной части земной коры в контакте с кислородом и поверхностными водами, способствует активизации процессов окисления сульфидных минералов с образованием хорошо растворимых сульфатов (Смирнов, 1955; Крайнов, 2004) по реакциям:

$$2MoS_2 + 9O_2 + 6H_2O = 2H_2MoO_4 + 8H^+ + 4SO_4^{2-};$$

$$ZnS + 2O_2 = Zn^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$CuFeS_2 + 4O_2 = Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2SO_4^{2--} \qquad \text{и т.д.}$$

Окисление сульфидов и последующий гидролиз сульфатов способствуют росту кислотности вод и, как следствие, увеличению Eh, что в еще большей степени усиливает их окислительную способность. Продукты этих реакций, в свою очередь, оказывают окисляющее и растворяющее воздействие на вмещающие горные породы и сульфиды руд, служащие источниками катионов вод. В этих условиях основными процессами разрушения минералов являются окисление и сернокислотное разложение по реакциям:

$$2NaAlSi_3O_8 + 4H_2SO_4 = 2Na^+ + 2Al^{3+} + 6SiO_2 + 4H_2O + 4SO_4^{2-};$$

$$CaAi_2Si_2O_8 + 4H_2SO_4 = Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 2H_4SiO_4 + 4SO_4^{2-};$$

$$FeWO_4 + H_2SO_4 = Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 2H^+ + WO_4^{2-};$$

$$CaWO_4 + H_2SO_4 = Ca + SO_4^{2} + 2H^+ + WO_4^{2-};$$

$$CaF_2 + H_2SO_4 = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + H^+ + F^- \qquad \text{и т.д.}$$

В результате в воды дополнительно поступают компоненты руд и вмещающих пород Al, Fe, Mn, F, Cu, Zn, Pb, Cd, W, Mo, As, U, РЗЭ и другие. Величина pH вод определяется как соотношение между количеством сульфидных минералов (особенно пирита) и их способностью окисляясь производить катион водорода, а также количеством карбонатных минералов способных этот катион связывать, нейтрализуя, тем самым, кислые воды:

$$FeS_2 + 3.5O_2 + H_2O = Fe^{2+} + 2H^+ + 2SO_4^{2};$$

$$2H^+ + CaCO_3 = Ca^{2+} + H_2O + CO_2.$$

При вмещающих алюмосиликатных породах кислотность вод зависит от соотношения кислотообразующего и нейтрализующего потенциалов руд, что мы наблюдаем на примере вод месторождений Антонова Гора, Белуха, Букука и Спокойнинское (Рисунок 4.13). Вместе с тем, локализация рудных образований Уронайского рудного узла в карбонатных породах (известняки, известковые брекчии), способствует почти полной нейтрализации кислотности вод и преимущественной миграции анионогенных компонентов W, Mo и др. Основными процессами обогащения вод химическими элементами в этом случае являются гидролиз, углекислотное выщелачивание и растворение.

Нарушение геологического пространства в результате отработки вольфрамовых месторождений способствует существенному усилению водообмена, процессов окисления и сернокислотного разложения и формированию техногенно-трансформированных вод (глава 3).

Рассмотренные процессы определяют поступление химических элементов в водную среду, которое происходит постоянно, вследствие существующей неравновесности воды с вмещающими горными породами, вплоть до наступления равновесия с определенными минералами и выводу части компонентов из раствора в осадок (раздел 4.2). Оставшиеся в растворе химические элементы продолжают накапливаться до тех пор, пока вновь не возникнут условия для

формирования новой вторичной минеральной фазы и соответствующего ей геохимического типа вод.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сформулировать **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 типа. В условиях замедленного водообмена и более сухого климата лесостепной ландшафтной зоны независимо от степени нарушенности геологической среды преимущественным распространением пользуются воды кремнистого геохимического типа.*

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Промышленная эксплуатация вольфрамовых месторождений послужила причиной значительной трансформации химического состава вод, формирующихся в их пределах. В районах Белухинского, Букукинского и Антоновогорского месторождений развиты преимущественно слабокислые и кислые сульфатные кальциевые высокоминерализованные воды с повышенными содержаниями тяжелых металлов. Для зоны гипергенеза Спокойнинского месторождения, характерно распространение вод сульфатно-гидрокарбонатного и гидрокарбонатного магниево-кальциевого состава, со слабощелочной и щелочной реакцией и высокими содержаниями вольфрама, молибдена, урана и мышьяка.

Формирование вод в ненарушенных отработкой условиях Уронайского рудного узла подчиняется естественной поясной зональности распределения, свойственной водам в пределах алюмосиликатных пород и определяется ландшафтно-климатической приуроченностью и составом водовмещающих образований. Преимущественным распространением пользуются пресные околонейтральные и слабощелочные гидрокарбонатные магниево-кальциевые воды с повышенными концентрациями молибдена, вольфрама, цинка, меди и свинца.

Проведенные исследования позволили выделить группы элементов, в наибольшей степени накапливающихся в формирующихся водах: Cd, Cu, Zn, Co, Be, Al, U, Th, Cs – в кислых и слабокислых водах Букукинского, Белухинского и Антоновогорского месторождений; W, U, As, Mn, Mo, Rb, Cs – в слабощелочных и щелочных водах Спокойнинского и Уронайского месторождений.

По соотношению Eh-pH показателей в районах вольфрамовых месторождений выделено три типа гидрогеохимических систем – кислые и слабокислые воды с высокими значениями Eh; слабокислые и нейтральные воды с

повышенными значениями Eh; нейтральные и щелочные воды с низкими значениями Eh.

Сложившиеся в пределах гидрогеохимических полей вольфрамовых месторождений условия, определили наиболее вероятные неорганические формы миграции компонентов – простые катионные, фторидные, сульфатные, гидроксильные, гидрокарбонатные и карбонатные. Значительную роль в формировании ионных комплексов, наряду с величиной pH, играют содержания в водах лигандов.

Изучение равновесия вод с основными породообразующими и рудными минералами показало их неравновесное состояние относительно первичных алюмосиликатных пород (анальцим, альбит, анортит и др.) и насыщенное состояние относительно вторичных минералов (глины, карбонаты, сульфаты, фториды), что является свидетельством равновесно-неравновесного характера взаимодействия, протекающего в системе «вода - горная порода».

В соответствии с составом образующихся вторичных минеральных фаз выделено три геохимических типа вод, получивших наибольшее распространение в пределах гидрогеохимических полей вольфрамовых месторождений – алюминиево-кремнистый, кремнистый и кислый сульфатно-металлоносный фтористый.

Основными процессами, переводящими компоненты из горных пород в раствор, в естественных природных условиях, являются растворение по механизму гидролиза и углекислотное выщелачивание; в районах с развитием антропогенных горнопромышленных комплексов на первое место выходят окисление и сернокислотное разложение.

Формирование химического состава вод зоны гипергенеза в районах месторождений 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.

Концентрации токсичных компонентов в техногенных потоках рассеяния месторождений остаются на аномально высоком уровне, несмотря на продолжительный период, после прекращения их промышленной эксплуатации. Об этом свидетельствует сравнение содержаний компонентов в водах с их фоновыми и предельно допустимыми концентрациями.

Распространение в исследованных районах 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, а именно, создание искусственных геохимических барьеров, в качестве материалов, для возведения которых могут быть использованы разнообразные грунты, почвы, горные породы, а также техногенные отходы и смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Опубликованная литература

1. Айриянц, А.А. Хранилище сульфидсодержащих отходов обогащения как источник тяжелых металлов (Zn, Pb, Cu, Cd) в окружающей среде / А.А. Айриянц, С.Б. Бортникова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – № 8. – С.315–326.

2. Алексеенко, В.А. Геохимические барьеры: учебное пособие / В.А. Алексеенко. – М.: Логос, 2003. – 144 с.

3. Алексеенко, В.А. Миграция и концентрация химических элементов в биосфере / В.А. Алексеенко, Л.П. Алексеенко. – 2-е изд-е. – Краснодар: Изд-во КГТУ, 1997. – 120 с.

4. Банщиков, В.А. Атомно-абсорбционное определение тяжелых металлов в природных водах с их предварительным концентрированием соосаждением с висмутом в виде диэтилдитиокарбаматов / В.А. Банщиков, Р.М. Сусленкова, Л.А. Кондратенко // Геохимия техногенеза. – Иркутск: СибГЕОХИ, 1985. – Т. 2. – С. 114–117.

5. Барабанов, В.Ф. Геохимия. Учебное пособие / В.Ф. Барабанов. – Л.: Недра, 1985. – 423 с.

6. Беус, А.А. Геохимические методы поисков и разведки месторождений твердых полезных ископаемых / А.А. Беус, С.В. Григорян – М.: Недра, 1975. – 280с.

7. Богданова, Л.Л. Атмосферные осадки Забайкалья и их влияние на формирование химического состава подземных вод / Л.Л. Богданова // Формирование химического состава природных вод Приамурья и Забайкалья. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1978. – С. 3–13.

8. Борисенко, И.М. Минеральные воды Бурятской АССР / И.М. Борисенко, Л.В. Замана – Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1978. – 162 с.

9. Боровиков, В.П. STATISTICA Статистический анализ и обработка данных в среде Windows / В. П. Боровиков, И. П. Боровиков – М.: ИИД «Филинъ», 1997. – 608 с.

10. Боровицкий, В.П. Опыт применения гидрогеохимических методов поисков рудных месторождений в условиях островной мерзлоты Бурятской АССР / В.П. Боровицкий // Тр. межвед. совещания по гидрогеохим. методу поисков рудн. м-ний. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1962. – С.137–141.

11. Бугельский, Ю.Ю. Миграция рудных компонентов в грунтовых водах полиметаллических месторождений, расположенных в различных климатических условиях / Ю.Ю. Бугельский // Тр. межвед. совещания по гидрогеохим. методу поисков рудн. м-ний. – Томск, 1962. – С.47–51.

12. Букаты, М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач / М.Б. Букаты // Известия ТПУ. – 2002. – Т. 305, вып. 8. – С. 348–365.

13. Вах, Е.А. Содержания редкоземельных элементов в водах зоны гипергенеза сульфидных руд Березитового месторождения (Верхнее Приамурье) / Е.А. Вах, А.С. Вах, Н.А. Харитонова // Тихоокеанская геология. – 2013. – Т. 32, № 1. – С. 105–115.

14. Вольфсон, Ф.И. Главнейшие типы рудных месторождений / Ф.И. Вольфсон, А.В. Дружинин. – М.: Недра, 1975. – 392 с.

15. Втюрина, Е.А. Геокриологические явления и создаваемые ими формы рельефа в Юго-Восточном Забайкалье / Е.А. Втюрина // Тр. ин-та мерзлотоведения им. В.А. Обручева. – 1962. – Т. 18. – С. 10–18.

16. Гавришин, А.И. Закономерности формирования химического состава шахтных вод и их влияние на геоэкологическую ситуацию (ш. Комиссаровская, Восточный Донбасс) / А.И. Гавришин // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2015. – № 6. – С. 505–513.

17. Гаррелс, Р. М. Растворы, минералы, равновесия / Р.М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст. – М.: Мир, 1968. – 142 с.

18. Гаськова, О.Л. К вопросу о количественном определении нейтрализующего потенциала вмещающих пород / О.Л. Гаськова, С.Б. Бортникова // Геохимия. – 2007. – №4. – С. 461–464.

19. Геологическое строение Читинской области. Объяснительная записка к геологической карте масштаба 1:500 000. – Чита: Изд-во Читагеолкома, 1997. – 239с.

20. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода: в 5 томах. Т. 1: Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие и моделирование/ В.А. Алексеев [и др.]; отв. реактор тома С.Л. Шварцев; ОИГГМ СО РАН [и др.]. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2005. – 244 с.

21. Геохимия окружающей среды / Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

22. Гидрогеология СССР, том XXI, Читинская область. / Н.С. Богомолов, Л.М. Орлова и др. – М.: Недра. 1969. – 444 с.

23. Гидрогеохимические методы поисков рудных месторождений. – Новосибирск: Наука, 1982. – 200 с.

24. Голева, Г.А. Гидрогеохимия рудных элементов / Г.А. Голева. – М.: Недра, 1977. – 216 с.

25. Горжевский, Д.И. Геология и закономерности размещения эндогенных месторождений Забайкалья /Д.И. Горжевский, Н.А. Фогельман, Е.А. Алекторова и др. – М.: Недра, 1970. – 232 с.

26. Гребенников, А.М. Спокойнинское вольфрамовое месторождение / А.М. Гребенников // Месторождения Забайкалья. Под ред. акад. Н.П. Лаверова (в 2-х книгах). – М.: Геоинформмарк, 1995. – Т. I. – Кн. I. – С.106–116.

27. Гусев, Н.Н. Очистка шахтных вод до питьевого качества на ликвидированных шахтах / Н.Н.Гусев, Ю.В.Каплунов, А.Н. Подсевалов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2010. – № 2. – С. 308–313.

28. Гусева, Н.В. Распространенность редкоземельных элементов в природных водах междуречья Юньяхи и Ензорьяхи (Восточный склон Полярного

Урала) / Н.В. Гусева, Ю.Г. Копылова, С.К. Леушина // Вода: химия и экология. – 2012. – № 12 (54). – С. 121–129.

29. Дабаева, В.В. Экспериментальное исследование взаимодействия кислых поровых вод Джидинского хвостохранилища с известняком / В.В. Дабаева, А.М. Плюснин / В.В. Дабаева, А.М. Плюснин // Вестник ВГУ. – 2017. – №4. – С. 65–75.

30. Дорошкевич, С.Г. Фитотоксичность лежалых отходов обогащения сульфидно-вольфрамовых руд Джидинского месторождения (Западное Забайкалье) / С.Г. Дорошкевич, И.В. Бардамова // Геоэкология, Инженерная геология, Гидрогеология, Геокриология. – 2016. – № 3. - С. 241–251.

31. Дружинин, А.В. Структурные условия локализации вольфрамового и молибденового оруденения в Восточном Забайкалье / А.В. Дружинин // Изв. АН СССР, серия геол. – 1968. – С.44–60.

32. Еремин, О.В. Распределение лантаноидов и иттрия в породах и карьерных водах Шерловогорского оловополиметаллического месторождения (Восточное Забайкалье) / О.В. Еремин, Б.Н. Абрамов // Вода: химия и экология. – 2016. – № 1 – С. 18–23.

33. Еремин, О.В. Прогноз геоэкологических последствий разработки месторождения вольфрама Бом-Горхон (Забайкалье) / О.В. Еремин, Е.С. Эпова, Г.А. Юргенсон, О.К. Смирнова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22. – № 2. – С. 125–131.

34. Загузин, В.П. Концентрации вольфрама и молибдена в минеральных водах и травертинах Забайкалья / В.П. Загузин, Т.А. Загузина, Ю.Ф. Погребняк // Геохимия, 1980. – № 2. – С.297–301.

35. Загузин, В.П. Химико-спектральное определение вольфрама, молибдена и олова в природных водах / В.П. Загузин, В.И. Ксензова, Ю.Ф. Погребняк // Журн. аналит. химии, 1980. – № 6. – С. 1143–1147.

36. Загузин, В.П. Сорбционный барьер для вольфрама в водном потоке рассеяния месторождения / В.П. Загузин, Ю.Ф. Погребняк // Геохимия. – 1981. – № 5. – С.795–797.

37. Замана, Л.В. Гидрогеохимические аномалии фтора в Забайкалье / Л.В. Замана // Геохимия. – 1992. – № 2. – С. 228–237.

38. 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.

39. Замана, Л.В. Гидрогенная минеральная ассоциация дренажных вод вольфрамового месторождения Антонова Гора (Восточное Забайкалье) / Л.В. Замана, Л.П. Чечель, Г.А. Юргенсон, Е.Н. Котова // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии [Текст]: материалы совещания (Сыктывкар, 22-24 июня 2005 г.) – Сыктывкар: Геопринт, 2005. – С. 242–244.

40. Замана, Л.В. Гидрогеохимические индикаторы некоторых типов рудных месторождений в ландшафтно-геохимических условиях Восточного Забайкалья / Л.В. Замана, Л.П. Чечель // Проблемы геологической и минерагенической корреляции в сопредельных территориях России, Китая и Монголии: Труды VI междунар. Симпоз. и Чтений памяти акад. С.С. Смирнова, Чита, 11-15 октября 2005 г. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2005. – С.138–140.

41. Замана, Л.В. Загрязнение природных вод тяжелыми металлами в районах разработки вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья / Л.В. Замана, Л.П. Чечель // Сергеевские чтения. Инженерно-геологические и геоэкологические проблемы утилизации и захоронения отходов. Выпуск 7. Материалы годичной сессии Научного Совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии (23 марта 2005 г.). – М.: ГЕОС, 2005. – С.119–123.

42. Замана, Л.В. Оценка перспектив рудоносности Уронайского рудного узла по гидрогеохимическим данным / Л.В. Замана, Л.П. Чечель, С.В. Борзенко, Н.М. Гладкая, А.Н. Простомолотова, Т.Г. Смирнова // Природные ресурсы Забайкалья. – Новосибирск, 1991. – С. 70–79.

43. Замана, Л.В. Результаты гидрогеохимического опробования вольфрамовых месторождений Кукульбейского рудного района в связи с прогнозом оруденения / Л.В. Замана, Л.П. Чечель, Ю.В. Лесников // Повышение

эффективности геохимических методов поисков в таежных районах (VIII сессия Сибирского отделения СГПМ). Тезисы докладов. – Иркутск, 1986, – С. 142–144.

44. Замана, Л.В. Рудные элементы в гидрогеохимических ореолах некоторых типов месторождений Забайкалья / Л. В. Замана, Л.П.Чечель, М.Т. Усманов // 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.

45. 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.

46. Замана, Л.В. Техногенные гидрогеохимические аномалии горнорудных районов Забайкалья / Л.В. Замана, Н.М. Гладкая, Ю.В. Лесников, Л.П. Чечель // I Всесоюзное совещание «Геохимия техногенеза». – Иркутск, 1985. – Т. 2. – С. 143–146.

47. Замана, Л.В. Фторидные воды Забайкалья / Л.В. Замана // ДАН СССР. – 1990. – Т. 315. – № 5. – С. 1230–1234.

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

49. Зеликман, А.Н., Никитина, Л.С. Вольфрам / А.Н. Зеликман, Л.С. Никитина. – М.: Металлургия, 1978. – 273 с.

50. Зорин, Ю.А. Новейшая структура и изостазия Байкальской рифтовой зоны и сопредельных территорий / Ю. А. Зорин. – Новосибирск: Наука, 1971. – 168с.

51. Иванов, А.В. Закономерности распространения гидрохимических типов атмосферных осадков Забайкалья / А.В. Иванов // Формирование химического состава природных вод Приамурья и Забайкалья. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1978. – С. 14–27.

52. Иванова, Г.Ф. Геохимические условия образования вольфрамитовых месторождений / Г.Ф. Иванова. – М.: Наука, 1972. – 149 с.

53. Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений. – М.: Недра, 1983. – 191 с.

54. Келлер, У.Д. Основы геогимического выветривания / У.Д. Келлер // Геохимия литогенеза. Пер. с англ. – М.: Мир, 1963. – С. 85–209.

54. Колонин, Г.Р. Использование термодинамических констант реакции гидролитического растворения для оценки кислотно-основных свойств минералов / Г.Р. Колонин, О.Л. Гаськова, Е.П. Бессонова // Записки Российского минералогического общества. – 2001. – Ч. CXXX. – № 5. – С.9–20.

56. Колотов, Б.А. Гидрогеохимия рудных месторождений / Б.А. Колотов. – М.: Недра, 1992. – 192 с.

57. Колотов, Б.А. Основы гидрогеохимических поисков рудных месторождений / Б.А. Колотов, С.Р. Крайнов, В.З. Рубейкин и др. – М.: Недра, 1983. – 199 с.

58. Копылов, И.С. Особенности геохимических полей и литогеохимические аномальные зоны Западного Урала и Приуралья / И.С. Копылов // Вестник Пермского университета: Геология. – 2011. – Вып. 1 (10). – С. 26–37.

59. Крайнов, С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений) / С.Р. Крайнов. – М.: Недра, 1973. – 296с.

60. Крайнов, С.Р. Основные особенности геохимии вольфрама в подземных и поверхностных водах районов вольфрамовых месторождений / С.Р. Крайнов, С.Д. Капранов, Н.Г. Петрова // Геохимия. – 1965. – № 10. – С. 1234–1245.

61. Крайнов, С.Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М.Швец. – М.: Наука, 2004. – 677 с.

62. Крайнов, С.Р. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения / С.Р. Крайнов, В.М.Швец. – М.: Недра, 1987. – 237 с.

63. Крайнов, С.Р. Гидрогеохимия: Учебник для вузов / С.Р. Крайнов, В.М. Швец. – М.: Недра, 1992. – 463 с.

64. Левицкий, О.Д. Этыкинское оловорудное месторождение Восточного Забайкалья / О.Д. Левицкий, В.В. Аристов, Р.М. Константинов, Е.А. Станкеев // Тр. ИГЕМ. – Вып. 100. – Изд. АН СССР, 1963. – 123 с.

65. Линник, П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. – Л.: Гидрометеоиздат, 1986. – 270 с.

66. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

67. Мальчикова, И.Ю. Криолитозона / И.Ю. Мальчикова, Н.А. Шполянская //Энциклопедия Забайкалья: Читинская область: В 2 т. – Т.1. – Новосибирск: Наука, 2000. – С. 44–47.

68. Марченко, А.Г. Геохимия. Методические указания по выполнению лабораторных работ / А.Г. Марченко, В.В. Смоленский. – СПб.: Санкт-Петербургский горный институт. 2006. – 56 с.

69. Матюгина, Е.Б. Микроорганизмы в дренажных водах вольфрамовых месторождений Юго-Восточного Забайкалья / Е.Б. Матюгина, Л.В. Замана // Современные проблемы микробиологии Центральной Азии: Материалы Всероссийской конференции с международным участием (г. Улан-Удэ, 27-28 мая 2010 г.). – Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2010. – С. 148–153.

70. Мещеряков, Ю. А. Рельеф СССР / Ю. А. Мещеряков. – М.: Мысль, 1972. – 520 с.

71. Мильков, Ф.Н. Человек и ландшафты. Очерки антропогенного ландшафтоведения / Ф.Н. Мильков. – М.: Изд-во «Мысль», 1973. – 224 с.

72. Митрофанов, А.И. Содержания хлора и фтора в маломинерализованных природных водах и их рудопоисковое значение / А.И. Митрофанов, Ю.Ф. Погребняк, В.В. Толочко // Геология и геофизика. – 1983. – №3. – С. 82–87.

73. Михеев, В.С. Ландшафты юга Восточной Сибири. Карта масштаба 1:1500000 / В.С. Михеев, В.А. Ряшин, под ред. В.Б. Сочавы. М.: ГУГК, 1977 – 4 л.

74. Моисеенко, Т.И. Формы нахождения металлов в природных водах и их коплексообразование с гумусовым веществом / Т.И. Моисеенко, М.И. Дину, Н.А. Гашкина, Т.А. Кремлева // ДАН. – 2012. – Том. 442. – № 5. – С. 691–695.

75. Мохосоев, В.М. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах / В.М. Мохосоев, Н.А. Шевцова. – Улан-Удэ: Бурятское книжное издательство, 1977. – 168 с.

76. Мухамедшин, А.К. Новые данные о грейзеновом оруденении Букукинского вольфрамового месторождения / А.К. Мухамедшин, Л.Д. Ханина // Металлогения и прогноз полезных ископаемых. Материалы чтений памяти академика С.С. Смирнова. – Чита, 1986. – С. 128–129.

77. Наумов, Г.Б. Справочник термодинамических величин / Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.

78. Ногина, Н. А. Почвы Забайкалья / Н. А. Ногина. – М.: Наука, 1964. – 312с.

79. Овчинников, А.М. Общая гидрогеология / А.М. Овчинников. – М.: Госгеолтехиздат. 1955. – 383 с.

80. Онтоев, Д.О. Стадийность минерализации и зональность месторождений Забайкалья / Д.О. Онтоев. – М.: Наука, 1974. – 244 с.

81. Перельман, А.И. Геохимия ландшафта / А.И. Перельман. – М.: Высшая школа, 1975. – 245 с.

82. Перельман, А.И. Геохимия природных вод / А.И. Перельман. – М.: Наука, 1982. – 154 с.

83. Перельман, А.И. Геохимия / А.И. Перельман. – 2-е изд., перераб. и доп. – М: Высшая школа, 1989. – 598 с.

84. Перельман, А.И. Геохимия ландшафта: учебник / А.И. Перельман, Н.С. Касимов. – М.: МГУ, 1999. – 749 с.

85. Плотников, В.И. Соосаждение вольфрама с гидроокислами металлов / В.И. Плотников // Ж. неорган. химии. – 1968. – № 1. – С.17–25.

86. Плюснин, А.М. Редкоземельные элементы в рудничных и поровых водах хвостохранилищ Джидинского и Бом-Горхонского Гоков / А.М. Плюснин, В.В.

Дабаева // В сборнике: Подземные воды востока России Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России (XXII Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием). Ответственные редакторы Д.А. Новиков, С.В. Алексеев, А.Ф. Сухорукова. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2018. – С. 384–388.

87. 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.

88. Погребняк, Ю.Ф. Гидрогеохимические поиски рудных месторождений в Забайкалье / Ю.Ф. Погребняк, В.В.Толочко. – Новосибирск: Наука, 1985. – 97 с.

89. 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.

90. Погребняк, Ю.Ф. Химический и бактериальный состав вод ореолов и потоков рассеяния кварц-сульфидного месторождения / Ю.Ф. Погребняк, Н.М. Чащина, Т.М. Щукина и др. // Изв. АН СССР. Сер. Геол. – 1986. – № 2. – С.137–139.

91. Посохов, В.Е. Общая гидрогеохимия / В.Е.Посохов. – Л.: Недра, 1975. – 208 с.

92. Природные условия и естественные ресурсы СССР: Предбайкалье и Забайкалье / отв. ред. В. С. Преображенский и др. – М.: Наука, 1965. – 492 с.

93. Пузанов, А.В. Формирование техногенных ландшафтов и загрязнение окружающей среды под влиянием горнодобывающих и горно-перерабатывающих предприятий Алтая / А.В. Пузанов, С.В. Бабошкина, Ю.В. Робертус, И.В. Горбачев, Р.В. Любимов // Мир науки, культуры, образования. – 2007. – № 1. – С. 5–10.

94. Редина, А.А. Условия формирования и возраст редкометального оруденения Кукульбейского рудного района (Восточное Забайкалье) / А.А.

Редина, В.П. Мокрушников, Ю.О. Редин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 9. – С. 90–102.

95. Рейф, Ф.Г. Рудообразующий потенциал гранитов и условия его реализации / Ф.Г. Рейф. – М.: Наука, 1990. – 181с.

96. Рейф, Ф.Г. Магматический процесс и вольфрамовое оруденение // Ф.Г. Рейф, Е.Д. Бажеев. – Новосибирск: Наука, 1982. – 157 с.

97. Рудные месторождения СССР. В 3-х томах. / Под ред. акад. В. И. Смирнова. – Т 3. – М.: Недра, 1978. – 496 с.

98. Рыбалов, Б.Л. Пространственное размещение позднемезозойских рудных месторождений в Восточном Забайкалье (Россия) / Б.Л. Рыбалов// Геология руд. месторождений. – 2002. – Т. 44. – № 4. – С. 354–368.

99. Рыженко, Б. Н. Технология прогноза качества подземных вод. 1. Eh-pH Диаграммы и коэффициенты задержки при сорбции молибдена и вольфрама из водных растворов / Б.Н. Рыженко // Геохимия. – 2010. – № 4. – С. 434–441.

100. СанПиН 2.1.4.1074-01. Санитарно - эпидемиологические правила и нормативы Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества – М.: Мнздрав РФ, 2001. – 89с.

101. Селиванова, Д.А. Фоновые геохимические характеристики ландшафтов восточного макросклона Приполярного Урала / Д.А. Селиванова // Геоэкология, инженерная геология и природопользование. Тез докл. на VII Сиб. научно-практ. конф. молодых ученых по наукам о Земле, г. Новосибирск, 17-20 нояб. – Новосибирск, 2014. – С 264–265.

102. Сизых, В.И. Условия формирования вольфрамового оруденения Забайкалья / В.И. Сизых, А.Д. Сергеев, Б.М. Бунин, Т.М. Дорганова // В кн.: Проблемы метасоматизма и рудообразования Забайкалья. – Новосибирск, 1985. – С. 17–22.

103. Смирнов, С.И. Геохимия подземных вод в зоне гипергенеза сульфидных месторождений / С.И. Смирнов // Проблемы гидрогеологии. – М.: Госгеолтехиздат, 1960. – С. 277–286.

104. Смирнов, С.С. Зона окисления сульфидных месторождений / С.С. Смирнов. – Л.: Изд-во АН СССР, 1955. – 332 с.

105. Соловов, А.П. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / А.П. Соловов, А. Я. Архипов, В.А. Бугров и др. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

106. Соловова, Т.А. Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе / Т.А. Соловова, И.И. Толпешта, С.Я. Трофимов. – Тула: Гриф и К, 2012. –124 с.

107. Студенникова, З.В. Геохимия молибдена и вольфрама / З.В. Студенникова, Г.Ф. Иванова, О.В. Брызгалин и др. – М.: Наука, 1971. – 128 с.

108. Типы местности и природное районирование Читинской области / отв. ред. проф. В.С. Преображенский. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 158 с.

109. Тютюнова, Ф.И. Гидрогеохимия техногенеза / Ф.И. Тютюнова. – М.: Наука, 1987. – 335 с.

110. Удодов, П.А. Опыт гидрогеохимических исследований в Сибири / П.А. Удодов, И.П. Онуфриенок, Ю.С.Парилов. – М.: Высшая школа, 1962. – 190 с.

111. Удодов, П.А. Химическая активность горных пород и минералов / П.А. Удодов, И.П. Онуфриенок, П.В. Кристалев // Опыт разработки гидрогеохимических методов поисков рудных месторождений. – М.: Госгеолтехиздат, 1959. – С. 36–40.

112. Федотов, В.И. Техногенный ландшафт, его содержание и структура / В.И. Федотов, В.Н. Двуреченский // Влияние человека на ландшафт. Вопросы географии. Сборник 106. – М.: Изд-во Мысль, 1977. – С. 65–72.

113. Хаустов, В.В. Формирование дренажного стока месторождения Тырныауз / В.В. Хаустов // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2012. – № 3-1. – С. 140–146.

114. Хаустов, В.В. О влиянии разработки месторождения Тырныауз на водную экосистему реки Баксан (биохимический аспект) / В.В. Хаустов, А.П. Дубяга // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2012а. – № 2-2. – С. 228–235.

115. Ходанович, П.Ю. Экологические проблемы освоения сульфидсодержащих вольфрамовых месторождений в условиях таежно-мерзлотных ландшафтов расчлененного среднегорья / П.Ю. Ходанович, О.К. Смирнова, Р.И. Яценко // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2003. – № 2. – С. 147–152.

116. Чернов, Е.С. Некоторые черты геологического строения и металлогении Забайкалья / Б.С. Чернов // Условия образования и критерии поисков промышленных вольфрамовых месторождений Забайкалья. – М., 1976. – С. 6–14.

117. 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 // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия: Материалы международной научной конференции. – Томск: Изд-во НТЛ, 2000. – С. 271–274.

118. Чечель Л.П. Особенности распределения и фракционирования РЗЭ в техногенных водах вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья / Л.П. Чечель // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 12-6. – С. 983–988.

119. Чечель, Л.П. Вторичное минералообразование в зоне гипергенеза вольфрамовых месторождений Агинского рудного узла (Восточное Забайкалье) / Л.П. Чечель // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: Труды II Всероссийского симпозиума с международным участием и VIII Всероссийских чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана. 24-27 ноября 2008 г. – Чита: 2008. – С. 44–47.

120. 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.

121. Чечель, Л.П. Геохимические типы загрязнённых вод отработанных вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья / Л.П. Чечель // Развитие

минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В.А., Усова М.А., Урванцева Н.Н. до наших дней: материалы Всероссийского форума с международным участием, посвящённого 150-летию академика Обручева В.А., 130-летию академика Усова М.А. и 120-летию профессора Урванцева Н.Н.; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – С. 626–629.

122. Чечель, Л.П. Гидрогеохимия Спокойнинского вольфрамитового месторождения (Юго-Восточное Забайкалье) / Л.П. Чечель // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2008. – № 4. – С. 38–42.

123. Чечель, Л.П. Зональные и региональные факторы формирования техногенных вод вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья / Л.П. Чечель // Мат. Всерос. конф. с междунар. участием "Эволюция биосферы и техногенез", VI Всерос. симпозиума с междунар. участием "Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий" и XIII Всерос. чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана "Рациональное природопользование", "Современное минералообразование", посвященных 35-летию ИПРЭК СО РАН 2016. С. 129–132.

124. Чечель, Л.П. Минеральные равновесия дренажных вод вольфрамового месторождения Букука / Л.П. Чечель, Л.В. Замана // Минералогия и геохимия ландшафтов горнорудных территорий. Современное минералообразование: Труды I Всероссийского симпозиума и VII Всероссийских чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана. 7-10 ноября 2006 г. – Чита: 2006, – С. 105–108.

125. 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.

126. Чечель, Л.П. Основные геохимические типы дренажных вод вольфрамовых месторождений Юго-Восточного Забайкалья / Л.П. Чечель, Л.В. Замана // Вестник Томского гос. университета. – 2009. – № 329. – С. 271–277.

127. 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.

128. Чечель, Л.П. Особенности формирования макро- и микрокомпонентного состава природных вод Уронайского рудного узла (Восточное Забайкалье) / Л.П. Чечель, Л.В Замана., В.А Баландис // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России. – Иркутск: Изд-во Иркутского гос. Тех. университета, 2003. – С.36–38.

129. Чечель, Л.П. Особенности формирования химического состава вод в карьерных озерах месторождений Забайкалья / Л.П. Чечель // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы второй Всероссийской конференции с международным участием, г. Владивосток, 06-11 сентября 2015 г. – Владивосток: Изд-во Дальнаука. – 2015. – С. 510–513.

130. Чечель, Л.П. Парагенетические группы элементов гидрогеохимических полей вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья / Л.П. Чечель // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы всероссийской конференции с участием иностранных учёных. – Томск: Изд-во НТЛ, 2012. – С. 188–190.

131. Чечель, Л.П. Рудные элементы в гидрогеохимических ореолах молибденовых месторождений Восточного Забайкалья / Л.П. Чечель, Л.В. Замана. – М., 2001. – 26 с. – Деп. в ВИНИТИ Рос. акад. наук 29.01.2001, № 228–В2001.

132. Чечель, Л.П. Техногенная гидрогеохимия вольфрамовых месторождений Юго-Восточного Забайкалья / Л.П. Чечель, Л.В. Замана // Природные ресурсы Забайкалья и проблемы геосферных исследований: Материалы научной конференции. Забайкал. гос. гум.-пед. ун-т. – Чита, 2006. – С. 266–268.

133. Чечель, Л.П. Техногенные гидрогеохимические аномалии некоторых флюоритовых, редкометальных и полиметаллических месторождений Забайкалья / Л.П. Чечель // XV Всероссийское совещание «Подземные воды Востока России». – Тюмень, 1997. – С. 92–93.

134. Чечель, Л.П. Формирование гидрогеохимических полей вольфрамовых месторождений Юго-Восточного Забайкалья под влиянием природных и техногенных процессов / Л.П. Чечель // Фундаментальные проблемы квартера: итоги изучения и основные направления дальнейших исследований: Материалы Всероссийского совещания по изучению четвертичного периода, 19-23 октября 2009 г. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2009. – С. 619–622.

135. 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.

136. Чечель, Л.П. Экологические последствия отработки редкометальных месторождений Восточного Забайкалья / Л.П. Чечель // Региональное природопользование и экологический мониторинг. – Барнаул, 1996. – С. 79–81.

137. Чудаева, В.А. Особенности накопления и фракционирования редкоземельных элементов в поверхностных водах Дальнего Востока в условиях природных и антропогенных аномалий / В.А. Чудаева, О.В. Чудаев // Геохимия. – 2011. – № 5. – С. 523–549.

138. Шварцев, С. Л. Взаимодействие воды с алюмосиликатными горными породами. Обзор. / С. Л. Шварцев // Геология и геофизика. – 1991. – № 12. – С. 16–50.

139. Шварцев, С.Л. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода: в 5 томах. Т.2. / С.Л. Шварцев, Б.Н. Рыженко, В.А. Алексеев и др. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2007. – 389 с.

140. Шварцев, С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза / С. Л. Шварцев. – 2-е изд. исправл. и доп. – М.: Недра, 1998. – 366 с.

141. Шварцев, С. Л. Общая гидрогеология: учебник для вузов / С. Л. Шварцев. – М.: Недра, 1996. – 423 с.

142. Шварцев, С. Л. О соотношении составов подземных вод и горных пород. / С. Л. Шварцев // Геология и геофизика. – 1992. – № 8. – С. 46–55.

143. Шварцев, С.Л. Прогрессивно самоорганизующиеся абиогенные диссипативные структуры в геологической истории Земли / С.Л. Шварцев // Литосфера. – 2007. – № 1. – С. 65–89.

144. Шполянская, Н.А. Вечная мерзлота Забайкалья / Н.А. Шполянская. – М.: Наука, 1978. – 132 с.

145. Щербакова, Е.Я. Климат СССР. Вып. 5: Восточная Сибирь / Е.Я. Щербакова. – Л.: Гидрометеоиздат, 1961. – 300 с.

146. Юргенсон, Г.А. Современное минералообразование в природно-техногенной системе Барун-Нарынского хранилища отходов обогатительного производства Джидинского вольфрамо-молибденового комбината / Г.А. Юргенсон, О.К. Смирнова, Е.Б.Меркулов // В сборнике: Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование материалы II Всероссийского симпозиума с международным участием и VIII Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсмана. 24 - 27 нояб. 2008. – Чита, 2008. – С. 138–143.

147. Юргенсон, Г.А. Современное минералообразование в геотехногенном ландшафте Шерловогорского рудного района (Восточное Забайкалье) / Г.А. Юргенсон, Р.А. Филенко // Геосферные исследования. – 2018. – № 4. – С. 32–43.

148. Яковлев, П.Д. Промышленные типы рудных месторождений / П.Д. Яковлев. – М.: Недра, 1986. – 358 с.

149. Яхонтова, Л.К. Основы минералогии гипергенеза: Учеб. пособие. / Л.К. Яхонтова, В.П. Зверева. – Владивосток: Дальнаука, 2000. – 336 с.

150. Яцимирский, К.Б. Комплексообразование вольфрама (VI) с некоторыми неорганическими лигандами в разбавленных растворах / К.Б. Яцимирский, К.Е. Прик // Журн. неорган. химии. – 1964. – Т. 9. – №1. – С. 178–182.

151. Ahmed, E.K. Hydrogeochemical prospecting of sulphide minerals in South Sinaiю / E.K. Ahmed. – Lambert Academic Publishing, 2010. – 260 p.

152. Amos, R.T. Waste-rock hydrogeology and geochemistry / R.T. Amos, D.W. Blowes, B.L. Bailey, D.C. Sego, L. Smith, A.M. Ritchie // Applied Geochemistry. – 2015. – V. 57. – P. 140–156.

153. Bailey, B.L. The Diavik Waste Rock Project: Persistence of contaminants from blasting agents in waste rock effluent / B.L. Bailey, L.J.D. Smith, D.W. Blowes, C.J. Ptacek L. Smith, D.C. Sego // Applied Geochemistry. – 2013. – V. 36. – P. 256–270.

154. Bilchicova, Influence of transition metals on animal and human health: a review / J. Bilchicova, V. Fialkova, E. Kovachikova, M. Mishkeje, B. Tombarkiewicz, Z. Knazicka // Contemporary Agriculture. – 2018. – V. 67 (3-4) – P. 187–195.

155. Campbell, K. Arsenic Speciation and Sorption in Natural Environments / K. Campbell, D.K. Nordstrom // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2014. – V. 79. – № 1. – P. 185–216.

156. Cao, Y. Tungsten speciation and its geochemical behavior in geothermal water: A review / Y. Cao, Q. Guo // E3S Web of Conferences 98. – 2019. – 07005.

157. 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 Conferences 98. – 2019. – 01006.

158. Desborough, G.A. Acid-neutralizing potential of minerals in intrusive rocks of the Boulder batholith in northern Jefferson County, Montana / G.A. Desborough et al. – U.S. Geological Survey Open-File Report 98-364. – 1998. – 21 p.

159. Gammons, C.H. Geochemistry, water balance, and stable isotopes of a "clean" pit lake at an abandoned tungsten mine, Montana, USA. / C.H. Gammons et al. // Applied Geochemistry. – 2013. – № 36. – P. 57–69.

160. Kelly, A.D. In vivo tungsten exposure alters B-cell development and increases DNA damage in murine bonemarrow / A.D. Kelly, M. Lemaire, Y.K. Young, J.H. Eustache, C. Guilbert, M.F. Molina, K.K. Mann K.K. // Toxicol Sci. – 2013. – № 131(2). – P. 434–446,

161. Lindsay, M.B.J. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings / M.B.J. Lindsay, M.C. Moncur, J.G. Bain, J.L. Jambor, C.J. Ptacek, D.W. Blowes // Applied Geochemistry. – 2015. – V. 57. – P. 157–177.

162. Millero, F.J. The composition of Standard Seawater and the definitionof the Reference-Composition Salinity Scale / F.J. Millero, R. Feistel, D.G. Wright, T.J. McDougall // Deep-Sea Research. – 2008 – V. I. – № 55. – P. 50–72.

163. Nordstrom, D.K. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update / D.K. Nordstrom, D.W. Blowes, C.J. Ptacek // Applied Geochemistry. – 2015. – V. 57. – P. 3–16.

164. Paktunc, A.D. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage / A.D. Paktunc // Environmental Geology. – 1999. – № 2. – P. 103–112.

165. Protano, G. High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu-Pb-Zn mining area / G. Protano, F. Riccobono // Environmental pollution. – 2002. – V. 117. – P. 499–514.

166. Sato, M. Oxidation of sulfide ore bodies / M. Sato // Econ. Geol. – 1960. – V. 55. – № 6. – P. 1212–1231.

167. Smith, K.S. Predicting water contamination from metal mines and mining wastes. U.S. / K.S. Smith, G.S. Plumlee, W.H. Ficklin. – Geological Survey Open-File Report 94-264. – 1994. – 112 p.

168. Xu, X. The impact of an abandoned mercury mine on the environment in the Xiushan region, Chongqing, southwestern China / X. Xu, Y. Lin, B. Meng, X. Feng, Z. Xu, Y. Jiang, W. Zhong, Y. Hu, G. Qiu // Applied Geochemistry. – 2018. – V. 88. – Part B. – P. 267–275.

169. Zamana, L.V. Technogenic hydrogeo-chemical anomalies of tungsten deposits in Kykylbey ore region / L.V. Zamana, L.P. Chechel // Journal Geoscientific Research in Northeast Asia. – 2004. – V 7. – № 1. – P. 52–57.

170. Zamana, L.V. The Change in Hydrogeochemistry of Transbaikal ore Deposits is a Result of Their Exploitation / L.V. Zamana, L.P. Chechel // Proceeding for the 5th International Symposium of Geological and mineragenic Correlation in Contiguous Regions of China, Russia and Mongolia. – China, Changchun, 2003. – P. 45–48.

171. Zhou, J. Mine waste acidic potential and distribution of antimony and arsenic in waters of the Xikuangshan mine, China / J. Zhou, M.T. Nyirenda, L. Xie, L. Baolong, Z. Yue, H. Liu // Applied Geochemistry. – 2017. – V. 77. – P. 52–61.

Фондовая литература

172. Авелев, Э.А. Отчет о результатах поисковых работ в пределах Барун-Убжигойской вольфрамоносной тектонической зоны Орловско-Спокойнин-ского рудного узла за 1980-1982 годы (Барун-Убжигойская партия, Читагеология) / Э.А. Авелев. – Чита, 1982. – 90 с.

173. Алексеев, Ф.Н. Геолого-промышленный отчет Антоновогорского участка Букукинской геологоразведочной партии за 1955 год. Трест «Востсибцветметразведка» / Ф.Н. Алексеев. – Иркутск, 1956. – 101 с.

174. Гайворонский, Б.А. Отчет о научно-исследовательской работе: Прогнозная оценка на вольфрам, олово, редкие металлы Кукульбейского рудного района (Антоновогорское, Арбуйское, Алдакачанское, Букукинское, Белухинское рудные поля) / Б.А. Гайворонский, В.К. Боровков. – Чита: ЗабНИИ, 1985. – 272с.

175. Гайворонский, Б.А. Прогнозная оценка Уронайского рудного узла и восточной части Агинско-Борщовочной зоны на основе изучения условий локализации и особенностей вещественного состава шеелитового и оловянного оруденений. Отчет за 1986-1988 гг. / Б.А. Гайворонский. – Чита: ЗабНИИ, 1988. – 202 с.

176. Голев, А.К. Отчет о результатах поисковых и поисково-разведочных работ, проведенных Уронайской партией в районе Уронайского хребра в 1966-1968 гг. / А.К. Голев, Л.Д. Добровольская. – Чита, 1968. – 253с.

177. Гребенников, А.М. Металлогения центральной части оловянно-вольфрамового пояса в пределах Агинского и Кукульбейского рудных районов восточного Забайкалья / А.М. Гребенников, Н.Н. Чабан, В.Д. Огородников и др. – Чита: ЧГУ, 1969. – 307 с.

178. Данилин, А.К. Отчет Спокойнинской гидрогеологической партии по предварительным работам, проведенным в долине р. Хила с целью поисков

источников водоснабжения Орловского горнорудного предприятия / А.К. Данилин, В.П. Молчанов. – Чита: ЧГУ, 1963. – 161 с.

179. Кужелева, Н.В. Отчет Забайкальской гидрогеологической партии о результатах комплексной гидрогеологической съемки масштаба 1:200 000, проведенной в бассейне р. Аги / Н.В. Кужелева, Н.С. Богомолов. – Чита: ЧГУ, 1954. – 502 с.

180. Плотников, К.И. Объяснительная записка и подсчет запасов по Антоновогорской группе месторождений вольфрамита по состоянию 1 октября 1958 г. / К.И. Плотников и др. – Чита, 1959. – 222 с.

181. Скляревская, А.Н. Гидрогеологические условия листа М-50-IX. Окончательный отчет о гидрогеологической съемке м-ба 1:200000 / А.Н. Скляревская. – Чита: ЧГУ, 1970. – 173 с.

182. Сосницкий, О.В. Геологическое строение и полезные ископаемые листа М-50-VIII. Окончательный отчет Уронайской геологосъемочной партии о работах 1959-1962 гг. / О.В. Сосницкий, А.И. Шишов, Д.Г. Джавахидзе – Чита: ЧГУ, 1962. – 341 с.

183. Устюжанина, А.В. Гидрогеологический очерк территории Читинской области / А.В. Устюжанина, А.Н. Скляревская. – Чита: ЧГУ, 1961. – 145 с.

184. Ушаков, С.К. Геологической строение и полезные ископаемые северо-восточной части хребта Уронай. Окончательный отчет о геолого-съемочных работах масштаба 1: 50000 Булакской партии за 1969 г. / С.К. Ушаков, К.С. Бутин. – Чита: ЧГУ, 1970. – 252 с.

Диссертации

185. Григорьев, И.Ф. Геология, минералогия и генезис оловянных и оловянно-вольфрамовых месторождений Забайкалья: дис. … д-ра г.-м. наук / Григорьев Иван Федорович. – М., 1957. – 380 с.

186. Капранов, С.Д. Основные особенности применения гидрогеохимического метода поисков рудных месторождений в Забайкалье и Восточном Саяне в связи с картированием природных вод и интерпретацией

результатов поисков: дис. …канд. г.-м. наук / Капранов Сергей Дмитриевич. – М., 1969. – 165 с.

187. Сакладов, А.С. Характер и масштабы влияния на окружающую среду отходов горнодобывающих предприятий Республики Алтай: дис. … канд. г.-м. наук: 25.00.36 / Сакладов Амаду Сергеевич. – Барнаул, 2008. – 155с.

Интернет-ресурсы

188. Архив осадков и температуры воздуха [Электронный ресурс] // Термограф: [сайт]. – Режим доступа: http://thermograph.ru/mon/st_30758.htm, свободный. – Загл. с экрана (дата обращения: 05.11.2013).

189. Химия воды [Электронный ресурс] // Справочник: [сайт]. – Режим доступа: http://wwtec.ru/index.php?id=206/, свободный. – Загл. с экрана (дата обращения: 11.03.2011).