

Б. А. КОЛОТОВ, А. М. ЭЛЕНБОГЕН

О СПЕЦИФИКЕ ФОРМ МИГРАЦИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 28 II 1972)

Многочисленными работами ((¹⁻⁴) и др.) показано, что в водах того или иного природного объекта всегда существуют элементы, подчеркивающие его специфику. С недавнего времени стало ясно, что растворенные элементы мигрируют в самых разнообразных формах. Нами предпринята попытка показать, что формы миграции того или иного элемента в подземных водах также могут быть специфичны для определенного природного объекта.

Миграция большинства химических элементов в подземных водах осуществляется в виде комплексных соединений как неорганического, так и органического характера. Расчетами показано и подтверждено экспериментально (⁵⁻¹⁴), что доля концентрации микроэлемента, закомплексованного с определенным лигандом, зависит от концентрации этого лиганда в водах и константы устойчивости комплекса.

Следовательно, форма существования микроэлемента в водах во многом определяется химическим составом природных вод, который, в свою очередь, для горно-складчатых областей обусловлен физико-географической зональностью и литолого-минералогическим составом водосодержащих пород. Это можно показать, выбрав типичные гидрогеохимические обстановки (типы вод) и рассчитав формы миграции микроэлементов, исходя из концентраций лигандов и известных констант устойчивости комплексных соединений (см. табл. 1) *.

Из табл. 1 следует, что физико-географическая зональность является одним из существенных факторов, определяющих формы миграции элементов в водах. Это, в свою очередь, означает, что можно говорить о зональности форм миграции микроэлементов, хотя выражена она не столь ярко, как для основных компонентов, формирующих химический состав вод.

От высокогорья к низкогорью формы миграции большинства химических элементов усложняются, увеличивается доля карбонатных и сульфатных комплексов в общем балансе миграционных форм. В то же время некоторые элементы, например Hg, Al, F, образующие весьма прочные соединения с природными лигандами ($pK > 5$), мигрируют в виде однотипных комплексов независимо от состава подземных вод.

Изменение химического состава вод, как известно, подчиняется не только региональным, но и локальным (азональным) факторам. Можно предположить, что существуют специфические формы миграции микроэлементов и в азональных водах. Действительно, формы миграции для различных локальных объектов (рудные месторождения различных типов, фумаролы, минеральные источники и т. д.) обнаруживают характерные черты в зависимости от типа объекта (табл. 1).

* Значения констант устойчивости комплексных соединений взяты в основном из (¹⁵⁻¹⁸). В таблицу включены формы миграции, составляющие не менее 10% общего содержания элемента в водах. Методика расчета приведена в работе (¹⁹).

Преобладающие формы миграции микроэлементов

Высотные пояса (А) или месторожд. и др. объекты (Б)	Главные (А) или характерные (Б) анионы (их примерн. содерж., мг/л)	pH	Σ ионов, г/л	Cu	Zn	Pb	
А. Воды горно-							
Высокогорье	HCO ₃ ⁻ (6—30)	6,0—6,9	0,01—0,04	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	
	HCO ₃ ⁻ (20—50) Cl ⁻ (2—16)	6,2—7,0	0,04—0,08	Cu ²⁺ CuHCO ₃ ⁺	Zn ²⁺ ZnHCO ₃ ⁺	Pb ²⁺ Pb ²⁺	
Среднегорье	HCO ₃ ⁻ (50—140) Cl ⁻ (2—8)	6,4—7,1	0,08—0,20	Cu ²⁺ CuCO ₃ ⁰ CuHCO ₃ ⁺	Zn ²⁺ ZnCO ₃ ⁰ ZnHCO ₃ ⁺	Pb ²⁺ PbHCO ₃ ⁺ PbCO ₃ ⁰ Pb ²⁺	
	HCO ₃ ⁻ (120—210) SO ₄ ²⁻ (4—40)	6,6—7,3	0,20—0,40	CuCO ₃ ⁰ CuHCO ₃ ⁺ CuCO ₃ ⁰ Cu ²⁺	Zn ²⁺ ZnHCO ₃ ⁺ ZnCO ₃ ⁰ Zn ²⁺	PbCO ₃ ⁰ PbHCO ₃ ⁺ PbCO ₃ ⁰ Pb ²⁺	
Низкогорье	HCO ₃ ⁻ (200—300) SO ₄ ²⁻ (8—60) Cl ⁻ (4—10)	6,9—7,6	0,40—0,60	CuCO ₃ ⁰ CuHCO ₃ ⁺ CuCO ₃ ⁰ Cu ²⁺	Zn ²⁺ ZnHCO ₃ ⁺ ZnCO ₃ ⁰ Zn ²⁺	PbCO ₃ ⁰ PbHCO ₃ ⁺ PbCO ₃ ⁰ Pb ²⁺	
	HCO ₃ ⁻ (300—400) SO ₄ ²⁻ (20—200) Cl ⁻ (6—20)	7,2—8,2	0,60—1,00	CuCO ₃ ⁰ CuHCO ₃ ⁺ CuCO ₃ ⁰ Cu ²⁺	ZnHCO ₃ ⁺ ZnCO ₃ ⁰ Zn ²⁺ ZnHCO ₃ ⁺	PbHCO ₃ ⁺ PbCO ₃ ⁰ Pb ²⁺ PbOH ⁺	
	SO ₄ ²⁻ (200—600) HCO ₃ ⁻ (300—400) Cl ⁻ (10—40)	7,5—8,0	1,00—2,00	CuCO ₃ ⁰ CuHCO ₃ ⁺ CuCO ₃ ⁰ Cu ²⁺	ZnCO ₃ ⁰ Zn ²⁺ ZnCO ₄ ^c Zn ²⁺	PbCO ₃ ⁰ PbSO ₄ ⁰ PbOH ⁺ Pb ²⁺	
Б. Воды «зональн							
Сульфидные, интенс. окисляющиеся месторожд.	SO ₄ ²⁻ (1000—200000) Cl ⁻ (5—1200)	≤3,0	1,5—260,0	CuSO ₄ ⁰	ZnSO ₄ ⁰	² Pb(SO ₄) ₂ ⁻ ⁴ PbSO ₄ ⁰	
Сульфидные, слабо окисляющиеся	SO ₄ ²⁻ (150—1000) Cl ⁻ (5—200)	3,5—5,5	0,3—1,5	CuSO ₄ ⁰ Cu ²⁺	ZnSO ₄ ⁰ Zn ²⁺	PbSO ₄ ⁰ Pb ²⁺	
Редкометалльные с сульфидами	SO ₄ ²⁻ (10—250) HCO ₃ ⁻ (20—200) Cl ⁻ (2—30) F ⁻ (0,5—8,0)	4,5—6,5	0,1—0,8	CuHCO ₃ ⁺ Cu ²⁺ CuSO ₄ ⁰	Zn ²⁺ ZnSO ₄ ⁰ ZnHCO ₃ ⁺	Pb ²⁺ ² PbSO ₄ ⁰ PbHCO ₃ ⁺	
Редкометалльные в гранитоидах	HCO ₃ ⁻ (50—300) SO ₄ ²⁻ (4—60) Cl ⁻ (2—20) F ⁻ (0,5—8,0)	6,5—7,5	0,1—0,6	CuHCO ₃ ⁺ CuCO ₃ ⁰ Cu ²⁺	Zn ²⁺ ZnHCO ₃ ⁺ ZnCO ₃ ⁰	Pb ²⁺ PbHCO ₃ ⁺ PbCO ₃ ⁰	
Редкометалльные в карбонатных породах	HCO ₃ ⁻ (200—600) SO ₄ ²⁻ (20—150) Cl ⁻ (10—60) F ⁻ (0,5—6,0)	7,4—8,6	0,4—1,5	CuCO ₃ ⁰ CuHCO ₃ ⁺	ZnCO ₃ ⁰ Zn ²⁺ ZnHCO ₃ ⁺	PbCO ₃ ⁰ PbOH ⁺	
Редкометалльные в щелочных алюмосиликатах (Ловозерский массив)	H ₃ SiO ₄ (140—13000) F ⁻ (750—15000) CO ₃ (800—2600)	9,0—12,0	4,0—70,0	HCuO ₂ ⁻ Cu(CO ₃) ₂ ²⁻ Cu(OH) ₃ ⁻	HZnO ₂ ⁻ ZnCO ₃ ⁰ ZnO ₂ ²⁻	Pb(CO ₃) ₂ ²⁻ HPbO ₂ ⁻	
Фумарольные воды хлоридного типа (вулкан Эбеко и др. (19))	Cl ⁻ (10000—15000) SO ₄ ²⁻ (500—1500)	≤3,0	12,0—18,0	CuSO ₄ ⁰ CuCl ⁺ Cu ²⁺	ZnSO ₄ ⁰ ZnCl ⁺ Zn ²⁺	PbCl ₂ ⁰ PbCl ⁺	
Углекислые источники (типа Джульфы, Арзни)	Cl ⁻ (400—10000) HCO ₃ ⁻ (200—1000)	6,0—7,5	1,0—20,0	CuHCO ₃ ⁺ CuCO ₃ ⁰ ZnCO ₃ ⁰	ZnHCO ₃ ⁺ Zn ²⁺ Zn(HS) ₂ ⁻	PbCl ⁺ PbCl ₂ ⁰ Pb(HS) ₂ ⁰ Pb(HS) ₂ ⁻	
Сероводородные источники (типа Шемахи, Мацесты)	Cl ⁻ (3000—9000) HCO ₃ ⁻ (200—500) HS ⁻ (50—100)	7,0—8,3	6,0—15,0	Cu(HS) ₂ ⁻	Zn(HS) ₂ ⁻	Pb(HS) ₂ ⁰ Pb(HS) ₂ ⁻	
Содовые воды (Кулунда, Бараба)	CO ₃ ²⁻ (40—40000) Cl ⁻ (50—40000) HCO ₃ ⁻ (600—2000)	9,0—10,0	1,5—180,0	Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	ZnCO ₃ ⁰	Pb(CO ₃) ₂ ²⁻ PbCO ₃ ⁰	

* С использованием данных С. Р. Крайнова (10,11).

Так, медь в водах интенсивно окисляющихся сульфидных месторождений мигрирует исключительно в виде сульфатных комплексов; в пределах щелочных массивов — в форме отрицательно заряженных гидроокисей; в сероводородных источниках — в форме гидросульфидных соединений. Свинец мигрирует в водах сульфидных месторождений в виде сульфатных и дисульфатных комплексов; в водах редкометалльных месторождений — в форме гидрокарбонатных и карбонатных комплексов; в фумарольных водах хлоридного типа — в виде хлоридных комплексов и т. д.

Заметим, что формы миграции микроэлементов рассчитывались только для неорганических лигандов, как определяющих химический тип воды. Известные данные по константам устойчивости говорят о значительной стойкости металлорганических комплексов. Очевидно, что зональность

в подземных водах (расчетные данные)

Cd	Ag	Hg	Be *	Sn	Sr	Co	Al	F *
----	----	----	------	----	----	----	----	-----

складчатых областей

Cd ²⁺	Ag ⁺	HgOH ⁺	Be ²⁺	SnOH ³⁺	Sr ²⁺	Co ²⁺	H ₂ AlO ₃ ⁻	AlF ²⁺
Cd ²⁺	Ag ⁺	HgCl ⁺	Be ²⁺	SnOH ³⁺	Sr ²⁺	Co ²⁺	H ₂ AlO ₃ ⁻	AlF ²⁺
Cd ²⁺	Ag ⁺	HgOH ⁺	BeOH ⁺					
CdHCO ₃ ⁺	AgCl ⁰	HgCl ⁺	BeOH ⁺	SnOH ³⁺	Sr ²⁺	Co ²⁺	H ₂ AlO ₃ ⁻	AlF ²⁺
CdCO ₃ ^c		HgCl ⁺	Be ²⁺					
Cd ²⁺	Ag ⁺	HgOH ⁺	Be(OH) ₂ ⁰	SnOH ³⁺	Sr ²⁺	Co ²⁺	H ₂ AlO ₃ ⁻	AlF ²⁺
CdCO ₃ ^c	AgCl ⁰		Be ²⁺					
CdHCO ₃ ⁺	Ag ⁺	HgCl ₂ ⁰	BeOH ⁺	SnOH ³⁺	Sr ²⁺	Co ²⁺	H ₂ AlO ₃ ⁻	AlF ²⁺
CdCO ₃ ⁰	AgCl ⁰		Be(OH) ₂ ⁰	Sn(OH) ₂ ²⁺		CoCO ₃ ⁰		
Cd ²⁺	Ag ⁺	HgCl ₂ ⁰	BeCO ₃ ⁰	Sn(OH) ₂ ²⁺	Sr ²⁺	CoSO ₄ ⁰	H ₂ AlO ₃ ⁻	AlF ²⁺
CdHCO ₃ ⁺	AgCl ⁰		BeOH ⁺	Sn(OH) ₃ ²⁺	SrSO ₄ ⁰	CoCO ₃ ⁰		
CdCO ₃ ⁰	Ag ⁺	HgCl ₂ ⁰	Be(OH) ₂ ⁰	Sn(OH) ₃ ²⁺	Sr ²⁺	CoSO ₄ ⁰	H ₂ AlO ₃ ⁻	AlF ²⁺
Cd ²⁺	AgCl ⁰		BeOH ⁺	Sn(OH) ₃ ²⁺	SrSO ₄ ⁰	CoSO ₄ ⁰		
CdHCO ₃ ⁺	Ag ⁺	HgCl ₂ ⁰	Be(OH) ₂ ⁰	Sn(OH) ₃ ²⁺	Sr ²⁺	CoCO ₃ ⁰	H ₂ AlO ₃ ⁻	AlF ²⁺
CdCO ₃ ⁰	AgCl ⁰		BeOH ⁺			CoCO ₃ ⁰		
Cd ²⁺	Ag ⁺	HgCl ₂ ⁰	Be(OH) ₂ ⁰	Sn(OH) ₃ ²⁺	Sr ²⁺	CoSO ₄ ⁰	H ₂ AlO ₃ ⁻	AlF ²⁺
CdCO ₃ ⁰	AgCl ⁰		BeOH ⁺			CoCO ₃ ⁰		
Cd ²⁺	Ag ⁺	HgCl ₂ ⁰	Be(OH) ₂ ⁰	Sn(OH) ₃ ²⁺	Sr ²⁺	CoCO ₃ ⁰	H ₂ AlO ₃ ⁻	AlF ²⁺
CdSO ₄ ⁰	AgCl ⁰		BeOH ⁺			Co ²⁺		

ного» состава

CdSO ₄ ⁰	AgCl ₂ ⁻	HgCl ₂ ⁰	Be ²⁺	Sn ⁴⁺	SrSO ₄ ⁰	CoSO ₄ ⁰	AlSO ₄ ⁺	SiF ₂ ²⁺
CdSO ₄ ^b	AgSO ₄ ⁻			SnO ²⁺				AlF ₂ ⁺
Cd ²⁺	AgCl ₂ ⁻	HgCl ₂ ⁰	Be ²⁺	Sn ⁴⁺	SrSO ₄ ⁰	CoSO ₄ ⁰	AlSO ₄ ⁺	FeF ₂ ⁺
CdCl ⁺	Ag ⁺				Sr ²⁺	Co ²⁺		AlF ₂ ⁺
Cd ²⁺	AgCl ₂ ⁻	HgCl ₂ ⁰	BeF ⁺	SnOH ³⁺	Sr ²⁺	Co ²⁺	AlF ²⁺	SiF ₂ ²⁻
CdSO ₄ ⁰	Ag ⁺		BeF ₂ ⁰	SnF ³⁺	SrSO ₄ ⁰	CoSO ₄ ⁰	H ₂ AlO ₃ ⁻	AlF _n ³⁻ⁿ
CdHCO ₃ ⁺	AgCl ⁰						AlSO ₄ ⁺	
Cd ²⁺	Ag ⁺	HgCl ₂ ⁰	BeF ⁺	SnOH ³⁺	Sr ²⁺	Co ²⁺	H ₂ AlO ₃ ⁻	AlF _n ³⁻ⁿ
CdHCO ₃ ⁺	AgCl ⁰		BeF ₂ ⁰	SnF ³⁺		CoCO ₃ ⁰		
CdCO ₃ ⁰	Ag ⁺	HgCl ₂ ⁰	BeOH ⁺	SnOH ³⁺	Sr ²⁺	CoCO ₃ ⁰	H ₂ AlO ₃ ⁻	AlF _n ³⁻ⁿ
Cd ²⁺	AgCl ⁰		BeOH ⁺	Sn(OH) ₂ ²⁺	SrCO ₃ ⁰	Co ²⁺		
CdHCO ₃ ⁺	AgCl ⁰	HgCl ₂ ⁰	BeCO ₃ ⁰			Co ²⁺	H ₂ AlO ₃ ⁻	AlF _n ³⁻ⁿ
Hcdo ₃ ⁻	AgCl ⁰	Hg(OH) ₂ ⁰	BeO ₂ ²⁻	Sn(OH) ₃ CO ₃ ⁻	SrCO ₃ ⁰	CoCO ₃ ⁰	AlO ₂ ⁻	AlF ₃ ⁰
CdCO ₃ ⁰	Ag ⁺			Sn(OH) ₃ ²⁻				
CdCl ₂ ⁰	AgCl ₂ ⁻	HgCl ₂ ⁰	Be ²⁺	Sn ⁴⁺	SrSO ₄ ^c	CoSO ₄ ⁰	AlSO ₄ ⁺	SiF ₂ ²⁻
CdCl ⁺	AgCl ₂ ⁻				Sr ²⁺	Co ²⁺		AlF ₂ ⁺
CdCl ⁺	AgCl ₂ ⁻	HgCl ₂ ⁰	BeOH ⁺	SnOH ³⁺	Sr ²⁺	Co ²⁺	H ₂ AlO ₃ ⁻	AlF _n ³⁻ⁿ
CdCl ₂ ⁰	AgCl ₂ ⁻		BeHCO ₃ ⁺		SrHCO ₃ ⁺	CoCO ₃ ⁰		
Cd(HS) ₂ ⁰	Ag(HS) ₂ ⁻	Hg(HS) ₂ ⁰	Be ²⁺	SnOH ³⁺	Sr ²⁺	CoCO ₃ ⁰	H ₂ AlO ₃ ⁻	AlF _n ³⁻ⁿ
	AgHS ⁰	Hg(HS) ₃ ⁻	Be(OH) ₂ ⁰		SrHCO ₃ ⁺	Co ²⁺		
			BeOH ⁺			Co ²⁺	H ₂ AlO ₃ ⁻	AlF _n ³⁻ⁿ
CdCO ₃ ⁰	AgCl ₂ ⁻	HgCl ₂ ⁰	Be(OH) ₂ ⁰	Sn(OH) ₃ ⁰	SrCO ₃ ⁰	CoCO ₃ ⁰	AlO ₂ ⁻	AlF ₃ ⁰
	AgCl ₂ ⁻		BeCO ₃ ⁰	Sn(OH) ₃ CO ₃ ⁻				AlF ₂ ⁺

(как и аэональность) распространения органических веществ в подземных водах будет влиять на формы миграции растворенных элементов. Однако количество данных по структуре органических веществ в подземных водах пока не позволяет рассмотреть этот вопрос.

Из сопоставления табл. 1, А и Б следует интересный, на наш взгляд, вывод: формы миграции рудных компонентов в водах в пределах месторождений и вне их различны. Таким образом, можно говорить о «фоновых» и «аномальных» («рудных») формах миграции элементов в водах. Так, медь и цинк в водах сульфидных месторождений мигрируют в виде сульфатных комплексов (см. табл. 1, Б), тогда как в фоновых водах (за пределами месторождений) основная форма этих металлов — гидрокарбонатные комплексы (см. табл. 1, А). Для бериллия в пределах редкоче-

тальных месторождений основной формой миграции являются фторидные комплексы; в фоновых же водах, где почти весь фтор связан с алюминием, бериллий будет мигрировать в виде гидроксильных, карбонатных или, возможно, других (но не фторидных) комплексов.

Существование специфических форм миграции того или иного элемента в водах рудных месторождений, отличных от форм миграции этого элемента в фоновых водах, имеет не только теоретическое значение. Информация о формах существования микроэлементов для вод месторождений различных видов (или других природных объектов) определяет тип объекта. Следовательно, гидрогеохимические аномалии, выделяемые по формам водной миграции, будут и наиболее контрастны и наиболее информативны.

Отсюда очевидна необходимость разработки специальных прописей методики определения конкретных форм переноса элементов водами.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
гидрогеологии и инженерной геологии
Москва

Поступило
3 I 1973

Управление Совета Министров АзербССР
по геологии
Баку

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Бродский, Основы гидрогеохимического метода поисков сульфидных месторождений, 1964. ² П. А. Удодов, Н. П. Онуфриенко, Ю. С. Париллов, Опыт гидрогеохимических исследований в Сибири, 1962. ³ А. А. Кологов, Б. А. Кологов, ДАН, т. 177, № 5 (1967). ⁴ Г. А. Голева, Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения, 1968. ⁵ В. В. Щербина, Геохимия, в. 5 (1956); Геохимия, в. 11 (1962). ⁶ И. П. Антипов-Каратаев, И. Дурюпа, Почвоведение, № 8 (1961). ⁷ С. А. Брусиловский, Гидрохимические материалы, т. 35 (1963). ⁸ Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст, Растворы, минералы, равновесия, М., 1968. ⁹ С. Р. Крайнов, Г. А. Волков, М. Х. Королькова, Геохимия, в. 2 (1966). ¹⁰ С. Р. Крайнов, ДАН, т. 174, № 2 (1967). ¹¹ С. Р. Крайнов, Геохимия, в. 3 (1968); Геохимия, в. 11 (1971). ¹² С. Р. Крайнов и др., Геохимия, в. 7 (1969). ¹³ А. Г. Кочарян, А. М. Эленбоген, Бюлл. МОИП, № 6 (1967). ¹⁴ М. Б. Серебрякова, Геохимия, в. 9 (1964). ¹⁵ L. Sillen, A. Martell, Stability Constants of Metall Complexes, London, 1964. ¹⁶ К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд. АН СССР, 1959. ¹⁷ Г. Е. Курильчикова, В. Л. Барсуков, Геохимия, в. 1 (1970); Геохимия, в. 6 (1971). ¹⁸ А. М. Овчинников, Минеральные воды, 1963. ¹⁹ В. И. Гудзь, А. М. Эленбоген, Расчет форм миграции химических элементов в подземных водах, Сборн. Всесоюз. н.-и. инст. гидрогеол. и инж. геол. Современные методы исследования в гидрогеологии и инженерной геологии, М., 1970.