

**СОДЕРЖАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА СУЛЬФИДНЫХ РУД БЕРЕЗИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ВЕРХНЕЕ ПРИАМУРЬЕ)**

*Е.А. Вах<sup>1</sup>, А.С. Вах<sup>2</sup>, Н.А. Харитонова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр-т 100 лет Владивостоку 159, г. Владивосток, 690022, e-mail: [Adasea@mail.ru](mailto:Adasea@mail.ru)

<sup>2</sup>Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова 8, г. Владивосток, 690091, e-mail: [vakh@fegi.ru](mailto:vakh@fegi.ru)

Поступила в редакцию 12 февраля 2012 г.

Впервые изучены содержания и характер распределений редкоземельных элементов (РЗЭ) в подземных и поверхностных водах в пределах зоны гипергенеза золотосульфидных руд Березитового месторождения Верхнего Приамурья. Выявлены аномально высокие концентрации РЗЭ в рудничных водах месторождения, а также поверхностных водах руч. Константиновского. Полученные результаты сопоставлены с фоновыми концентрациями РЗЭ в поверхностных водах рудного поля, а также данными по концентрации этих элементов в гранитах и рудоносных метасоматитах месторождения. Показано, что содержание и особенности накопления РЗЭ в водных средах определяются не наличием высоких концентраций РЗЭ в гранитах и рудоносных породах месторождения, а физико-химическими процессами в зоне гипергенеза сульфидных руд. Установлено, что в процессе формирования рудничных вод происходит селективное накопление средней группы лантаноидов. При этом в ряду La-Lu степень миграционных способностей лантаноидов увеличивается от легких к тяжелым.

**Ключевые слова:** редкоземельные элементы, гипергенез, поверхностные и подземные воды, Березитовое месторождение, Верхнее Приамурье.

**ВВЕДЕНИЕ**

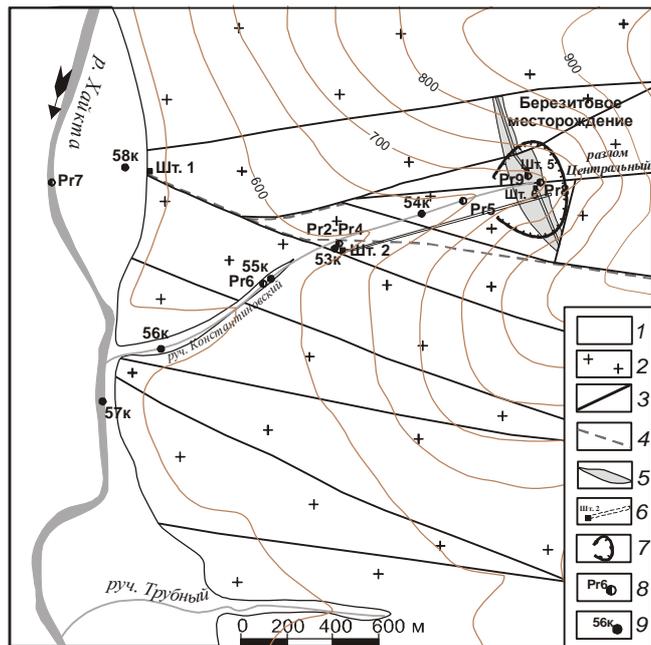
Основные закономерности миграции большинства химических элементов в зоне гипергенеза сульфидных руд изучены довольно детально [1, 12, 14, 21]. Выявлено, что формирующиеся при этом кислые подземные и поверхностные водные потоки играют существенную роль в переносе рудных элементов и являются источником накопления токсичных элементов и тяжелых металлов, выносимых в окружающую среду. В то же время, поведение и особенности фракционирования редкоземельных элементов (РЗЭ) в зоне гипергенеза сульфидных месторождений изучены слабо. Отдельные аспекты этой проблемы рассмотрены в публикациях В.А. Чудаевой и О.В. Чудаева [20] на примере изучения распределения РЗЭ рудничных вод хвостохранилища Дальнегорского месторождения Приморского края, а также Л.С. Табакслата [16] для водных сред зоны гипергенеза сульфидных месторождений Урала.

В этой связи полученные авторами новые данные по геохимии РЗЭ в подземных и поверхностных

водах Березитового золото-сульфидного месторождения Верхнего Приамурья в некоторой степени восполняют пробел в области выявления основных закономерностей поведения растворенных форм РЗЭ в системе “вода-порода” при формировании кислых сульфатных водных сред.

**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЙ**

Березитовое месторождение, которое в настоящий период обрабатывается открытым способом российской компанией “Северсталь-Золото”, расположено на северо-западе Амурской области, в верховьях ручья Константиновский – мелкого левого притока нижнего течения р. Хайкта, правого притока р. Большой Ольдой (рис. 1). В геологическом плане месторождение локализовано в юго-восточной части Северо-Азиатского кратона, в зоне сочленения его с образованиями северного обрамления Монголо-Охотского орогенного пояса [9]. Месторождение представлено двумя крутопадающими воронкообразными рудными телами, сопряженными друг с другом



**Рис. 1.** Схема отбора проб из подземных и поверхностных вод в пределах рудного поля Березитового золото-полиметаллического месторождения.

1 – четвертичные рыхлые аллювиальные отложения; 2 – раннепротерозойские граниты Хайткинко-Орогжанского массива позднестанового комплекса; 3 – основные тектонические нарушения; 4 – кварцевая жила с непромышленной золото-сульфидной минерализацией; 5 – зона метасоматических пород с промышленным золото-полиметаллическим оруденением; 6 – устье и направление штолен; 7 – контур карьера; 8–9 – места отбора водных проб и их номера (8 – 2009 г., 9 – 2010 г.).

в верхних частях. На поверхности они образуют единую рудную зону линзовидной формы, длина которой составляет 950 м, а мощность колеблется от 10–15 м до 110 м. Основная часть рудной зоны сложена однородными по строению светло-серыми рудоносными мусковит-кварцевыми породами, в которых в значительных количествах (до 1 и более %) содержится вкрапленность альмандин-спессартинового граната и турмалина. На границе с вмещающими гранитами зона окаймляется полосой пород более сложного турмалин-гранат-мусковит-биотит-ортоклаз-анортит-кварцевого состава [2].

Золотосодержащие сульфидные руды распределены относительно равномерно в метасоматитах в виде сложного сульфидного штокверка, отчетливо заполняя многочисленную систему сложных трещин, часто цементируя обломки вмещающих их метасоматитов. Основные минералы руд – сфалерит, галенит, пирит, пирротин, магнетит. По вещественному составу руды месторождения относятся к малосульфидно-

му и умеренносульфидному типам, с содержаниями сульфидов от 5 до 15 %.

Зона окисления сульфидных руд на месторождении развита незначительно, ее мощность не превышает 5–7 м. Вторичные минералы зоны окисления сульфидных руд представлены преимущественно лимонитом, гидрогетитом, ковеллином, мелантеритом, малахитом, халькантитом, смитсонитом и церруситом.

Более подробно геологическая характеристика месторождения приведена в публикациях [2–4, 15].

В гидрогеологическом плане рудное поле месторождения расположено в пределах Могочинского гидрогеологического массива Селенгино-Становой гидрогеологической складчатой области [11]. Водовмещающими являются архейские метаморфические породы, интрузии и вулканиты фанерозоя. Основная роль в формировании и распределении вод принадлежит многочисленным разрывным нарушениям. Напорные и свободные воды массива имеют преимущественно трещинно-жильный генезис. По химическому составу воды гидрокарбонатные, натриево-кальциевые. Минерализация вод колеблется от 70–120 мг/л.

Основные гидрогеологические особенности месторождения определяются наличием мощной зоны развития многолетнемерзлых пород (глубиной до 150–180 м) и характером проявления тектонических процессов в пределах зоны рудоносных метасоматитов. В пределах месторождения подземные воды представлены грунтовыми, трещинно-жильными и рудничными водами. Грунтовые воды, развитые в верхнем, надмерзлотном слое пород, играют малую роль в гидрогеологическом режиме. Важное значение в формировании зоны гипергенеза месторождения играют трещинно-жильные воды, которые приурочены к многочисленным разрывным нарушениям субширотного и субмеридионального направления. Они широко распространены в контактах даек с метасоматитами и метасоматитов с вмещающими гранитами. В подземных горных выработках трещинно-жильные воды чаще всего фиксируются в виде редкого капеза и слабого просачивания по трещинам, с дебитом от 0.1 л/сек до 1.5 л/сек. По химическому составу трещинно-жильные воды сульфатно-гидрокарбонатные, натриево-кальциевые. Общая минерализация составляет 0.1–0.5 г/л. Воды слабощелочные (pH – 7.3–8.0), с общей жесткостью 0.8–1.7 мг/экв/л. В микроэлементном составе вод отмечаются повышенные концентрации следующих элементов (мг/л): Mn – 9; Zn – 10; Sr – 1,3; Cu – 0,08; Cd – 0,06; Ba – 0,05. Питание трещинно-жильных вод месторождения осуществляется преимущественно за счет атмосферных осадков, а также сезонного таяния верхней

Таблица 1. Химический состав подземных и поверхностных вод Березитового рудного поля (мг/л).

Компоненты	Pr9	Pr2	Pr3	Pr4	Pr8	Pr5	Pr6	Pr7
	1	2	3	4	5	6	7	8
K <sup>+</sup>	480.0	50.0	7.5	0.6	5.2	4.6	3.0	0.2
Na <sup>+</sup>	25.0	12.3	17.7	11.9	18.5	12.5	10.2	2.1
Ca <sup>2+</sup>	790.0	270.0	220.0	190.0	362.0	185.0	176.0	5.5
Mg <sup>2+</sup>	320.0	60.5	40.2	36.0	15.2	19.0	20.0	1.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	148.0	55.0	77.0	73.0	52.0	47.5	40.0	0.2
Al	4304.1	126.9	132.9	133.0	0.4	31.2	37.7	0.1
Fe	1604.4	112.3	118.8	119.8	0.2	9.6	4.5	0.1
Mn	522.3	52.7	56.7	57.1	10.9	23.2	28.7	0.01
Zn	1688.6	131.7	138.4	139.5	9.0	71.9	80.3	0.06
Cl <sup>-</sup>	7.2	3.3	43.0	14.4	11.3	6.6	1.6	1.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	14850.0	1460.0	1480.0	1460.0	230.0	680.0	690.0	16.4

*Примечание.* 1–4 – рудничные воды Березитового месторождения (1 – карьер, штольня № 5, 2–4 – устье штольни № 2); 5 – трещинно-жильные воды из разлома “Центральный”; 6–7 – руч. Константиновский, верхняя и средняя части; 8 – р. Хайкта, выше впадения руч. Константиновского. Определение содержаний основных компонентов в водных пробах выполнено методами ICP-AES (Plasmaquant-110) и ICP-MS (Agilent 7500) в ДВГИ ДВО РАН (аналитики Г.А. Бахарева и М.Г. Блохин).

части зоны вечномёрзлых пород, представленной окисленными рудами.

Рудничные воды техногенной природы формируются в штольневых подземных горных выработках месторождения, пройденных в конце XX века в процессе геологической разведки рудного объекта. Они представлены безнапорными водами, которые в условиях медленного водообмена, в системе вода-воздух, способствуют значительному разложению сульфидных минералов и формированию новой зоны гипергенеза техногенной природы. Источниками их питания являются трещинно-жильные воды. Рудничные воды представлены растворами желтого, буро-желтого цвета, которые содержат в своем составе большое количество взвешенных частиц. По химическому составу они кислые (рН 3.6–4.8), существенно сульфатные, магниевые-калийно-кальциевые, с общей минерализацией до 10 г/л (табл.1). Характеризуются высокими концентрациями рудных элементов, максимальные содержания которых в растворенной форме достигают (мкг/л): Al – 4300; Fe – 1600; Zn – 1670; Mn – 520; Cu – 52; Cd – 5.5; Co – 5; Ni – 2.6; U – 1.2.

Вытекая из штольневых горизонтов, рудничные воды, смешиваясь с поверхностными водами и дождевыми осадками, попадают в верхнюю и среднюю часть руч. Константиновского. Постоянное и долгое влияние высокоминерализованных рудничных вод обусловили широкое развитие на поверхности рыхлого обломочного материала ручья вторичных железисто-сульфатных корок, мощностью до 2–4 мм.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Пробы из подземных вод месторождения и поверхностных водотоков рудного поля отбирались в течение двух лет: в 2009 г. – в засушливое время года, и 2010 г. – в дождливое. Общая схема отбора водных проб в пределах изучаемой площади показана на рис. 1. На месте отбора водные пробы фильтровались через целлюлозный фильтр, с размером пор 0.45 мкм, и собирались в пластиковые пробирки. Пробы для анализа содержаний в воде РЗЭ дополнительно консервировались путем добавления в них азотной кислоты. Содержания основных ионов, катионов и микроэлементов в составе вод определялись с использованием плазменно-оптической эмиссионной спектроскопии (ICP-AES, Plasmaquant-110) и индуктивной плазменной масс-спектрографии (ICP-MS, Agilent 7500).

Определение содержаний РЗЭ в водных средах выполнено с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500c (Agilent Technologies, Inc., USA) в ДВГИ ДВО РАН. Измерения проводили по методу градуировочного графика с использованием мультиэлементного стандартного образца Multi-Element Calibration Standard-1 (Agilent Technologies, Inc., USA), из которого весовым методом готовились следующие калибровочные точки: 50, 100, 500 ppt, 1, 5, 10, 50, 100, 500 ppb. Предел определения (15σ) редкоземельных элементов следующий (ppm): Ce – 18; La, Nd – 13; Sm – 7; Gd, Dy – 5; Pr – 4; Er, Yb – 2; Eu, Tb, Ho, Tm, Lu – 1. Ошибка измерения всех РЗЭ не более 5 % RSD.

Концентрации рудных, рассеянных и редкоземельных элементов в породах месторождения определялись методом ICP-MS (Agilent, 7500с) в ДВГИ ДВО РАН. Ошибка измерения составляла в целом не более 5 % RSD.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в процессе исследований результаты показывают, что рудничные воды месторождения содержат в своем составе аномальные концентрации РЗЭ, содержание которых достигает 16 мг/л (табл. 2). Наиболее высокие концентрации установлены для рудничных вод, находящихся в пределах рудного тела (штольня 5). Для рудничных вод штольни № 2, выходы которой расположены в 1 км от рудного тела, характерны более низкие концентрации РЗЭ, что обусловлено значительной степенью их разбавления трещинно-жильными водами, приуроченными к зонам дробления в гранитах. В целом для рудничных вод характерно преобладание группы легких лантаноидов, с ярко выраженной церий-неодимовой специализацией. По отношению к поверхностным водам р. Хайкта превышение концентраций РЗЭ в рудничных водах штольни № 5 составляет порядка 4 000 раз. При этом для трещинно-жильных вод месторождения характерны крайне низкие содержаниями РЗЭ. Полученные результаты свидетельствуют о том, что обогащение водных сред РЗЭ в основном происходит в процессе формирования кислых рудничных вод.

Содержание РЗЭ в водных средах данного месторождения зависит от степени разбавления их дождевыми осадками. Так, концентрация РЗЭ в рудничных водах, отобранных в 2009 г. (засушливый период), варьирует от 1.5 до 16.1 мг/л, а в 2010 г. – на порядок ниже (от 0.4 до 1.3 мг/л), так как в этот период выпало большое количество осадков.

Спектры распределений индексов превышения фоновых концентраций\* элементов в поверхностных и подземных водах месторождения приведены на рис. 2. Этот график показывает, что под воздействием рудничных вод месторождения в поверхностных водах долины руч. Константиновского, на всем его протяжении, фиксируется геохимическая аномалия. В составе данной аномалии вы-

деляется следующий ряд элементов, ранжированных по индексу превышения фоновых концентраций: Ni(107)–Fe(118)–Cu(164)–Al(209)–Y(373)–Pb(1150)–Zn(1260)–Co(1800)–Mn(4800)–Cd(5900). Индекс превышения фоновых концентраций РЗЭ в поверхностных водах ручья изменяется в пределах от 180 (Lu) до 530 (Ce). Влияние этой геохимической аномалии отчетливо фиксируется и в составе вод р. Хайкта ниже впадения в нее руч. Константиновского, где отмечаются повышенные концентрации в воде Zn, Co, Cd, Mn, а также лантаноидов.

Содержания РЗЭ в породах месторождения варьируют от 163 г/т (для рудоносных метасоматитов) до 167 г/т (для гранитов Хайктинско-Орогжанского массива). Эти данные показывают, что концентрация РЗЭ в порфиридных гранитах Хайктинско-Орогжанского массива находится на уровне их средних содержаниями для гранитов верхней части континентальной коры [10]. По отношению к гранитам, более высокие концентрации РЗЭ отмечаются для турмалин-гранат-мусковит-биотит-анортит-кварцевых метасоматитов краевых частей рудной зоны. Рудоносные метасоматиты турмалин-гранат-мусковит-кварцевого состава характеризуются более низкими содержаниями лантаноидов. Для всех пород месторождения отмечается преобладание лантаноидов цериевой группы.

Основным редкоземельным минералом в порфиридных гранитах является алланит, с содержаниями РЗЭ: La – 5–7 %, Ce – 15–16 %, Nd – 2–3 %, Pr – 1–2 %. По алланиту часто отмечается развитие мелких вторичных агрегатов карбоната церия – предположительно галгенбергита-(Ce). В составе рудоносных пород месторождения редкоземельная минерализация представлена в основном алланитом и монацитом. Агрегаты алланита встречаются в различных типах метасоматических пород и характеризуются одинаковым составом. От подобного минерала из гранитов отличаются более низкими концентрациями РЗЭ: La – 5–6 %, Ce – 8–9 %, Nd – 1–2 %, Pr – до 1 %. Монацит, в виде мелкой вкрапленности (не более 10–50 мкм), наиболее широко развит в рудоносных метасоматических породах центральной части зоны, где часто отмечается в тесных сростаниях с сульфидами, реже – в виде единичных включений в гранате. Кроме того, в составе турмалин-гранат-мусковит-биотит-ортоклаз-анортит-кварцевых метасоматитов краевых частей зоны установлен и крайне редкий в природе минерал из группы арсеносиликатов – червандонит-(Ce) [5] с концентрациями РЗЭ: La – 5–6 %, Ce – 13–14 %, Nd – 4–5 %, Pr – 1–2 %.

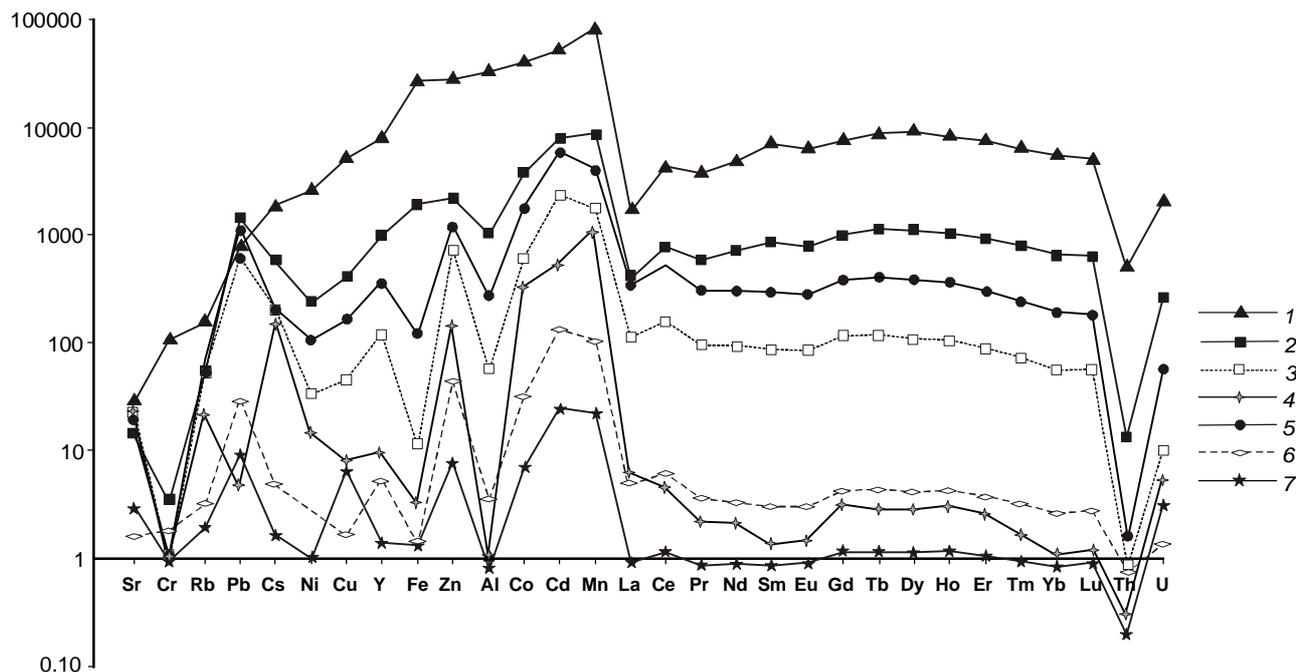
На диаграмме распределений концентраций РЗЭ, нормированных к хондриту, граниты и метасо-

\*Индекс превышения фоновых концентраций  $K_f = C_i/C_f$ , где  $C_i$  – содержание элементов в пробе,  $C_f$  – фоновые концентрации элемента. За фоновые концентрации приняты содержания элементов в поверхностных водах р. Хайкта (проба Рг7), не подверженных влиянию поверхностных и подземных вод месторождения.

Таблица 2. Содержание растворимых форм редкоземельных элементов в подземных и поверхностных водах Березитового рудного поля (мкг/л).

Год отбора проб	2009														2010														
	Pr9	Pr2	Pr3	Pr4	Pr8	Pr5	Pr6	Pr7	53к	54к	55к	56к	57к	58к	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
La	1441.87	346.68	353.52	345.77	5.51	289.34	308.23	0.88	98.36	199.50	189.20	191.50	4.68	0.80	5691.57	1016.31	1027.24	1020.35	6.11	711.14	676.74	1.31	210.20	523.50	501.30	433.90	8.02	1.48	
Ce	842.20	133.25	135.19	134.24	0.51	76.28	64.21	0.23	21.84	71.81	69.10	49.06	0.83	0.20	4247.04	627.59	632.01	624.41	1.89	297.10	227.22	0.87	82.10	315.90	302.30	176.10	2.90	0.77	
Nd	1053.91	127.58	129.29	127.65	0.20	51.66	36.50	0.15	13.03	63.00	60.60	31.23	0.45	0.13	179.70	21.81	22.09	21.86	0.04	9.22	6.87	0.03	2.41	10.81	10.31	5.71	0.09	0.03	
Eu	993.81	134.12	136.02	134.72	0.42	55.57	46.43	0.13	15.50	65.88	63.08	37.35	0.56	0.15	142.25	18.04	18.43	18.20	0.05	6.96	5.98	0.02	1.93	8.97	8.54	5.03	0.07	0.02	
Tb	775.75	95.12	97.90	96.63	0.25	34.85	31.62	0.09	9.52	46.00	44.06	26.05	0.36	0.10	125.40	16.19	16.56	16.29	0.05	5.79	5.38	0.02	1.66	7.83	7.45	4.53	0.07	0.02	
Ho	329.60	40.79	41.62	41.08	0.12	14.07	13.23	0.04	3.98	18.90	18.06	10.97	0.17	0.05	37.16	4.69	4.81	4.74	0.01	1.54	1.40	0.01	0.44	2.24	2.12	1.25	0.02	0.01	
Tm	226.62	27.37	28.08	27.63	0.05	8.60	7.54	0.04	2.32	12.60	11.98	6.81	0.11	0.04	31.13	3.80	3.91	3.85	0.01	1.19	1.03	0.01	0.34	1.83	1.74	0.99	0.02	0.01	
Lu	16118.00	2613.34	2646.67	2617.42	15.21	1563.31	1432.37	3.82	463.63	1348.76	1289.84	980.47	18.34	3.79	83.49	86.99	86.88	86.89	93.77	91.78	92.14	90.81	92.30	87.82	87.83	90.52	92.50	89.84	
LREE, %	16.51	13.01	13.12	13.11	6.23	8.22	7.86	9.19	7.70	12.18	12.17	9.48	7.50	10.16	4.32	8.60	8.55	8.50	81.86	22.86	27.77	14.18	28.79	10.76	10.73	19.12	28.74	15.36	
HREE, %	0.53	0.50	0.50	0.50	0.43	0.52	0.51	0.60	0.52	0.51	0.50	0.51	0.52	0.56															

Примечание. 1–4 – рудничные воды месторождения (1 – карьер, штольня № 5, 2–4 – устье штольни № 2); 5 – трещинно-жилые воды из разлома “Центральный”; 6 – 7 – поверхностные воды руч. Константиновский, верхняя и средняя части; 8 – р. Хайкта, выше впадения руч. Константиновского; 9 – рудничные воды Березитового месторождения (штольня № 2); 10–12 – воды руч. Константиновского, верхняя, средняя и нижняя части; 13 – воды р. Хайкта, ниже впадения руч. Константиновского; 14 – подземные грунтовые воды долины р. Хайкта (гидрогеологическая скважина, район штольни № 1). Определение содержания элементов в водных пробах выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7500 в ДВГИ ДВО РАН (аналитики М.Г. Блохин, Е.В. Еловский).



**Рис. 2.** Спектры распределения индексов превышения фоновых концентраций элементов в подземных и поверхностных водах Березитового рудного поля.

1 – рудничные воды штольни № 5; 2 – рудничные воды штольни № 2 (среднее из 3 анализов, отбор 2009 г.); 3 – рудничные воды штольни № 2 (отбор 2010 г.); 4 – трещинно-жильные воды из разлома “Центральный”; 5 – руч. Константиновский (среднее из 2 анализов, отбор 2009 г.); 6 – р. Хайкта, ниже впадения в нее руч. Константиновского. 7 – подземные воды долины р. Хайкта. За фоновые содержания приняты концентрации элементов в водной пробе Pr7, отобранной из р. Хайкта, выше устья руч. Константиновского (см. рис. 1).

матиты месторождения образуют серию сближенных однотипных пологих кривых спектров (рис. 3). Для них характерно слабо фракционированное распределение РЗЭ с обогащением легкими и обеднением тяжелыми лантаноидами ( $La_n/Yb_n - 6-17$ ), а также наличие четко выраженной отрицательной европиевой аномалии ( $Eu/Eu^* - 0.43-0.78$ ). Сходный характер распределений РЗЭ в гранитах и рудоносных метасоматитах месторождения однозначно свидетельствует о том, что источником РЗЭ рудоносных метасоматитов являются вмещающие их граниты, по которым была сформирована рудоносная зона. При этом процессы метасоматоза и рудообразования не сопровождались дополнительным привнесением РЗЭ, а только привели к дифференцированному перераспределению концентраций РЗЭ в пределах рудной зоны, а именно: обеднению турмалин-гранат-мусковит-кварцевых пород, обогащению краевых метасоматитов турмалин-гранат-мусковит-биотит-ортоклаз-анортит-кварцевого состава.

Изучение характера распределений растворимых форм РЗЭ в подземных и поверхностных водах, нормированных к хондриту, показывает, что для всех изученных водных сред отмечаются сходные черты в

распределении концентраций РЗЭ, несмотря на различия в уровнях их содержаний в воде (рис. 3). При этом спектры распределений РЗЭ в породах и водах по конфигурации сопоставимы между собой. Некоторые особенности характера распределения РЗЭ в водных средах, по отношению к породам, определяются наличием более выраженной европиевой аномалии ( $Eu/Eu^* - 0.43-0.60$ ), а также значительным разбросом соотношений между легкими и тяжелыми лантаноидами ( $La_n/Yb_n - 4-80$ ). При этом наиболее существенные отличия в характере распределения РЗЭ характерны для высокоминерализованных рудничных вод, с наиболее высокими содержаниями лантаноидов, в составе которых отмечается увеличение доли тяжелых лантаноидов, а также наиболее слабая степень фракционирования РЗЭ ( $La_n/Yb_n - 4-8$ ). При этом спектр распределения в области легких лантаноидов характеризуется преобладанием Ce, Nd, Pr и Sm над La. По мере уменьшения содержаний РЗЭ в водных растворах, связанных с разбавлением рудничных вод грунтовыми водами и атмосферными осадками, спектр распределений элементов в этой области принимает стандартный вид, с постепенным уменьшением концентраций от La к Eu.

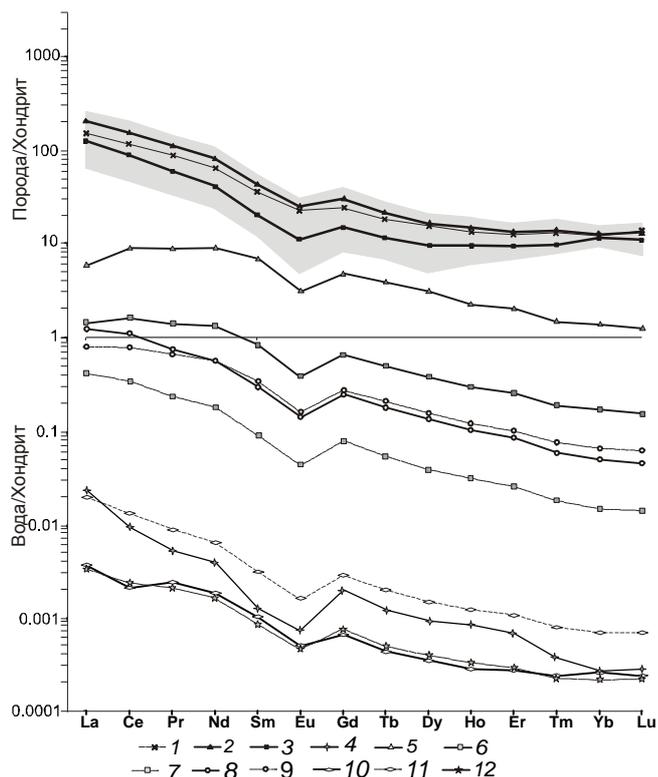


Рис. 3. Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в породах и водных средах Березитового месторождения.

Основные типы пород: 1 – порфиридные биотит-роговообманковые граниты Хайктинско-Орогжанского массива (среднее из 3 анализов); 2 – метасоматиты турмалин-гранат-мусковит-биотит-ортоклаз-анортит-кварцевого состава (среднее из 3 анализов); 3 – турмалин-гранат-мусковит-кварцевые метасоматиты с золотосодержащей сульфидной минерализацией (среднее из 4 анализов). Типы водных сред: 4 – подземные трещинно-жильные воды из разлома “Центральный”; 5 – рудничные воды центральной части месторождения (штольня № 5); 6–7 – рудничные воды штольни № 2 (6 – среднее из 3 анализов, пробы 2009 г., 7 – проба 2010 г.); 8–9 – поверхностные воды руч. Константиновский (8 – среднее из 2 анализов, пробы 2009 г., 9 – среднее из 3 анализов, пробы 2010 г.); 10–11 – поверхностные воды р. Хайкта (10 – выше по течению от устья руч. Константиновского, 11 – ниже по течению от устья руч. Константиновского); 12 – подземные воды долины р. Хайкта. Серым показано поле изменения концентрации редкоземельных элементов в породах и рудах Березитового месторождения.

Для подземных и поверхностных вод, с фоновыми концентрациями лантаноидов, профили распределений РЗЭ сходны с профилем распределений РЗЭ в породах месторождения. Полученные данные показывают, что основные особенности распределения фоновых концентрации РЗЭ в поверхностных водах р. Хайкта вероятней всего определяются геохимическими свойствами гранитов Хайктинско-Орогжанского массива.

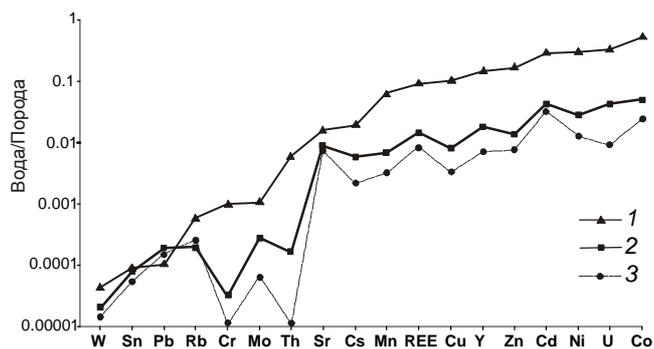
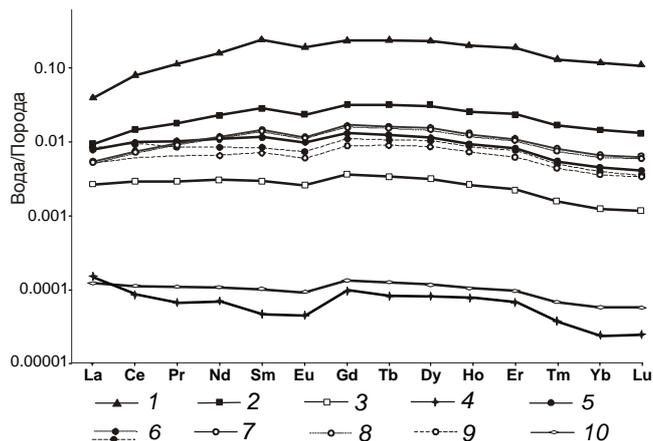


Рис. 4. Спектры распределения коэффициентов концентраций элементов в рудничных и поверхностных водах Березитового рудного поля, нормированные к рудоносным породам месторождения.

1 – рудничные воды штольни № 5; 2 – рудничные воды штольни № 2 (отбор 2009 г.); 3 – поверхностные воды руч. Константиновский (отбор 2009 г.)

Следует особо отметить, что близкие значения концентраций РЗЭ в различных по составу породах месторождения и однотипный характер их распределения позволяют рассматривать данную территорию в качестве уникальной модели для выявления особенностей фракционирования РЗЭ в водных средах зоны гипергенеза сульфидных руд. При этом выявленная закономерность совпадения профилей распределения РЗЭ в породах и пресных маломинерализованных водах рассматриваемой территории позволяет предполагать, что РЗЭ в пресных водных средах могут являться своеобразными трассерами, отражающими особенности геохимии РЗЭ в водовмещающих породах. Однако эта особенность распределения РЗЭ в пресных слабоминерализованных водах требует дополнительных региональных исследований особенностей характера фракционирования РЗЭ в системе “вода-порода” в зоне гипергенеза различных по составу пород.

Особенности накопления и миграции РЗЭ в поверхностных и подземных водах зоны гипергенеза сульфидных руд рассмотрены по соотношениям их концентраций в системе вода-порода [25]. Для этого было проведено нормирование концентраций растворенных форм элементов (мг/л) к их содержаниям в рудоносных породах (г/т). Полученные при этом коэффициенты концентраций элементов можно рассматривать как упрощенный вариант расчета коэффициентов водной миграции, приведенного в работе [13], которые в целом отражают основные особенности подвижности элементов в водной среде и интенсивность их выноса из зоны гипергенеза. Анализ полученных результатов показывает, что в рудничных водах месторождения происходит селективное на-



**Рис. 5.** Спектры распределения коэффициентов концентрации редкоземельных элементов в подземных и поверхностных водах Березитового рудного поля, нормированные к рудоносным породам месторождения.

1 – рудничные воды штольни № 5; 2 – рудничные воды штольни № 2 (отбор 2009 г.); 3 – рудничные воды штольни № 2 (отбор 2010 г.); 4 – трещинно-жильные воды из разлома “Центральный”; 5–6 – руч. Константиновский в верхнем (5) и среднем (6) течении (отбор 2009 г.); 7–9 – руч. Константиновский в верхнем (7), среднем (8) и нижнем (9) течении (отбор 2010 г.); 10 – р. Хайкта, ниже впадения руч. Константиновского.

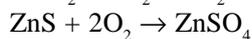
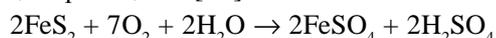
копление следующих наиболее легкоподвижных элементов:  $Mn < REE < Cu < Y < Zn < Cd < Ni < U < Co$  (рис. 4). При этом накопление в составе рудничных вод  $Cd$ ,  $Ni$  и  $Co$  связано с растворением сфалерита ( $Cd$ ), пирита и пирротина ( $Co$  и  $Ni$ ), где эти элементы являются ведущими элементами-примесями в составе данных минералов. По степени миграции РЗЭ сопоставимы с такими элементами, как  $Cu$  и  $Zn$ , которые в кислой среде формируют легкоподвижные комплексные соединения.

Более детально спектры распределений коэффициентов концентраций редкоземельных элементов, нормированных к рудоносным породам месторождения, для различных вод рудного поля приведены на рис. 5. Анализ полученных спектров показывает, что в процессе формирования кислых рудничных вод происходит фракционирование в процессах миграции РЗЭ из вмещающих пород, приводящих к обогащению средней части спектра. При этом степень выщелачивания и накопления для легких и тяжелых лантаноидов имеет противоположную тенденцию. Для группы легких РЗЭ характерно четко выраженная тенденция резкого увеличения накопления от  $La$  до  $Sm$ . В группе тяжелых лантаноидов происходит медленное уменьшение накопления РЗЭ от  $Gd$  до  $Lu$ . Аналогичные примеры обогащения кислых вод РЗЭ средней части спектра приведены в работах [16, 22,

24]. Выявленная закономерность накопления РЗЭ и их перераспределения в ходе формирования кислых рудничных вод в значительной степени отличается от приведенных в литературе данных [19] о характере фракционирования лантаноидов в растворенной форме в кислых термальных водах о. Кунашира. Для последних характерно закономерное нарастание накопления от группы легких к группе тяжелых РЗЭ. Возможно, что в сульфатных кислых термальных водах о. Кунашира существенную роль во фракционировании РЗЭ играл температурный фактор, который не характерен для рудничных вод рассматриваемого месторождения.

Для водных сред с нейтральным показателем  $pH$  и низкой степенью минерализации спектр распределений коэффициентов концентраций РЗЭ, нормированных к породе, остается однотипным по форме для группы средних и тяжелых лантаноидов, но резко меняется для легких. В этой области отмечается закономерное уменьшение значений коэффициентов концентраций от  $La$  до  $Eu$ . В целом, более высокие значения концентраций для группы средних и тяжелых РЗЭ, несомненно, отражают их более высокую миграционную способность в водных средах, которая характерна как для высокоминерализованных кислых вод, так и для нейтральных пресных вод со слабой степенью минерализации. Полученные данные подтверждают выявленную рядом авторов [6–8, 18, 19, 23, 26] закономерность о более слабых миграционных способностях в водных средах группы легких лантаноидов.

Одним из основных источников РЗЭ в кислых рудничных водах вероятней всего являются сульфидные минералы, которые наименее устойчивы в зоне гипергенеза. В процессе химического выветривания происходит разложение основных сульфидных минералов месторождения (пирит, сфалерит и др.) в хорошо растворимые сульфаты по следующим реакциям [12]:



Образование серной кислоты в процессе формирования рудничных вод способствует увеличению в водной среде концентраций сульфат-иона и водород-иона, что определяет снижение  $pH$  этих вод и резкое увеличение окислительно-восстановительного потенциала. При непрерывном образовании  $H_2SO_4$ , понижении  $pH$  среды возникают условия для сернокислотного выщелачивания. При этом формирующийся в водной среде  $H_2S$ , наряду с другими формами серы, является основным источником энергии для существования ряда специ-

фических бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* и ряда других ацидофильных тионовых бактерий, которые окисляют соединения серы до серной кислоты, что еще больше понижает значение водородного потенциала и влияет на подвижность гидролизаторов [16].

Сопоставление концентраций РЗЭ в поверхностных и подземных водах Березитового месторождения с наиболее характерными параметрами их химического состава показывает, что выявляется прямая зависимость концентраций РЗЭ от содержания в водной среде сульфат-иона и двухвалентного оксида железа (рис. 6). Это свидетельствует о том, что миграция РЗЭ в сульфатных кислых водах осуществляется преимущественно в виде комплексов с сульфат-ионом, где, вероятней всего, ведущую роль играют сложные соединения сульфатов железа.

Выявленные закономерности накопления и миграции РЗЭ в водных средах месторождения объясняются особенностями их химических свойств. Все РЗЭ, по растворенным формам миграции химических элементов, относятся к 8-электронным элементам-комплексобразователям, концентрация которых в водных растворах зависит от кислотно-щелочных условий среды и наличия лигандов, способных образовывать с РЗЭ различные комплексные соединения. В кислотных средах наибольшее сродство к РЗЭ имеет лиганда  $(\text{SO}_4)^{2-}$ , которая образуется при растворении сульфидных руд, что в значительной степени и определяет высокие концентрации РЗЭ в кислых сульфатных водах месторождения. Устойчивость 8-электронных элементов-комплексобразователей в водных средах увеличивается с ростом заряда иона элемента, его ионного потенциала и электроотрицательности. Поэтому с увеличением порядкового номера элемента в ряду La-Lu увеличивается накопление РЗЭ в водной среде, более устойчивых по своим миграционным способностям. Эта закономерность в целом выдерживается для водных сред зоны гипергенеза сульфидных руд месторождения, хотя полностью и не объясняет выявленную специфику селективного накопления РЗЭ средней части ряда. Возможно, это определяется тем, что ионы тяжелых РЗЭ могут быть малоустойчивыми в сульфатных комплексных соединениях.

Полученные данные о высоких содержаниях РЗЭ в рудничных водах Березитового месторождения позволяют считать, что высокоминерализованные сульфатные воды, находящиеся в зоне гипергенеза сульфидных руд, могут в перспективе рассматриваться в виде потенциального перспектив-

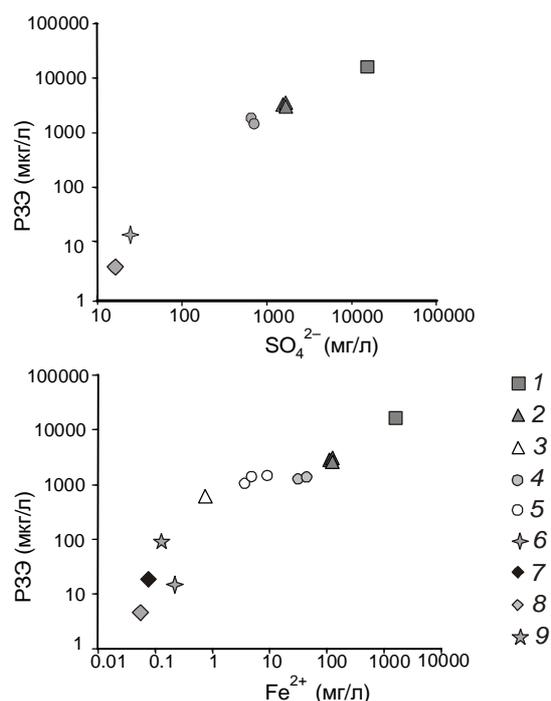


Рис. 6. Зависимости изменения концентраций РЗЭ от содержания иона  $\text{SO}_4^{2-}$  и катиона  $\text{Fe}^{2+}$  в подземных и поверхностных водах Березитового рудного поля.

1–3 – рудничные воды штольни № 5 (1) и штольни № 2 (2 – отбор 2009 г., 3 – отбор 2010 г.), 4–5 – поверхностные воды руч. Константиновского (4 – отбор 2009 г., 5 – отбор 2010 г.); 6 – трещинно-жильные воды из разлома “Центральный”; 7–8 – поверхностные воды р. Хайкта (7 – ниже впадения руч. Константиновского, 8 – выше впадения руч. Константиновского); 9 – подземные воды долины р. Хайкта.

ного жидкого минерального сырья для промышленной добычи РЗЭ. Наличие в водных растворах высоких концентраций РЗЭ, в виде легко извлекаемых форм, может существенно минимизировать стоимость работ по добыче лантаноидов. Возможно, что получение РЗЭ из минерализованных растворов может оказаться более экономически выгодным, чем разработка коренных месторождений РЗЭ. В этом плане особый практический интерес представляет изучение РЗЭ в кислых дренажных водах и прудах отстойников, которые в больших объемах развиты в местах хранения отходов переработки сульфидных руд, в том числе и на Дальнем Востоке России [17].

Высокие миграционные свойства лантаноидов позволяют рассматривать их в виде сопутствующих индикаторных элементов для выявления месторождений сульфидных руд при использовании гидрогеохимических методов поисков полезных ископаемых.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рудничные воды Березитового месторождения как продукт системы физико-химического взаимодействия вода–порода, при значительном участии атмосферного воздуха, в процессе окисления сульфидных минералов руд способствуют формированию подземных сульфатных вод, которые содержат в растворенных формах аномально высокие концентрации тяжелых металлов и РЗЭ.

2. Уровень концентраций РЗЭ в рудничных водах зоны окисления сульфидных руд месторождения определяется физико-химическими процессами их формирования и зависит от содержания в водной среде сульфат-иона.

3. РЗЭ в растворенных формах в сульфатных водных средах имеют высокую миграционную способность. По степени миграции РЗЭ относятся к группе таких легкоподвижных элементов, как Cu, Zn, U.

4. Формирование сульфатных вод способствует накоплению в водной среде растворимых форм РЗЭ средней группы. Аналогичная закономерность распределения РЗЭ выявлена итальянскими исследователями [27] при исследовании рудничных вод в районе добычи Cu-Pb-Zn-содержащих руд.

5. Высокие содержания РЗЭ в изученных рудничных водах позволяют считать, что кислые сульфатные воды, формирующиеся в зоне окисления сульфидных руд, могут в перспективе рассматриваться в виде потенциального перспективного жидкого минерального сырья для промышленной добычи РЗЭ.

Авторы приносят благодарность руководству и геологическому персоналу ООО “Березитовый рудник” за оказанную помощь в выполнении полевых исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №12-05-31326.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белогуб Е.В. Гипергенез сульфидных месторождений Южного Урала: Автореф. дис.... д-ра геол.-минер. наук. СПб., 2009. 40 с.
2. Вах А.С., Степанов В.А., Авченко О.В. Березитовое золото-полиметаллическое месторождение: геологическое строение и состав руд // Руды и металлы. 2008. № 6. С. 44–55.
3. Вах А.С., Авченко О.В., Карабцов А.А. и др. Первая находка гротита в золоторудных месторождениях // Докл. РАН. 2009. Т. 428, № 3. С. 353–357.
4. Вах А.С., Моисеенко В.Г., Степанов В.А. и др. Березитовое золото-полиметаллическое месторождение // Докл. РАН. 2009. Т. 425, № 2. С. 204–207.
5. Вах А.С., Авченко О.В., Карабцов А.А. Черандонит (Ce) – вторая находка в мире // Тихоокеан. геология. 2010. Т. 29, № 3. С. 14–23.
6. Вах Е.А., Харитонова Н.А. Геохимия и распределение редкоземельных элементов в подземных водах и водовмещающих породах Фадеевского месторождения минеральных вод // Региональная геология и металлогения. 2010. № 43. С. 106–113.
7. Вах Е.А., Харитонова Н.А. Геохимия и распределение редкоземельных элементов в подземных водах и водовмещающих породах месторождения минеральных вод Нижние Лужки // Инженерная геология. 2010. № 4. С. 60–67.
8. Вах Е.А., Харитонова Н.А. Содержание РЗЭ в минеральных водах и водовмещающих породах Фадеевского месторождения (Приморский край) // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 1. С. 114–119.
9. Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России / Под ред. А.И. Ханчука. Владивосток: Дальнаука, 2006. Кн. 1. 572 с.
10. Григорьев А.Г. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УРО РАН, 2009. 381 с.
11. Козак З.П., Вахтомин К.Д. Государственная геологическая карта Российской Федерации. 1 : 200 000. 2-е изд-е. Становая серия. N-51-XIV (Тахтамыгда). СПб.: ВСЕГЕИ, 2000.
12. Крайнов С.Р., Швеиц В.М. Гидрохимия. М.: Недра, 1992. 463 с.
13. Перельман А.И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1979. 423 с.
14. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.: АН СССР, 1951. 334 с.
15. Степанов В.А., Мельников А.В., Вах А.С. и др. Приамурская золоторудная провинция. Благовещенск: АмГУ, НИГТЦ ДВО РАН, 2008. 323 с.
16. Табакблат Л.С. Особенности формирования микроэлементного состава шахтных вод при разработке рудных месторождений // Водные ресурсы. 2002. Т. 29, № 3. С. 364–376.
17. Тарасенко И.А., Зиньков А.В. Экологические последствия минерало-геохимических преобразований хвостов обогащения Sn-Ag-Pb-Zn руд (Приморье, Дальнегорский район). Владивосток: Дальнаука, 2001. 194 с.
18. Харитонова Н.А., Челноков Г.А., Вах Е.А. Геохимия Фадеевского месторождения минеральных вод // Тихоокеан. геология. 2010. Т. 29, № 1. С. 83–97.
19. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Поведение редкоземельных элементов в условиях смешения вод разных типов (о. Кунашир, Курильские о-ва) // Тихоокеан. геология. 2010. Т. 29, № 2. С. 97–111.
20. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Особенности накопления и фракционирования редкоземельных элементов в поверхностных водах Дальнего Востока в условиях природных и антропогенных аномалий // Геохимия. 2011. № 3. С. 523–549.
21. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд-е., исправл. и доп. М.: Недра, 1998. 366 с.: Ил. ISBN 5-247-03804-5.
22. Яхонтова Л.К., Зверева В.П. Основы минералогии гипергенеза. Владивосток: Дальнаука, 2000. 336 с.
23. Gimeno M.J., Auque L.F., Nordstrom D.K. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effect of aluminum // Chem. Geol. 2000. V. 165. P. 167–180.
24. Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Rare earth elements in river waters // Earth Planet. Sci. Lett. 1988. V. 89. P. 35–47.

25. Johannesson K.H., Lyons W.B., Yelken M.A. et al. Geochemistry of rare earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: complexation behavior and middle rare-earth element enrichments // *Chem. Geol.* 1996. V. 133. P. 125–144.
26. Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Vakh E.A. Rare earth elements in high pressure CO<sub>2</sub> groundwater from volcanic-sedimentary bedrocks of Sikhote-Alin ringe, Russia // *Global Groundwater Resources and Management*, Jodhpur. 2009. P. 311–329.
27. Protano G., Riccobono F. High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu-Pb-Zn mining area // *Environmental Pollution*. 2002. V. 117. P. 499–514.

*Рекомендована к печати О.В. Чудаевым*

*E.A. Vakh, A.S. Vakh, N.A. Kharitonova*

**The presence of REE in the waters of the hypergenetic zone of the sulfide ores, the Beresitovy deposit (Upper Priamurie)**

The contents and distribution of REE in the ground and surface waters in the zones of gold-sulfide ores hepergenesis of the Beresitovy deposit, Upper Priamurie, have been studied for the first time. Anomalous high REE concentrations have been revealed in the ore waters of the deposit and surface waters of the Konstantinovsky Stream as well. The obtained results have been correlated with the background REE concentrations in the surface waters of the ore field and data on concentration of these elements in granites and ore-bearing metasomatites of the deposit. It was demonstrated that the content and specific features of REE accumulation in aqueous medium are determined by physical- chemical processes in the hypergenetic zone of the sulfide ores rather than by the presence of high REE concentrations in granites. It was established that in the course of the ore waters formation a selective accumulation of lanthanoids of middle group occurs. In addition, in the line La-Lu a degree of migration abilities of lanthanoids is increased from light to heavy.

**Key words:** REE, hepergenesis, surface and ground waters, Beresitovy deposit, Upper Priamurie.