

УДК 556.314

ФОРМЫ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ КОЛЫВАНЬ-ТОМСКОЙ СКЛАДЧАТОЙ ЗОНЫ

Ю.В. Колубаева

Томский политехнический университет

E-mail: Kolubaeva@inbox.ru

Изучены неорганические формы миграции химических элементов природных вод северной части Колывань-Томской складчатой зоны (Томский район Томской области) с использованием программного комплекса HydroGeo. Показано, что химические элементы, играющие основную роль в солевом составе вод, мигрируют преимущественно в ионной форме или нейтральных не-диссоциирующих молекул, микроэлементы, наряду с ионной формой миграции, образуют значительное количество комплексов различной прочности.

Ключевые слова:

Колывань-Томская складчатая зона, подземные воды, формы миграции.

Key words:

Kolyvan-Tomsk folded zone, ground waters, patterns of migration.

К основным достижениям в области геохимии природных вод за последние 40 лет относится открытие многообразных форм существования химических элементов в них. Разные соединения одного и того же элемента имеют различные термодинамические, физико-химические и гидродинамические параметры и характеристики. Поэтому процессы миграции элементов и их распределение при взаимодействии воды и пород невозможно правильно интерпретировать и прогнозировать, не зная их миграционных форм в природных водах с различным химическим составом. Установление миграционных форм элементов необходимо для решения многих гидрогеохимических задач. Уравнения закона действующих масс, с помощью которых изучают равновесия, выражены через активности индивидуальных веществ – форм их существования. Использование же в этих уравнениях аналитически определенных концентраций элемента, часто представляющих собой сумму концентраций многих его форм существования, может привести к грубым последствиям. Иначе говоря, игнорируя комплексообразование, невозможно будет правильно оценить степень насыщенности вод по отношению к тем или иным минералам.

При исследованиях в области охраны окружающей среды первостепенное значение имеет то обстоятельство, что разные миграционные формы одного и того же элемента имеют иногда резко различную токсичность. Биохимический эффект сложных состояний элементов не адекватен эффекту их простых форм. Незаконсервированные ионы тяжелых металлов являются в большинстве случаев токсичными. Связывание же металлов в комплексы, особенно с комплексообразующими веществами естественного происхождения, приводит к образованию, как правило, нетоксичных соединений [1]. Из всего сказанного вытекает актуальность данных исследований применительно к территории северной части Колывань-Томской складчатой зоны. В административном отношении

район исследований расположен в юго-восточной части Западной Сибири, в пределах Томского района Томской области (рисунок).

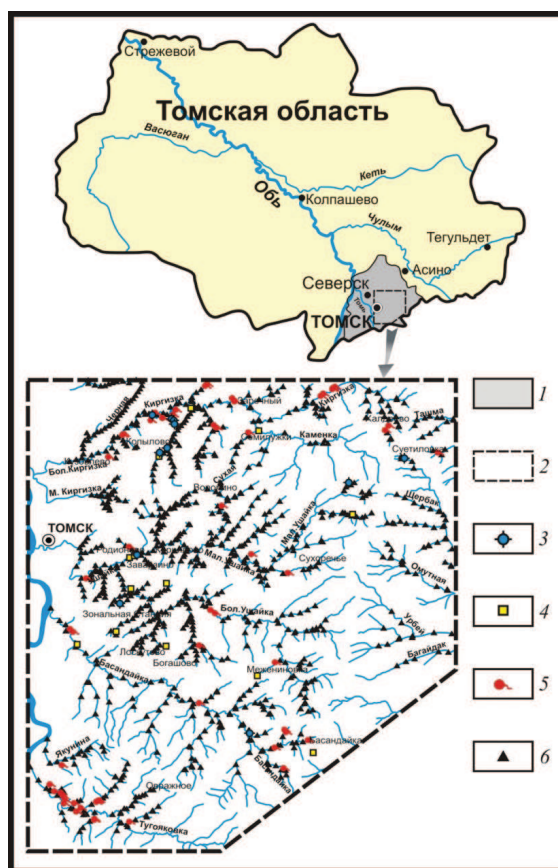


Рисунок. Обзорная карта изучаемого района с нанесением точек фактического материала: 1 – Томский район, 2 – участок исследований. Места опробования: 3 – скважин, 4 – колодцев, 5 – родников, 6 – рек

Материалом для проводимых исследований послужили данные, полученные проблемной научно-исследовательской гидрогеохимической лабораторией Национального исследовательского Томского

политехнического университета в разные годы (1992–1993 гг., 1998–2000 гг. и в 2008 г. с участием автора). При интерпретации и обобщении данных использовались химические анализы из более чем 1000 точек опробования: родники, колодцы, скважины и реки (Киргизка, Каменка, Ушайка, Басандайка, Якунина, Тугояковка, Ташма, Щербак, Омутная и их притоки) [2].

Формирующиеся в этих условиях подземные и поверхностные воды являются близкими по составу, что, вероятно, обусловлено особенностями химического состава подземных вод палеозойского фундамента, выходящего на дневную поверхность и обеспечивающего родниковое питание рек. По условиям формирования подземные воды района исследований представляют собой воды выщелачивания с активной циркуляцией и сравнительно невысокой минерализацией гидрокарбонатного типа. Так, подземные воды района являются нейтральными (рН – 7,1), пресными, со средней минерализацией 523 мг/л, по составу преимущественно гидрокарбонатными кальциевыми и магниевыми-кальциевыми. Общая минерализация вод изменяется от 215 до 784 мг/л, рН – от 6,4 до 7,8. Речные воды по химическому составу являются преимущественно гидрокарбонатными кальцие-

выми, слабощелочными – среднее значение рН – 7,6, умеренно пресными при средней минерализации 490 мг/л. Общая минерализация вод изменяется от 121 до 775 мг/л, рН – от 6,0 до 8,2.

Как известно, растворенное состояние химических элементов в водах чрезвычайно разнообразно. Среди истинно растворенных форм элементов различают нейтральные молекулы, простые и комплексные ионы [1], в том числе с органическими лигандами. Основные формы миграции элементов зависят не только от свойств самого элемента (катионы, элементы-гидролизаты или анионы), но и от внешних факторов миграции (рН-Eh среды, активных концентраций ионов-комплексобразователей).

Не останавливаясь на методике физико-химических исследований комплексобразования, отметим, что она достаточно подробно изложена в источниках [1, 3–5]. Добавим только, что комплексные соединения образуются при взаимодействии иона-комплексобразователя и лигандов (заряженных или нейтральных неорганических или органических частиц, т. е. ионов или молекул органического и неорганического происхождения), а характеристикой комплексного соединения служит мера устойчивости комплекса, называю-

Таблица 1. Примеры данных по химическому составу природных вод территории исследований, использованных в расчетах

Параметр	Пункты отбора проб									
	Т.н. 1098 (колодец)	Т.н. 1277 (родник)	Т.н. 1555 (колодец)	Т.н. 1560 (колодец)	Т.н. 1821 (родник)	Т.н. 1051 (р. Якунина)	Т.н. 1243 (р. Басандайка)	Т.н. 1388 (р. Киргизка)	Т.н. 1516 (р. Басандайка)	Т.н. 1537 (р. М. Ушайка)
рН	6,9	7,0	6,8	6,8	7,2	7,4	7,9	7,4	7,4	7,8
Ионная сила раствора, моль/л	0,010	0,010	0,007	0,01	0,007	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
HCO ₃ ⁻	442,0	422,0	296,0	478,0	260,0	378,2	403,0	394,0	368,0	386,0
SO ₄ ²⁻	24,0	13,68	9,98	12,3	9,31	5,5	3,2	2,66	2,0	7,05
Cl ⁻	13,5	1,4	7,1	2,84	2,84	2,92	1,4	2,84	2,1	7,1
NO ₂ ⁻	0,002	0,002	0,028	0,018	0,018	0,060	0,008	0,018	0,029	0,025
NO ₃ ⁻	1,92	0,36	0,05	0,614	0,46	–	3,8	0,921	1,44	0,614
NH ₄ ⁺	0,48	0,55	0,21	0,259	0,331	0,37	0,037	0,36	0,89	0,19
F ⁻	0,16	0,24	0,16	0,19	0,11	0,30	0,30	0,23	0,27	0,17
Ca ²⁺	126,0	84,0	84,0	128,0	96,0	102,0	104,0	110,0	82,0	100,0
Mg ²⁺	9,70	25,6	3,66	8,54	0,50	13,42	9,80	3,66	15,90	9,76
Na ⁺	13,5	15,0	7,0	15,0	7,0	7,0	8,5	9,5	15,0	10,0
K ⁺	1,5	0,7	3,0	0,8	1,5	1,2	2,1	0,6	1,3	1,3
Fe ²⁺	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,5	0,1	0,2	0,1	0,3
Fe ³⁺	0,2	0,3	0,6	0,5	0,5	1,5	0,3	0,8	0,8	0,4
Si	6,8	3,31	7,38	9,67	5,63	5,92	9,13	7,0	4,88	7,29
Al ³⁺	0,07	0,089	0,122	0,005	0,014	2,65	0,124	0,067	0,018	0,04
Ba ²⁺	87,0	68,0	32,1	75,1	18,8	98,0	98,0	28,2	50,0	2,5
Sr ²⁺	470,0	770,0	170,0	590,0	196,0	964,0	780,0	340,0	580,0	310,0
Li ⁺	18,0	24,0	9,0	16,0	10,0	15,5	11,0	14,0	14,0	12,5
Zn ²⁺	58,0	1,2	69,2	10,0	70,0	8,5	2,2	13,5	4,5	25,6
Cd ²⁺	0,13	0,05	0,1	0,1	0,05	0,1	0,05	0,05	0,05	0,15
Pb ²⁺	1,1	0,05	0,3	0,3	2,3	1,2	0,2	0,6	0,2	0,8
Cu ²⁺	2,0	0,05	1,8	1,0	4,0	1,3	1,2	1,3	0,05	2,5
Минерализация, мг/л	634	569	413	648	403	517	540	527	503	524

шаяся константой устойчивости (наиболее устойчивые в растворах комплексные ионы имеют наибольшие значения этого показателя). Расчет кон-

центраций различных форм миграции элементов в природных водах производился автором с применением программного модуля HydroGeo (автор –

Таблица 2. Результаты расчетов основных форм миграции химических элементов в природных водах исследуемой территории, в % от валового содержания

Компонент	Подземные воды			Поверхностные воды		
	мини-мум	сред-нее	макси-мум	мини-мум	сред-нее	макси-мум
HCO ₃ ⁻	75,17	86,09	93,62	81,02	91,40	94,46
SO ₄ ²⁻	99,97	99,98	99,99	99,98	99,99	99,99
Cl ⁻	99,88	99,90	99,94	99,89	99,90	99,92
NO ₂ ⁻	99,79	99,91	99,99	99,86	99,96	99,99
NO ₃ ⁻	98,52	98,86	99,61	98,66	98,90	99,09
F ⁻	98,08	98,74	99,23	98,48	98,72	99,23
NH ₄ ⁺	48,61	75,16	97,10	40,67	50,63	72,06
NH ₄ HCO ₃	0,159	0,245	0,351	0,124	0,172	0,255
(NH ₄ CO ₃) ⁻	0,001	0,006	0,034	0,003	0,010	0,017
(NH ₄) ₂ CO ₃	2,205	22,72	47,90	22,90	46,31	57,42
NH ₄ OH	0,209	0,933	5,047	0,436	1,435	2,629
NH ₃ ⁰	0,210	0,936	5,064	0,437	1,440	2,638
Ca ²⁺	89,67	94,91	97,70	92,36	94,54	95,81
(CaHCO ₃) ⁺	2,110	3,828	4,796	3,030	3,810	4,191
Ca(HCO ₃) ₂	0,071	0,259	0,404	0,155	0,253	0,304
CaCO ₃	0,098	0,971	6,387	0,279	1,343	3,707
Ca(CO ₃) ₂ ²⁻	0,000	0,006	0,082	0,000	0,005	0,026
(CaNO ₃) ⁺	0,000	0,013	0,064	0,005	0,039	0,297
CaCl ⁺	0,001	0,004	0,011	0,001	0,010	0,039
CaF ⁺	0,002	0,004	0,007	0,002	0,003	0,005
Mg ²⁺	93,62	95,97	97,85	94,82	95,80	96,68
(MgHCO ₃) ⁺	2,029	3,448	4,192	2,787	3,454	3,761
Mg(HCO ₃) ₂	0,039	0,134	0,202	0,081	0,131	0,157
MgCO ₃	0,045	0,420	2,839	0,117	0,579	1,631
MgCl ⁺	0,002	0,005	0,015	0,002	0,014	0,054
MgF ⁺	0,008	0,018	0,032	0,009	0,015	0,021
MgOH ⁺	0,001	0,004	0,025	0,001	0,005	0,014
Na ⁺	99,06	99,26	99,62	99,18	99,25	99,42
NaHCO ₃	0,377	0,735	0,936	0,569	0,733	0,809
NaCl	0,001	0,002	0,005	0,001	0,004	0,017
NaH ₂ SiO ₄	0,000	0,002	0,019	0,000	0,003	0,007
NaHSiO ₃	0,000	0,004	0,030	0,001	0,005	0,012
K ⁺	99,03	99,23	99,61	99,16	99,23	99,40
KHCO ₃	0,389	0,759	0,966	0,587	0,757	0,835
(KCO ₃) ⁻	0,001	0,008	0,055	0,002	0,011	0,031
Fe ²⁺	82,25	91,31	96,73	78,03	85,45	89,29
(FeHCO ₃) ⁺	1,971	3,235	4,079	2,971	3,238	3,464
Fe(HCO ₃) ₂	0,202	0,668	1,046	0,612	0,692	0,767
FeCO ₃	0,918	4,351	12,81	6,040	9,706	16,80
FeCl ⁺	0,001	0,005	0,013	0,001	0,003	0,007
FeOH ⁺	0,141	0,428	1,206	0,558	0,911	1,558
Fe ³⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
(FeOH) ²⁺	0,004	0,145	0,347	0,002	0,016	0,025
Fe(OH) ₃	68,33	74,51	79,76	67,74	76,09	80,35
(Fe(OH) ₄) ⁻	2,361	8,095	23,76	11,21	17,79	30,00
(Fe(OH) ₂) ⁺	3,293	17,25	28,89	2,250	6,107	8,445
SiO ₂	44,31	47,44	47,70	45,99	47,39	47,71
H ₄ SiO ₄	46,06	49,30	49,58	47,80	49,25	49,58

Компонент	Подземные воды			Поверхностные воды		
	мини-мум	сред-нее	макси-мум	мини-мум	сред-нее	макси-мум
H ₂ SiO ₃	2,465	2,639	2,654	2,559	2,636	2,654
(HSiO ₃) ⁻	0,077	0,620	7,155	0,054	0,720	3,645
Al ³⁺	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
(AlO ₂) ⁻	6,711	30,25	47,90	17,92	42,69	47,72
Al(OH) ₃	0,484	3,499	6,796	0,851	3,104	6,442
(AlO(OH)) ₂ ⁻	7,233	32,60	51,62	19,31	46,00	51,43
Al ₂ (CO ₃) ₃	0,000	33,66	83,36	0,001	8,204	57,95
Ba ²⁺	85,93	88,22	93,33	86,90	88,24	90,27
(BaHCO ₃) ⁺	6,31	10,52	12,54	8,62	10,56	11,87
Ba(HCO ₃) ₂	0,201	0,678	1,003	0,417	0,669	0,865
BaCO ₃	0,019	0,244	2,831	0,021	0,279	1,427
BaSO ₄	0,088	0,336	0,968	0,094	0,257	0,476
Sr ²⁺	90,36	94,47	97,03	92,61	94,42	95,49
(SrHCO ₃) ⁺	2,882	4,951	6,003	3,997	4,962	5,635
Sr(HCO ₃) ₂	0,013	0,045	0,068	0,027	0,045	0,058
SrCO ₃	0,032	0,425	4,890	0,038	0,490	2,492
SrSO ₄	0,028	0,110	0,319	0,031	0,083	0,154
Li ⁺	8,103	43,19	70,18	11,32	39,97	70,04
LiHCO ₃	0,270	1,425	2,298	0,375	1,332	2,456
Li ₂ CO ₃	27,52	55,37	91,58	27,50	58,68	88,28
(LiCO ₃) ⁻	0,002	0,008	0,043	0,002	0,014	0,030
Zn ²⁺	4,999	58,63	83,41	9,774	44,37	78,08
(ZnHCO ₃) ⁺	0,395	4,682	6,937	0,776	3,579	6,364
Zn(HCO ₃) ₂	0,320	3,942	7,234	0,624	2,960	5,272
ZnCO ₃	6,985	24,74	67,72	7,751	37,32	65,84
(Zn(CO ₃) ₂) ²⁻	0,001	0,179	2,427	0,002	0,169	1,127
ZnOH ⁺	2,855	7,403	20,46	2,293	11,26	20,07
Zn(OH) ₂	0,005	0,269	3,658	0,003	0,264	1,775
ZnF ⁺	0,000	0,004	0,009	0,001	0,003	0,005
ZnSO ₄	0,003	0,149	0,480	0,013	0,080	0,228
Cd ²⁺	0,575	24,06	51,36	1,437	14,54	43,06
(CdHCO ₃) ⁺	0,264	10,93	18,89	0,663	6,802	20,41
Cd(HCO ₃) ₂	0,043	1,841	3,993	0,108	1,137	3,427
CdCO ₃	32,51	58,34	77,86	32,31	71,35	82,37
(Cd(CO ₃) ₂) ²⁻	0,094	3,635	38,99	0,152	4,728	23,12
CdOH ⁺	0,677	1,187	1,717	0,641	1,443	2,106
Pb ²⁺	0,212	5,333	12,07	0,420	3,274	9,147
(PbHCO ₃) ⁺	0,815	20,11	32,00	1,621	12,81	36,20
Pb(HCO ₃) ₂	0,533	13,40	26,92	1,051	8,535	24,19
PbCO ₃	15,50	27,52	44,15	13,93	34,12	43,43
(Pb(CO ₃) ₂) ²⁻	0,001	0,063	0,773	0,002	0,064	0,363
PbOH ⁺	16,68	33,57	53,52	16,53	41,20	54,20
Cu ²⁺	0,108	5,774	16,61	0,247	3,118	13,36
(CuHCO ₃) ⁺	0,103	5,309	10,16	0,237	3,024	13,13
Cu(HCO ₃) ₂	0,034	1,771	4,321	0,078	1,016	4,435
CuCO ₃	71,87	84,45	93,10	68,56	89,71	94,05
(Cu(CO ₃) ₂) ²⁻	0,098	2,231	23,64	0,152	2,640	12,85
CuOH ⁺	0,323	0,469	0,765	0,365	0,487	0,657

М.Б. Букаты, ТФ ИГНГ СО РАН), с помощью которого вычислялись количественные соотношения между вероятными для вод данного химического состава формами элементов [6, 7]. Исследованные нами формы миграции основных макро- и микрокомпонентов без учета элемент-органических форм представлены в табл. 2, примеры по химическому составу вод, использованных при расчетах, приведены в табл. 1.

Результаты исследований процессов комплексообразования показывают, что без учета соединений с органическими радикалами преимущественно в ионной форме мигрируют HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , Fe^{2+} , F^- . Доля их составляет, как правило, более 75 %, что вполне закономерно, учитывая околонейтральные значения pH вод, низкие положительные значения окислительно-восстановительного потенциала, низкую минерализацию растворов и невысокие значения их ионной силы (0,007...0,010). Среди второстепенных форм миграции макроэлементов преобладают комплексы-ассоциаты с участием доминирующих анионов HCO_3^- , CO_3^{2-} . Металлы, относящиеся к группе главных ионов химического состава природных вод — Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , мигрируют преимущественно в ионно-растворенном виде, что обусловлено достаточно хорошей растворимостью многочисленных природных соединений макрокомпонентов. Одним из важных свойств натрия, калия, кальция и магния является то, что эти металлы характеризуются слабовыраженной склонностью к гидролизу в условиях природных вод. Комплексообразование для них также мало характерно. Ионно-растворенное состояние главных ионов, как правило, свойственно маломинерализованным водам. Так, по приведенным в табл. 2 результатам расчетов основных форм миграции химических элементов в природных водах исследуемой территории, видно, что в отсутствии органических лигандов наибольший вклад в комплексообразование в случае с кальцием и магнием вносят карбонатные и гидрокарбонатные ионы: $(\text{CaHCO}_3)^+$, $(\text{MgHCO}_3)^+$, $(\text{CaCO}_3)^0$, $(\text{MgCO}_3)^0$, однако подавляющая часть обоих металлов (более 90 %) находится в виде свободных незакомплексованных ионов. Na^+ и K^+ в этих условиях также находятся в виде свободных ионов, доля их в процентах от валового содержания составляет 99 %.

Что касается такого элемента-гидролизата как железо, то его высокий кларк обуславливает присутствие этого металла как неперменного компонента в природных водах [8]. В зависимости от окислительно-восстановительного потенциала природных вод железо проявляет характерные для него степени окисления +2 и +3. Большую роль играют щелочно-кислотные условия и биогенная миграция. Железо (II) обнаруживается в основном в водах с низкими значениями Eh [5]. Основной миграционной формой железа (II) является ионная его форма Fe^{2+} , второстепенными формами являются FeCO_3 , $(\text{FeHCO}_3)^+$. Насыщение воды кисло-

родом приводит к быстрому окислению Fe^{2+} до Fe^{3+} , поэтому в водных растворах чаще всего встречаются соединения железа (III), как термодинамически более устойчивые. Fe^{3+} характеризуется способностью к образованию устойчивых комплексных соединений с органическими веществами гумусового ряда — фульфо- и гуминовыми кислотами, а также с некоторыми неорганическими анионами, особенно с OH^- . Так, при изучении основных форм миграции Fe^{3+} были идентифицированы следующие гидроокисные формы: $(\text{FeOH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $(\text{Fe}(\text{OH})_4)^-$, $(\text{Fe}(\text{OH})_2)^+$, соотношение между которыми зависит от pH и Eh воды, а также от общей концентрации железа. При этом при значениях pH, характерных для исследуемых вод, как в случае с поверхностными, так и в случае с подземными водами, доминирует форма $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и составляет более 60 %, константа устойчивости этого соединения характеризуется очень высокими значениями ($\lg K_{\text{уст}} = 30,0$).

Для Al^{3+} в условиях околонейтральной среды растворов значимыми миграционными формами являются $(\text{AlO}(\text{OH}))^-$, $(\text{AlO}_2)^-$ и $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$. Для кремния, как элемента, химическая связь которого с кислородом исключительно прочна и практически не нарушается, характерны две основные формы миграции: H_4SiO_4 и SiO_2 , содержащиеся в равном количестве.

Проведенные нами исследования форм миграции меди показали высокую степень ее закомплексованности, в отсутствии органических комплексообразователей, доминирующей формой которой является CuCO_3 (до 95 %) при наблюдаемых для исследуемых вод района pH. В значительных количествах присутствуют формы $(\text{CuHCO}_3)^+$, $(\text{Cu}(\text{CO}_3)_2)^{2-}$ и в небольшом — $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2$, гидроксокомплекс меди вносит незначительный вклад в общий баланс. Однако необходимо отметить, что в приведенных расчетах не учитывается влияние органических комплексообразующих веществ, присутствие которых существенным образом сказывается на состоянии меди. Медь образует прочные комплексы со многими органическими соединениями, причем устойчивость их значительно выше таковой с другими катионами металлов со степенью окисления +2. О высокой закомплексованности меди с органическим веществом свидетельствуют расчеты многих авторов, которыми была предпринята попытка расчетным путем определить, при каких концентрациях органического вещества наблюдается преобладающее связывание меди в органические комплексы, в частности на примере озерных вод. С этой целью авторами учитывалось влияние различных концентраций фульвокислоты. По мнению одних авторов, для полного связывания меди в комплексы достаточно, чтобы в воде содержалось всего около 1 мг/л фульвокислоты [9], по мнению других, — неорганическим комплексообразованием можно пренебречь лишь в том случае, если в системе содер-

жится не менее 15 мг/л гумусовых веществ [10]. При концентрации последних около 3 мг/л максимальное количество связанной с ними меди не превышает 3 %, доминирующей формой в этих условиях являются карбонатные комплексы меди, что и наблюдается при расчетах, полученных автором. Описанные разными авторами результаты расчетов миграционных форм меди, вероятно, объясняются выбором $\lg K_{\text{уст}}$ органических комплексов этого металла.

Цинк образует значительное количество комплексов различной прочности, но все же около половины его приходится на свободные (незакомплексованные) ионы Zn^{2+} , достигая 83,4 % от валового содержания в случае подземных вод и 78 % — в случае поверхностных. В отсутствии органических комплексообразователей доминирует карбонатный комплекс ZnCO_3 и гидроксокомплекс ZnOH^+ , остальные вносят незначительный вклад в общий баланс. Изучение комплексообразования цинка (II) в водных системах с различным содержанием гумусовых веществ, по Wilson D.E. [10], показывает, что комплексообразование в ощутимых количествах происходит при высоких концентрациях гумуса, в значительной степени зависит от кислотности среды и увеличивается с возрастанием pH. Однако при небольших количествах гуминовых кислот (порядка 3 мг/л) вод преобладают неорганические комплексы цинка, что характерно и для других металлов.

Для свинца характерным свойством является его способность к комплексообразованию. В отсутствие органических лигандов доминирующей формой свинца (II) является гидроксокомплекс PbOH^+ (до 55 %), а также его карбонатные (до 45 %) и гидрокарбонатные комплексы (до 36 %). Концентрация незакомплексованных ионов Pb^{2+} достаточно низкая. Введение в систему органических лигандов оказывает весьма существенное влияние на поведение Pb (II).

Для кадмия, также как и для других микроэлементов, хорошо выражено комплексообразование, что можно увидеть по результатам, приведенным в табл. 2. Доминирующей в рассматриваемых условиях является форма CdCO_3 (до 82 %), хотя значительная часть кадмия представлена незакомплексованными ионами Cd^{2+} . Ощутимый вклад вносят его гидрокарбонатные комплексы. Гидроксокомплекс кадмия, в отличие от свинца, вносит незначительный вклад в общий баланс. Связывание ионов Cd^{2+} гумусовыми веществами в пресных водах со средними показателями их содержания в целом мало характерно [5].

Как показывают результаты расчетов, доля незакомплексованного иона Li^+ составляет как для подземных, так и для поверхностных вод в среднем около 40 % при максимальных 70 %, наибольший же вклад в общий баланс вносит его карбонатный

комплекс Li_2CO_3 , вплоть до 91,5 %, характеризующийся слабой растворимостью.

Что касается такого катионогенного элемента как стронций, то в земной коре и подземных водах он является геохимическим аналогом кальция. Стронций, как и кальций (что было показано ранее), является слабым комплексообразователем. Расчеты показали, что основные состояния стронция в маломинерализованных водах представлены Sr^{2+} (более 90 %), $(\text{SrHCO}_3)^+$, SrCO_3 . По мнению С.Р. Крайнова и других авторов [1], последние две формы в маломинерализованных водах могут иметь значение только в карбонатных водах при pH более 8,5. Но даже в таких водах значимость этих карбонатных форм не высока и в условиях исследуемой территории не превышает 10 %.

Основной миграционной формой бария (металла, по своим свойствам особенно близкий к кальцию и стронцию) является также катионная форма (более 85 %) и небольшую долю дают гидрокарбонатные (около 10 %) и карбонатный комплексы.

Следует отметить, что не учтенные нами взаимодействия ионов раствора с органическими соединениями также могут влиять как на формирование форм миграции элементов, так и на процессы минералообразования. Так, например, экспериментально установлено, что осаждение кальцита не происходит, если в растворе присутствуют фульвокислоты в концентрациях всего 2 мг/л. Еще одним следствием присутствия в растворе органических веществ является преимущественное связывание ими микроэлементов. В общем случае введение в систему органических лигандов приводит к уменьшению концентрации незакомплексованных ионов микроэлементов раствора [5], в то время как такие макрокомпоненты как кальций и магний образуют очень слабые по прочности соединения с органикой. Необходимо также добавить, что введенные при расчетах значения $\lg K_{\text{уст}}$ органических комплексов металлов сильно меняют результаты расчета соотношения различных их форм.

Таким образом, расчет основных неорганических форм миграции химических элементов территории северной части Колывань-Томской складчатой зоны показал, что в изучаемых пресных водах основные химические элементы солевого состава вод мигрируют преимущественно в ионной форме или в форме нейтральных недиссоциирующих молекул, среди второстепенных форм миграции макроэлементов преобладают комплексы-ассоциаты с участием доминирующих анионов HCO_3^- , CO_3^{2-} . Микроэлементы, наряду с ионной формой, мигрируют в основном с гидрокарбонатными, карбонатными и гидроксокомплексами.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы». ГК 11.519.11.6044 от 20.06.2012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеи В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. — М.: Наука, 2004. — 677 с.
2. Колубаева Ю.В., Шварцев С.Л., Копылова Ю.Г. Геохимия вод северной части Колывань-Томской складчатой зоны // Известия вузов. Геология и разведка. — 2010. — № 2. — С. 50–58.
3. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / под ред. С.Р. Крайнова. — М.: Недра, 1988. — 254 с.
4. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. — М.: Мир, 1968. — 368 с.
5. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — 272 с.
6. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Известия Томского политехнического университета. — 2002. — Т. 305. — № 6. — С. 348–356.
7. Алексеев В.А. и др. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Т. 1. Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. — 244 с.
8. Перельман А.И. Геохимия природных вод. — М.: Наука, 1982. — 154 с.
9. Leckie J.O., Davis J.A. Aqueous environmental chemistry of copper / In: Copper in the environment. P. 1. Ecological cycling / Ed. J.O. Nriagu. — N.Y.: Wiley-Interscience publ., 1979. — P. 89–121.
10. Wilson D.E. An equilibrium model describing the influence of humic materials on the speciation of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Mn^{2+} in freshwaters // Limnol. Oceanogr. — 1978. — V. 23. — № 3. — P. 164–170.

Поступила 09.08.2012 г.

УДК 556.314

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ХАКАСИИ

Н.В. Гусева, Ю.Г. Копылова, С.К. Леушина

Томский политехнический университет
E-mail: unpc_voda@mail.ru

Исследована распространенность редкоземельных элементов в природных водах Хакасии (Ширинский район). Выявлено влияние физико-химических показателей вод на особенности поведения редкоземельных элементов. Установлены уровни накопления элементов в озерных, речных и подземных водах. Предложен новый подход к нормированию содержаний редкоземельных элементов в водах по кларкам гидросферы.

Ключевые слова:

Редкоземельные элементы, Хакасия, озера, реки, подземные воды.

Key words:

Rare earth elements, Khakassia, lakes, rivers, groundwater.

Введение

Благодаря своим свойствам, а также согласованному химическому поведению, редкоземельные элементы (РЗЭ) считаются важными микрокомпонентами в изучении различных геологических процессов, а именно генезиса магматических горных пород, эволюции коры и мантии, основанном на предположении, что эти элементы «неподвижны» во время метаморфических процессов. Хотя ряд исследований показывает, что в некоторых условиях РЗЭ растворимы и подвижны, особенно в гидротермальной среде, а также и при процессах выветривания [1].

В настоящее время поведение редкоземельных элементов в природных водах является объектом детальных исследований. Интерес к распространенности РЗЭ в природных водах связан с возможным использованием их в качестве индикаторов геохимических процессов, что требует понимания особенностей миграции и законов фракционирования отдельных редкоземельных элементов. Однозначная интерпретации поведения РЗЭ в при-

родных водах осложняется различными процессами, такими как формирование водных комплексов, коллоидный транспорт, ионный обмен и адсорбция, что приводит к фракционированию этих элементов в водных растворах по сравнению с материнской породой [2].

Исследованию химического состава природных вод Хакасии посвящено большое количество работ [3–6], но в них практически не затронуты вопросы особенностей поведения редкоземельных элементов, что во многом связано с отсутствием на тот момент необходимой аналитической базы. Благодаря использованию современного аналитического оборудования, обладающего достаточной чувствительностью для определения даже очень низких концентраций элементов непосредственно из раствора, у исследователей появилась возможность изучать распространенность широкого спектра микроэлементов, в том числе и редкоземельных.

Основной целью данной работы является исследование распространенности редкоземельных элементов в природных водах Хакасии.