

УДК 550.42(571.55)

**ФОРМЫ МИГРАЦИИ ФТОРА В КИСЛЫХ ДРЕНАЖНЫХ ВОДАХ
ВОЛЬФРАМОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ**

© 2004 г. Л. В. Замана, М. Б. Букаты

Представлено академиком А.Э. Конторовичем 13.01.2004 г.

Поступило 13.01.2004 г.

Фтор активно мигрирует в природных водах в широком диапазоне геохимических условий, что определяется его способностью к смене форм миграции в зависимости от рН среды. В щелочной обстановке он находится преимущественно в форме иона F^- , а в околонейтральных средах и с ростом минерализации воды даже в щелочных условиях значимыми становятся комплексы фтора с основными катионами химического состава. Формы миграции фтора в водах с околонейтральной и щелочной реакцией рассмотрены С.Р. Крайновым с соавторами [6]. В кислых обстановках F проявляет свойства универсального адденда и может образовывать устойчивые комплексные соединения с элементами-гидролизатами (Al, Fe, Mn и др.), анионогенными элементами (Si, B) и водородом. При этом концентрации его в водах могут достигать аномальных значений, превышающих на несколько математических порядков фоновый уровень, что установлено нами ранее. По данным потенциометрических определений было выявлено также, что основная доля фтора в таких аномалиях находится в комплексной форме, а по результатам корреляционного анализа сделан вывод о преобладающей роли алюминия в существовании координационных состояний фтора [2].

Условия и константы образования комплексных соединений фтора с алюминием в водных растворах определены в [3]. По выполненным на их основе оценкам область существования алюмофторидных комплексов в природных водах практически ограничивалась кислыми средами, при рН 6.0 и концентрациях фтора 10 и 100 мг/л фторидные комплексы алюминия могли составлять 0.2 и 10% соответственно [5]. Данные по конкретным формам нахождения F в кислых водах природных или природно-техногенных гидрогео-

химических систем, насколько известно авторам настоящего сообщения, в публикациях отсутствуют. Изложенные далее результаты дают представление о возможных формах миграции и причинах аномально высоких концентраций фтора в природных водах с кислой реакцией.

Исследования проводились на кварц-вольфрамитовых месторождениях Букука и Антонова гора в Восточном Забайкалье. Основными рудными минералами месторождений являются вольфрамит и пирит, сопутствующие сульфиды (сфалерит, халькопирит, галенит и др.) шире представлены на Букуке. Из жильных минералов в рудах, кроме главного кварца, в подчиненных количествах встречаются кальцит, флюорит и др. До середины 60-х годов прошлого века месторождения эксплуатировались преимущественно подземным способом, но полностью не оработаны. Переработка руд производилась на местных обогащательных фабриках, вследствие чего на месторождениях накопились значительные объемы отвалов и хвостов обогащения, которые до сих пор остаются источниками обильного поступления в воды химических, в том числе токсичных, компонентов. Из-за усилившегося доступа кислорода к сульфидным минералам как в рудных жилах, так и в отходах обогащения в результате нарушения природной обстановки произошла смена природного углекислотного и гидrolитического выветривания сернокислотным.

Формирование кислых вод с минимальной величиной рН, близкой к 2.0, стало определяющей причиной аномально высоких концентраций в них фтора и металлов. Приведенные данные (табл. 1) относятся к летнему сезону 2003 г., который отличался крайне сухой погодой, что обусловило слабое разбавление дренажного стока. В различные по водности предшествующие годы на рассматриваемых месторождениях также фиксировались техногенные гидрогеохимические аномалии с концентрациями элементов, на один-два математических порядка превосходящими природные потоки рассеяния.

Как и по ранее полученным результатам химико-аналитических определений [2], в анализируе-

*Институт природных ресурсов, экологии
и криологии
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Чита
Томский филиал Института геологии нефти и газа
Сибирского отделения Российской Академии наук*

Таблица 1. Содержания химических компонентов в дренажных водах вольфрамовых месторождений Букука и Антонова гора (HCO_3^- – Co – мг/л; Pb – Hg – мкг/л)*

Компонент	Букука ($n = 11$)		Антонова гора ($n = 3$)	
	мин	макс	мин	макс
pH	2.06	6.76	3.75	4.08
HCO_3^-	3.8	49.2	1.2	3.6
SO_4^{2-}	25.0	640.0	200.0	210.0
Cl ⁻	0.4	1.8	0.4	1.1
F ⁻	0.02	10.7	0.2	0.4
F _{вал}	4.35	131.5	15.8	23.9
Ca ²⁺	6.9	248.1	59.0	68.0
Mg ²⁺	0.9	22.1	10.9	11.3
Na ⁺	0.5	12.7	2.9	4.2
K ⁺	0.7	6.7	2.1	2.8
Si	3.0	17.2	5.5	9.5
Sr	0.04	0.70	0.09	0.10
Al	1.42	106.5	11.2	16.0
Fe	0.02	75.9	0.2	1.0
Mn	0.01	10.8	0.99	1.03
Cu	0.002	16.9	0.91	1.25
Zn	0.18	86.2	0.05	4.31
Ni	0.0065	0.87	0.0098	0.03
Co	0.0007	0.22	0.0066	0.02
Pb	0.15	2100	2.5	90
Cd	3.0	1100	70	100
Ag	0.05	1.09	0.05	0.15
Hg	0.005	0.03	0.005	0.005

* Химико-аналитические определения выполнены С.В. Борзенко, О.В. Глушенковой, Т.Г. Смирновой, Т.Е. Хвостовой.

мой выборке между концентрациями в водах фтора и алюминия существует тесная корреляционная взаимосвязь (коэффициент корреляции $r = 0.99$), которая наглядно выражена в наличии прямой линейной зависимости между этими переменными (рис. 1). По данным потенциометрических измерений, в области кислых значений pH преобладают комплексные формы фтора, в отдельных случаях при $\text{pH} < 4.0$ доля их практически составляет 100% валового содержания. Для его определения в водные пробы вводился буферный раствор цитрата натрия в концентрации 1 моль/л согласно [7]. Анализ без добавления буфера дает форму F⁻, соответственно разница измерений показывает суммарное содержание комплексных форм.

Преобладание алюмофторидных соединений в формах миграции фтора подтверждается термодинамическими расчетами, выполненными с исполь-

Таблица 2. Формы миграции фтора (более 0.01% общего содержания) в дренажных водах вольфрамовых месторождений Букука и Антонова гора (мольные % от суммы валового содержания фтора)

Комплекс, ион	Букука ($n = 11$)		Антонова гора ($n = 3$)	
	мин	макс	мин	макс
Анализ				
F ⁻	0.063	99.8	0.84	2.4
Расчет				
F ⁻	0.19	62.1	1.7	2.2
HF ⁰	0.7	34.4	1.5	2.3
HF ₂ ⁻	1.8E-5	0.039	6.9E-5	0.0002
CaF ⁺	0.001	0.42	0.006	0.009
MgF ⁺	0.004	0.85	0.026	0.035
AlF ₂ ²⁺	0.03	20.1	5.4	9.0
AlF ₂ ⁺	5.8	74.7	70.1	74.2
AlF ₃ ⁰	6.5	45.0	14.7	22.1
AlF ₄ ⁻	0.04	4.1	0.09	0.23
AlF ₅ ²⁻	1.7E-5	0.024	2.3E-5	9.2E-5
CuF ⁺	2.7E-5	0.011	0.0005	0.0006
ZnF ⁺	0.0004	0.019	6.3E-6	0.0007

Примечание. CaF₂⁰, MgF₂⁰, NaF⁰, KF⁰, AlF₆³⁻, FeF⁺, FeF₂⁰, MnF⁺, MnF₂⁰, CuF₂⁰, ZnF₂⁰, SrF⁺, SrF₂⁰, NiF⁺, NiF₂⁰, CoF⁺, CoF₂⁰, PbF⁺, PbF₂⁰, CdF⁺, CdF₂⁰, AgF⁰ и HgF⁺ во всех случаях менее 0.01%; E-5 = 10⁻⁵ и т.д.

зованием программы HGS2 [1]. Ионная форма нахождения фтора и недиссоциированная фтористоводородная кислота составляют им конкуренцию лишь в околонейтральных водах с пониженными содержаниями алюминия. Комплексы фтора со щелочноземельными элементами не превышают 0.85%, а с цинком и медью 0.02% общего его содержания в пробах (табл. 2). С другими металлами, несмотря на их высокие содержания в водах, комплексные соединения фтора незначимы, тогда как с алюминием их доля в некоторых пробах превосходит 80% даже при $\text{pH} > 6.0$. Следует отметить неплохую сходимость между аналитическими определениями и термодинамическими расчетами по ионной форме фтора ($r = 0.7$), что указывает на близкое соответствие термодинамической модели реальным гидрогеохимическим системам и достаточно полный учет комплексных соединений фтора в выполненных расчетах.

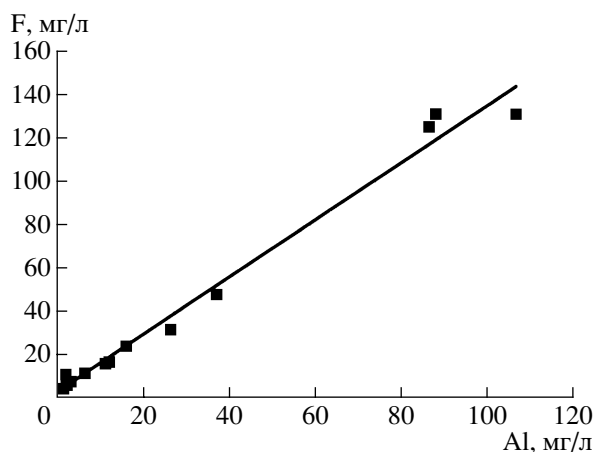


Рис. 1. Зависимость между валовыми содержаниями алюминия и фтора в дренажных водах вольфрамовых месторождений Букука и Антонова гора.

В соотношениях форм миграции фтора в зависимости от величины рН отчетливо выделяются две области (рис. 2). В сильно кислых средах (рН 2.0–4.0) резко преобладает комплекс AlF_2^+ , на который приходится 66–75% валовых содержаний F. Вторым по значимости является комплекс AlF_3^0 и третьим – AlF^{2+} . В области рН 5.4–6.8 доминирующей становится ионная форма F^- , заметно растут HF^0 и доля нейтрального комплекса AlF_3^0 при одновременном резком снижении роли дифторида алюминия. Такая трансформация форм миграции F и Al обусловлена гидролизом моно- и дифторида алюминия предположительно в интервале значений рН 4.5–5.0, что наряду со сменой форм нахождения приводит к снижению общего содержания обоих элементов вследствие мобилизации их минеральными новообразованиями. По алюминию вторичные фазы, исходя из расчетов, могут быть представлены гиббситом, каолинитом, монтмориллонитом.

С повышением рН вод прослеживаются две тенденции в изменении форм миграции фтора. Наряду с увеличением доли ионной формы F^- на фоне снижения валового содержания растут доли и весовые содержания комплексов с более высоким координационным числом фтора – AlF_3^0 (см. рис. 2), AlF_4^- и AlF_5^{2-} . По двум последним комплексам коэффициенты парной корреляции с ионной формой в целом по выборке равны 0.94 и 0.85, тогда как с моно- и дифторидом алюминия у иона F^- существует значимая отрицательная корреляция (r соответственно -0.71 и -0.97). Такой характер комплексообразования связан, очевидно, с возникающим дефицитом алюминия в водах

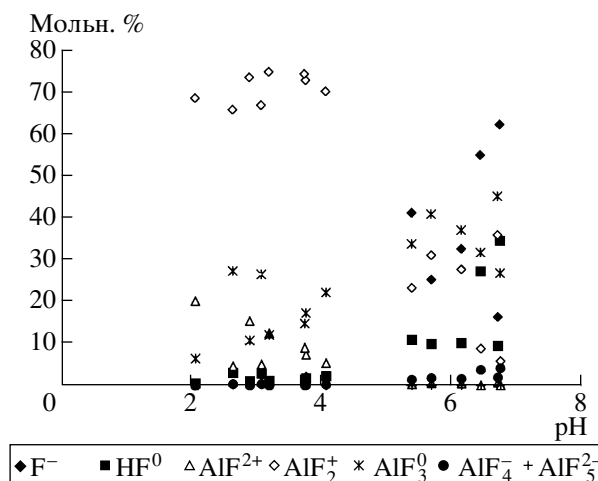


Рис. 2. Зависимость основных форм миграции фтора в дренажных водах от величины рН.

(по отношению к фтору) по мере роста рН водной среды.

По существующим представлениям, несмотря на координационное состояние фтора, концентрации его в водах должны ограничиваться произведением растворимости (ПР) флюорита [4]. В действительности произведения валовых концентраций F и Ca превосходят ПР максимально на 5 порядков, а в зависимости от активностей по всем пробам возможно выпадение флюорита в количестве 0.7–73.2 мг/л. Кроме того, в трех случаях из рассматриваемой выборки может образоваться селлаит MgF_2 .

Таким образом, по результатам изложенных и других проведенных ранее исследований можно сделать вывод, что высокие концентрации фтора в кислых дренажных водах флюоритсодержащего оруденения с сопутствующей сульфидной минерализацией определяются образованием комплексных соединений его с алюминием, вынос которого обусловлен сернокислотным выщелачиванием вмещающих алюмосиликатных пород. Из выполненных химико-аналитических определений вытекает важный для гидрохимического мониторинга практический результат – потенциметрический анализ кислых природных вод на фтор как один из приоритетных токсикантов следует выполнять с использованием буферных растворов, обеспечивающих перевод фтора в определяемую с применением ионоселективных электродов ионную форму.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 00–05–64328 и 02–05–64623), Минпромнауки РФ НШ 1566.2003.05 и Минобразования РФ Е02–9.0–60.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Букаты М.Б.* // Изв. ТПУ. 2002. Т. 305. В. 6. С. 348–365.
2. *Замана Л.В.* // Геохимия. 1992. № 2. С. 228–237.
3. *Клейнер К.Е.* // ЖОХ. 1950. Т. 20. В. 10. С. 1747–1759.
4. *Колотов Б.А., Крайнов С.Р., Рубейкин В.З. и др.* Основы гидрогеохимических поисков рудных месторождений. М.: Недра, 1983. 199 с.
5. *Крайнов С.Р.* Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). М.: Недра, 1973. 295 с.
6. *Крайнов С.Р., Кирюхин В.К., Василькова И.В. и др.* // Геохимия. 1978. № 1. С. 102–110.
7. *Midgley D., Torrence K.* Potentiometric Water Analysis. Chichester; N.Y.; Brisbane; Toronto: Wiley, 1978.