

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ГРУЗИНСКОЙ ССР

ГРУЗИНСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО
ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ В.И. ЛЕНИНА

На правах рукописи

ГЕГАМ БАГРАТОВИЧ АРАКЕЛЯН

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД
ОСНОВНЫХ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ АРМЯНСКОЙ ССР

/04.00.06 — Гидрогеология/
/Диссертация на русском языке/

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Т б и л и с и
1974

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ГРУЗИНСКОЙ ССР

ГРУЗИНСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО
ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ В.И. ЛЕНИНА

На правах рукописи

ТЕГЯМ БАГРАТОВИЧ АРАКЕЛЯН

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД
ОСНОВНЫХ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ АРМЯНСКОЙ ССР

/04.00.06 – Гидрогеология/
/Диссертация на русском языке/

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Т б и л и с и
1974



1668

Работа выполнена в Институте геологических наук
АН Армянской ССР.

Научный руководитель - кандидат геолого-минералогических
наук Н.И.ДОЛУХАНОВА.

Официальные оппоненты:

- доктор геолого-минералогических наук Г.А.ГОЛЕВА
- кандидат геолого-минералогических наук Б.З.ЗАУТАШВИЛИ

Ведущая организация - Производственно-разведочный трест
Управления цветной металлургии
Совета Министров Армянской ССР.

Автореферат разослан " " 1974 года.

Защита диссертации состоится "8" *октября* 1974 года в часов
на заседании Ученого совета геологического факультета Грузинского
ордена Ленина и ордена Трудового Красного знамени политехническо-
го института им.В.И.Ленина по адресу: г.Тбилиси, ул.Ленина, 77,
ауд.204.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Грузинского
политехнического института им.В.И.Ленина по адресу: г.Тбилиси,
ул.Ленина, 77, административный корпус.

Ученый совет просит Вас принять участие в заседании
совета или прислать отзывы в 2-х экземплярах.

Ученый секретарь совета,
кандидат геол.-мин. наук, доцент

Н.Д.КУЧУЛОРИЯ

Кучулория

В последние годы в комплексе глубинных методов поисков рудных залежей все большее значение приобретает гидрогеохимический метод. Дальнейшая разработка теоретических основ этого метода связана с тщательным изучением гидрогеохимии отдельных рудных районов.

Нами изучались гидрогеохимические условия одного из богатейших и перспективных рудных районов Армянской ССР, расположенного в северной части республики. В него входят геологически хорошо изученные Алавердское, Шамлугское и Чибухлинское медноколчеданные, а также Ахталское и Привольненское полиметаллические месторождения.

В задачу наших исследований входило:

1. Изучение особенностей подземных вод, перечисленных сульфидных месторождений.

- а/ установление закономерности распределения микрокомпонентов в подземных водах;
- б/ определение степени контрастности первичных ореолов рассеяния и вычисление коэффициентов миграции отдельных элементов для обоих генетических типов месторождений;
- в/ разбор некоторых вопросов методики гидрогеохимических поисков, в том числе выбор наиболее рационального метода концентрирования микроэлементов.

2. Изучение физико-химических условий обогащения исследованных вод рудными элементами. Здесь, в частности, затронут такой сложный вопрос, как влияние геохимической среды на степень обогащения вод микроэлементами.

3. Определение основных форм миграции меди, цинка, свинца, кадмия, серебра — главных индикаторных элементов медноколчеданных и полиметаллических оруденений — с помощью физико-химических расчетов. В основу последних взяты такие параметры, как окислительно-восстановительный потенциал, водородный показатель, ионная сила, температура и комплексообразующие анионы природных вод.

Таким образом, в работе впервые для подземных вод сульфидных месторождений Армянской ССР были произведены термодинамические расчеты форм нахождения основных элементов-индикаторов и дана их обобщающая характеристика; разработана слабо изучен-

ные вопросы — формирование микрокомпонентного состава трещинно-грунтовых вод, влияние геохимической обстановки на накопление элементов в водах и сопоставление форм нахождения рудных элементов в ореольных водах описываемых районов с составом новообразований в солевых ореолах.

Весь комплекс проведенных гидрогеохимических работ и анализ полученного материала, позволил нам дать обоснованные рекомендации по проведению геолого — поисковых работ в районе Шамлугского медноколчеданного и Ахтальского полиметаллического месторождений.

В основу диссертационной работы положены материалы полевых исследований, проведенных автором в гидрогеохимических экспедициях ИГН Армянской ССР за период с 1967 по 1970 гг. Всего было отобрано и проанализировано на широкий круг химических элементов в лабораториях ИГН и в Центральной лаборатории "Химреактив" 70 водных проб, 26 рудных минералов и 14 новообразований. Кроме того, использовано свыше 250 химических анализов вод у ряда авторов, непосредственно изучавших упомянутые месторождения.

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, табличного приложения; содержит 135 машинописных страниц, 24 таблицы, 53 рисунка и схем, а также список литературы, состоящий из 84 названий.

X

X

X

В обзорной части работы кратко рассматривается история изучения, климат, орография и гидрография месторождений. Особое внимание уделяется геолого-структурным, металлогеническим и гидрогеологическим особенностям исследованных районов.

В геологическом строении района Алавердского медноколчеданного месторождения принимают участие пирокластические и агломератовые породы батского возраста, представленные разнообразными вулканическими брекчиями, конгломератами, туфами, диабазовыми порфиритами и альбитофирами. В минеральном составе руд наиболее широко распространены халькопирит и пирит. Наряду с

ними, в зависимости от типа руды, встречаются сфалерит, галенит, тенантит, борнит.

В строении Шамдугского медноколчеданного месторождения принимают участие вулканогенные отложения среднеюрского возраста. В основании разреза залегает толща дебетской свиты /порфири среднего и основного составов/. Верхние части этой толщи представлены рассланцованными туфами. На участке месторождения породы эти интенсивно гидротермально изменены — окварцованы и серицитизированы. Руды месторождения в основном, медно-серноколчеданные, местами, особенно на верхних горизонтах, встречаются медно-цинковые и полиметаллические разности.

Район Чибухлинского месторождения сложен карбонатными отложениями мела и вулканогенно-осадочными образованиями эоцена. Рудовмещающими являются интенсивно измененные породы эоцена: окварцованные, серицитизированные, каолинизированные, и для всех них характерна сульфидная минерализация /пирит и халькопирит/.

Участок Ахтальского месторождения сложен вулканогенными породами средней юры: кварцевыми порфиритами и перекрывающей их мощной толщей порфиритов и туфобрекчий. Породы жильно-магматической фации, дайки ортофиоров пересекают все породы участка.

По минеральному составу на месторождении выделяются серноколчеданная, медно-цинковая и медно-свинцово-цинковая разности руд.

Район Привольненского рудного поля сложен вулканогенно-осадочными образованиями среднеэоценового возраста, представленными плагиоклазовыми, кварцевыми порфирами и туфогенными породами. Рудоносные пласты представлены свинцово-цинковыми медно-гематитовыми рудами.

Гидрогеологически изучаемые рудные районы характеризуются нарушением естественной схемы питания, динамики и разгрузки подземных вод вследствие активной деятельности человека.

Исследованные подземные воды подразделяются на: а/ воды, циркулирующие в рыхлообломочных образованиях и б/ трещинно-грунтовые воды рудовмещающих пород. Объектом наших исследований служил последний тип вод. Воды сульфидных месторождений обычно выделяются на общем фоне района повышенной общей минерализации.

ей и своеобразным химическим составом. Как показывают исследования, минерализация вод изученных полиметаллических месторождений колеблется в широких пределах — от 0,5 до 3,7 г/л, а медноколчеданных — от 0,7 до 5,3 г/л, причем высокие ее значения характерны, главным образом, для вод зоны окисления, независимо от типов месторождений.

В химическом составе подземных вод месторождений, в отличие от вод поверхностных, превалирует сульфат-ион, с диапазоном колебания от 100 до 3500 мг/л. При окислении сульфидных руд происходит резкое снижение pH вод. В водах обоих типов месторождений содержание гидрокарбонат-иона равно 120–180 мг/л, кальция — 100–400 мг/л. Аналогичная картина наблюдается и в отношении натрия. Присутствие большого количества натрия объясняется тем, что он является одним из широко распространенных компонентов в гидротермальных растворах. На участках с наименьшим развитием процессов окисления встречаются гидрокарбонатно-сульфатные кальций-натриевые, натрий-кальций-магниевые воды. А там, где развиты окислительные процессы, чаще встречаются сульфатные кальций-натриевые и натрий-кальциевые воды.

Методика гидрогеохимических работ. Полевые и стационарные исследования нами проводились по следующей схеме:

1. Отбор проб на колориметрический анализ. Последний велся с учетом пространственного расположения горных выработок.

2. Замер кислотно-щелочной реакции вод /pH/ и их окислительно-восстановительного потенциала /Ew/. Последние нами были измерены непосредственно у источника с помощью потенциометра ЛПМ-03М1. Показатели по этому прибору контролировались в стационарных условиях на потенциометре типа ЛПМ-60М. Сходимость измерений приблизительно равна 20%.

3. Концентрирование микроэлементов по известным методикам /Н.И. Резников и др.; П.А. Удодов и др.; Н.И. Бродская и др./: соосаждение с гидроокисью алюминия, соосаждение с сульфидом кадмия, анализ сухого остатка, концентрирование микроэлементов на смешанном сорбенте /хлоритин+ БАУ/.

Обработка имеющихся результатов анализов показала, что метод концентрирования микроэлементов на смешанном сорбенте наиболее чувствительный по сравнению с примененными нами ме-

Таблица I

Встречаемость и чувствительность определения микроэлементов в подземных водах сульфидных месторождений при различных методах соосаждения и химического анализа.

Микроэлементы	Встречаемость микроэлементов в % к общему кол. проб				Чувствительность определения в мкг/л при различных видах анализов				Содержание микроэлементов в водах при применении четвертого метода, мг/л	
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	мин.	макс.
Медь	100	100	100	100	0,06	3,0	3,0	10,0	0,007	6,40
Цинк	33	70	18	100	10,0	10,0	1000,0	10,0	0,020	7,00
Свинец	4	4	4	100	1,0	1,0	10,0	2,0	0,007	0,20
Серебро	44	20	12	100	0,06	0,1	3,0	0,1	0,003	0,05
Кадмий	77	0	12	35	2,0	-	100,0	-	0,020	0,90
Молибден	0	0	50	33	17,0	1,0	3,0	0,2	сл.	0,60
Никель	0	10	25	80	4,0	30,0	10,0	4,0	0,002	1,00
Кобальт	11	0	18	33	5,0	10,0	30,0	1,0	0,010	0,10
Хром	55	100	12	100	1,0	30,0	30,0	1,0	0,008	0,16
Барий	66	0	31	100	-	-	30,0	-	0,050	3,60
Стронций	100	50	100	100	-	-	30,0	-	0,300	8,40
Цирконий	0	0	4	80	7,0	-	10,0	-	сл.	0,20
Олово	0	0	0	60	0,6	1,0	10,0	1,0	0,005	0,03
Галлий	55	0	6	60	-	1,0	10,0	0,1	сл.	0,80
Иттербий	0	0	6	16	-	3,0	10,0	0,02	сл.	0,02
Иттрий	0	0	0	60	-	3,0	100,0	0,4	0,050	0,35
Бериллий	0	0	0	6	-	0,3	3,0	0,02	0,001	0,04

5

Примечания: а) Общее количество точек гидрохимического опробования - 63; б) I - Метод соосаждения микроэлементов с $Al(OH)_3$; II - Метод соосаждения микроэлементов с CaS ; III - Выпаривание до сухого остатка при величине его в 1000 мг/л; IV - концентрирование микроэлементов на смешанном сорбенте "Хлорлегнин". Все они имели спектрохимическое окончание.

тодами. Увеличению чувствительности, определяемых элементов, также способствовало применение дифракционного спектрографа ДФС-13. С помощью концентрирования на смешанном сорбенте было выявлено в подземных водах месторождений присутствие широкого круга микроэлементов /табл. I/. При этом ряд элементов /Cu, Zn, Pb, Ag, Ba, Sr / встречается чаще /в 100% проб/, для других /Ni, Sn, Zr, Ga, Y / встречаемость колеблется от 60 до 80%. У таких элементов, как /Cd, Mo, Co, Yb, Be, / встречаемость меньше 35%.

4. Статистическая обработка результатов. Математические обозначения в нашей работе приняты по рекомендациям номенклатурной комиссии Международного союза чистой и прикладной химии ЮПАК.

Главными оценками эмпирических распределений являются средние значения $\bar{X}$ и мера дисперсии s^2 . Наши расчеты велись, главным образом, по логнормальному закону распределения. С учетом средних значений содержаний микроэлементов и их стандартных отклонений /дисперсии/ были установлены фоновые содержания интересующих нас микроэлементов. Далее определялись аномальные значения.

Общая минерализация и химический состав вод безусловно оказывают влияние на поведение микроэлементов. Нами сделана попытка установить эту связь в водах сульфидных месторождений Северной Армении. Обработка полученного материала производилась с помощью коэффициента корреляции. Эти данные представлены в таблице 2. Из обработанного материала находим, что рассматриваемые элементы ведут себя в различных генетических типах месторождений по-разному. Для вод медноколчеданных месторождений имеет место связь содержания стронция и бария с общей минерализацией, а для меди, цинка и свинца никакой значимой корреляции не наблюдалось. Для вод полиметаллических месторождений наблюдается корреляционная зависимость между медью, свинцом, барием, стронцием и общей минерализацией, а для цинка взаимосвязи нет.

Исследования показали, что к числу элементов, находящихся в водном растворе, кроме прямых индикаторов, указывающих на основные металлы в рудном теле /цинк, медь, серебро, свинец, кадмий/, относятся и косвенные индикаторы /стронций, молиб-

Сравнительная характеристика гидрогеохимических данных по трещинно-грунтовым водам
основных колчеданных месторождений северной части Армянской ССР

Статистические характеристики содержаний элементов	Бодержания элементов в водах медноколчеданных полиметаллических месторождений, мг/л									
	Cu	Zn	Pb	Ag	Cd	Sn	Ba	Sr	Zr	Ga
Интервал	0,01-6,4	0,01-7,0	0,02-0,8	0,001-0,05	0,02-0,9	0,01-0,05	0,06-3,6	0,3-24,0	0,006-0,2	0,005-0,2
	0,01-4,9	0,02-8,0	0,01-3,6	0,001-0,1	0,02-2,5	0,005-0,1	0,07-6,5	0,3-8,0	0,02-0,2	0,004-0,02
Среднее	0,1	0,6	0,06	0,005	0,08	0,03	0,5	1,7	0,025	0,02
	0,6	0,5	0,10	0,008	0,1	0,025	1,0	1,5	0,030	0,009
Доверительный интервал	0,1±0,001	0,6±0,002	0,06±0,002	0,005±0,001	0,08±0,002	0,03±0,006	0,05±0,001	1,7±0,001	0,025±0,001	0,02±0,001
	0,6±0,002	0,5±0,002	0,1±0,002	0,008±0,002	0,1±0,002	0,025±0,002	1,0±0,001	1,5±0,001	0,03±0,001	0,009±0,001
Фоновые	0,1±0,25	0,6±1,4	0,06±0,2	0,005±0,009	0,08±0,2	0,03±0,04	0,5±1,2	1,7±3,4	0,025±0,06	0,02±0,08
	0,6±1,4	0,5±1,2	0,1±0,3	0,008±0,016	0,1±0,2	0,025±0,06	1,0±2,0	1,5±3,0	0,03±0,05	0,003±0,01
Минимально- аномальные	0,25±0,5	1,4±3,3	0,2±0,4	0,009±0,016	0,2±0,7	0,04±0,05	1,2±3,0	3,4±6,5	0,06±0,1	0,04±0,1
	1,4±3,3	1,2±3,0	0,3±1,1	0,016±0,03	0,2±0,4	0,06±0,1	2,0±4,0	3,0±6,0	0,05±0,1	0,01±0,015
Аномальные	0,5±1,2	3,3±7,0	0,4±1,0	0,016±0,3	0,7±2,0	0,05±0,06	3,0±8,0	6,5±12,0	0,1±0,3	0,1±0,2
	3,3±7,7	3,0±8,0	1,1±3,6	0,03±0,06	0,4±0,7	0,1±0,3	4,0±8,0	6,0±12,0	0,1±0,2	0,015±0,02

Корреляционная связь между общей минерализацией и содержанием меди, цинка, свинца, стронция, бария / $P=0,95$ /.

Элементы	Медноколчеданные месторождения		Полиметаллические месторождения	
	Коэффициент	Граничные	Коэффициент	Граничные
	корреляции	значения	корреляции	значения
Медь	0,2	0,35	0,6	0,4
Цинк	0,005	0,42	0,09	0,41
Свинец	0,04	0,50	0,45	0,43
Барий	0,04	0,46	0,60	0,47
Стронций	0,40	0,39	0,70	0,40

ден, никель, олово, кобальт, хром, барий, циркон, галлий, бериллий, иттрий, иттербий/. Количественное содержание металлов в природных водах, как и сам комплекс элементов, отражает тип колчеданного месторождения. Для установления некоторых закономерностей количественного распределения химических элементов в водах нами подсчитаны их фоновые и аномальные концентрации /таблица 3/. Сопоставление средних и аномальных содержаний основных рудообразующих элементов примесей в водах сульфидных месторождений показывает, что они ведут себя по-разному. Так, например, содержание таких элементов, как медь, свинец, серебро, барий в водах полиметаллических месторождений в несколько раз больше, чем в водах медноколчеданных месторождений, а по кадмию, олову, стронцию, цирконию наблюдаются почти равные средние и аномальные содержания для обоих типов месторождений. Здесь необходимо отметить ту особенность, что для всех микроэлементов рассчитанные аномальные значения и приведенные в таблице 3 содержания, полученные в результате анализа, количественно совпадают.

В работе распределение содержаний элементов в водах для наглядности выражается в виде гистограмм.

Сделана попытка подсчета коэффициента контрастности по основным рудообра-

зующим компонентам и по сульфат-иону на примере Шамлугского медноколчеданного и Ахтальского полиметаллического месторождений. При этом учитывалось, что рассматриваемые месторождения находятся в различных геохимических ландшафтах. Результаты подсчетов коэффициентов контрастности приведены в таблице 4.

Анализ таблицы показывает, что наиболее контрастные водные ореолы образуются вокруг Ахтальского полиметаллического месторождения.

Таблица 4

Химические компоненты	Типы месторождений	
	меднокол- чеданные	полиметал- лические
Медь	10,0	30,0
Цинк	18,0	200,0
Свинец	1,6	3,0
Сульфат-ион	8,0	17,0

Если коэффициенты контрастности вод Шамлугского медноколчеданного месторождения доходят до нескольких десятков, то для полиметаллических месторождений они колеблются от единиц до сотен /например, цинк/, что в значительной мере облегчает их выделение на естественном фоне.

Немаловажную роль для гидрогеохимической характеристики играет к понятие коэффициента водной миграции микроэлементов. Исследования показывают, что последний меняется в пределах от нескольких единиц до сотен, что говорит об активной миграционной способности элементов (Cu, Zn, Pb, Ag).

Нами построены схематические гидрогеохимические профили по точкам опробования в горных выработках Шамлугского и Ахтальского месторождений, как по наиболее перспективным.

В первом случае профиль выявляет в трещинно-грунтовых водах южного участка /правобережье р.Уч-Килиса/ Шамлугского месторождения, где развиты туфобрекчии порфиритов, аномальные содержания меди, цинка и свинца. Сопоставление также анализов вод, отобранных из горных выработок самого месторождения и выработок, пройденных на правобережье р.Уч-Килиса, показало одинаковую сте-

непень накопления микроэлементов /серебро, барий, стронций, галлий/ до аномальных содержаний и идентичность показателей Eh и pH обоих упомянутых участков.

Другой гидрогеохимический профиль составлен по Ахтальскому барито-полиметаллическому месторождению, где большое развитие имеют кварцевые порфиры. Воды, формирующиеся в них, идентичны по своему химическому составу с водами рудовмещающих пород. Здесь отчетливо выявляется тождественность всего комплекса элементов-индикаторов, характерных для Ахтальского месторождения. Более того, такие элементы, как медь, свинец, цинк, олово, барий, стронций и серебро, присутствуют в водах в аномальных содержаниях.

Все вышеизложенное дает нам основание предположить наличие скрытой медноколчеданной залежи на правом берегу р. Уч-Килиса и наличие глубинных рудных залежей в кварцевых порфирах Ахтальского месторождения.

Используя физико-химические параметры в исследуемом районе, мы попытались в какой-то степени выявить геохимические условия сред, в которых могут существовать и накапливаться рудные компоненты.

По данным многих исследователей /Дж.Хем, Р.Гарелс, Б.Бекинг, А.А.К.Лисицин, Г.А.Голева и др./, в природных водах химические элементы окисляются и восстанавливаются в определенных пределах Eh и pH, ограниченных областью, соответствующей границам термодинамической устойчивости воды.

Гидрогеохимические поля концентраций элементов в координатах Eh и pH позволяют количественно оценить изменения условий миграции и накопления в водах отдельных элементов. Проиллюстрируем это на примере поведения свободных ионов меди, цинка, серебра и свинца в различных геохимических условиях. Для выводов медноколчеданных месторождений величины редокс потенциала и значение pH колеблются в пределах соответственно $+160 \div +360$ мв и 3,2 до 7,1. Для полиметаллических месторождений при значениях Eh примерно $+450 \div +700$ мв /зона окисления/ и $+160 \div +390$ мв pH растворов стабилен и соответственно равен 2,0-2,5 и 6,5-7,8.

В водах медноколчеданных месторождений при указанных пределах E_h и pH рудообразующие компоненты встречаются в наиболее высоких концентрациях: цинк – от 2,0 до 6,0 мг/л /в силу высокой подвижности цинка он появляется почти в равных содержаниях как в водах с низкими значениями pH, так и в нейтральных/; медь – от 1,8 до 4,0 мг/л; свинец – от 0,4 до 1,0 мг/л; серебро – от 0,005 до 0,03 мг/л.

В водах полиметаллических месторождений наблюдается четкая разграниченность нахождения элементов в узких пределах pH /от 6,4 до 7,8/, но и в широких пределах E_h /от +160 до +700 мв/. Для зон окисления этих месторождений / к которым приурочены трещинные и трещинно-грунтовые типы вод/ характерны наиболее высокие значения E_h , колеблющиеся в пределах от +450 до 700 мв и pH от 2,0 до 7,7; цинка – от 3,0 до 8,0 мг/л; свинца – от 1,1 до 3,6 мг/л; серебра – от 0,03 до 0,06 мг/л.

В трещинно-грунтовых водах с E_h +400 мв и с нейтральным водородным показателем встречаются единичные, относительно высокие содержания меди, цинка, свинца и серебра. По-видимому, здесь имеет место смешение и дальнейшее разбавление более кислых, минерализованных вод слабо щелочными водами / pH = 7,8/. Можно сделать вывод, что выщелачивание микроэлементов из первичных ореолов сульфидных месторождений и накопление их в водах обусловлено той геохимической средой, которая характерна для каждого генетического типа месторождения.

Для убедительности вышесказанного мы провели лабораторные исследования по выщелачиванию рудных минералов /галенит, сфалерит, пирит, халькопирит/ в растворах, достигших гетерогенного равновесия, с последующим определением E_h , pH и концентраций меди и цинка в этих растворах.

Эти стационарные исследования подтвердили правильность предшествующих полевых определений.

Другой немаловажной проблемой является определение форм существования микроэлементов в природных водах. Комплекссообразование в природных водах до последнего времени было одним из малоизученных разделов современной гидрогеохимии. Но в последние годы этот пробел восполнен интенсивными исследованиями

в этой области.

Нами на основе опыта предыдущих исследователей, в водах медноколчеданных и полиметаллических месторождений северной части Армянской ССР, были определены формы нахождения меди, цинка, свинца, серебра и кадмия.

Важное значение при этом имеет определение ионной силы μ , которая в исследуемых подземных водах колеблется в интервале от 0,01 до 0,2.

Для подсчета коэффициента активности иона нами было применено уравнение Дебая-Гюкеля, преобразованное Девисом:

$$\lg f_i = -0,505 \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \mu} - 0,2\mu \right), \text{ где}$$

— коэффициент активности элемента с зарядом z_i .

До последнего времени этой формулой пользовались при расчетах ионной силы раствора, не превышающей 0,1. Однако некоторые исследователи / К.Б.Нцимирский, З.А.Шека и Э.И.Синявская / экспериментально доказали применимость этого уравнения для растворов с ионной силой 0,8.

Разнообразие и сложность гидрогеохимической обстановки обуславливает многообразие форм нахождения меди, цинка, свинца, серебра и кадмия в рассматриваемых подземных водах. Определение их неорганических комплексов велось расчетным путем.

Если комплексный ион диссоциирует в небольшой степени, этот процесс подчиняется закону действующих масс. Количественная взаимосвязь между концентрациями иона, свободных лигандов и комплексообразователя в этом случае определяется соответственно диссоциации $MA_n = M + nA$ формулой $K = M \cdot A^n / MA_n$ / в данном выражении обозначения валентности опущены /.

Как известно из литературных источников, образование одного комплексного соединения — явление менее распространенное, чем образование нескольких комплексов, отличающихся только числом присоединившихся лигандов /Н.Бьеррум, А.К.Бабко, Г.Л.Шлефер, А.Д.Гринберг, Л.Дж.Силен/.

Так в наших водах случаи ступенчатого комплексообразования встречаются часто, в основном, ему подвергаются гидроксо -, хлоро -, сульфато -, йодо - комплексы меди, цинка, свинца, серебра и кадмия.

Зная константы нестойкости комплексного иона и основные лиганды, по формулам, предложенным Г.А.Волковым,

$$\Sigma M = [M^k] + \Sigma [(MA_m^n)^{k+mn}],$$

мы определили валовое содержание комплексообразователя в водном растворе. В приведенной формуле:

ΣM и $[M^k]$ — соответственно равны молярной / в случае нейтральных молекул / или грамм-ионной / в случае ионов / концентрации комплексообразователя и незакомплексованной части иона с зарядом "к";
 $\Sigma [(MA_m^n)^{k+mn}]$ — суммарная концентрация комплексных ионов с лигандом, имеющим число и заряд m и n .

Константа нестойкости комплексного иона $(MA_m^n)^{k+mn}$ будет выглядеть так:

$$K_n = [M^k] \cdot [A^n]^m \cdot \gamma_k' \cdot \gamma_n^m / [(MA_m^n)^{k+mn}] \cdot \gamma_{k+mn}, \text{ где}$$

γ_k, γ_n^m и γ_{k+mn} — соответственно равны коэффициентам активности комплексообразователя, свободных лигандов и комплексного иона;

$[A^n]$ — концентрация свободных лигандов с числом m / Cl^- , J^- , SO_4^{2-} и др. /.

Используя эти расчетные уравнения, мы сделали попытку определить комплексные ионы меди, цинка, свинца, серебра, кадмия при существующих гидрогеохимических условиях.

Перечисленные выше элементы по своей способности комплексообразования, согласно К.Б.Лизинскому, будет иметь следующий ряд: $Cu > Ag > Zn > Cd > Pb$.

В работе освещены особенности комплексообразования каждого из этих элементов в отдельности.

А. Формы миграции меди. Медь находится в ряду активных комплексообразователей. Для нее известны соединения с многообразными лигандами.

С учетом некоторых физико-химических особенностей изучаемых вод /температура, измеряемый окислительно-восстановительный потенциал, нормальный окислительный потенциал/ нами определено содержание одновалентной формы меди по формуле

$$[Cu^+] = [Cu^{2+}] \cdot \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cdot 10^{-\frac{E_{H_2N-0,153}}{0,057}}, \text{ где}$$

$[Cu^+]$ и $[Cu^{2+}]$ — концентрация соответственно одновалентной и двухвалентной форм меди; γ_1 и γ_2 — коэффициенты активности, соответствующие $[Cu^+]$ и $[Cu^{2+}]$, 0,153 — нормальный окислительный потенциал системы.

Определение неорганических форм меди расчетным путем велось на основании известных уравнений общего баланса элемента в водных растворах и констант нестойкости реакции равновесия:

$$[Cu] = [Cu^{2+}] + [Cu^+] + [CuOH^+] + [CuCO_3^0]_{aq} + [CuSO_4^0]_{aq} + [Cu(SO_4)_2^{2-}] + [CuCl^+]$$

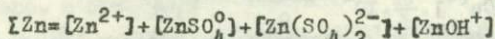
Результаты анализа форм миграции меди приводят к выводу, что для медноколчеданных месторождений в сульфатных кальций-натриевых водах наиболее характерными формами существования являются $[Cu^{2+}]$ и $[Cu^+]$. Одновалентная форма меди появляется при pH=5,5, $E_h = +120$ мВ и резко падает в области кислой среды. Подчиненное положение занимают нейтральная молекула сульфата меди в виде $[CuSO_4^0]$, комплексы хлор- и дисульфатомеди $[CuCl^+]$ и $[Cu(SO_4)_2^{2-}]$. Необходимо отметить, что последний приобретает тенденцию накопления в кислых водах зоны окисления месторождений. Особое место занимают $[CuCO_3^0]$ и $[CuOH^+]$ — с увеличением щелочности резко повышается их значение. Чаще эти комплексы встречаются в гидрокарбонатно-сульфатных кальциево-магниевых водах с pH 6-7,8 и E_h от +125 до +300 мВ.

Подобным же образом ведут себя рассмотренные комплексы в водах полиметаллических месторождений с некоторыми отклонениями от общих тенденций, характерных для медноколчеданных месторождений. Так, например, одновалентная форма меди фиксируется в

узком интервале pH от 6 до 7. Появление комплекса гидроксо-меди наблюдается уже с pH, равной 6,8 и больше. Ион дисульфато-меди с низким процентным содержанием /от 0,2 до 0,4%/ обнаруживается только в сильно кислых водах /pH = 2-2,5/.

Следует отметить, что при рассмотрении форм миграции меди в гидрокарбонатно-сульфатных водах большую роль играет карбонатный комплекс. Процентное содержание этого комплекса выше, чем в ионной форме, и проявляется он в узком интервале pH от 6,3 до 7,8.

Б. Формы миграции цинка. Термодинамические расчеты форм миграции цинка велись по схеме



Приведенный материал позволяет предположить, что в подземных водах главными миграционными формами цинка являются свободный ион $[Zn^{2+}]$ и нейтральная молекула сульфата цинка $[ZnSO_4]^0$. Несмотря на высокое процентное содержание свободных ионов упомянутого элемента, в кислых водах с pH 2-4 последний замещается нейтральными молекулами $[ZnSO_4]^0$. Очевидно, это следствие высокой растворимости сульфата цинка в широком диапазоне Eh и pH в водах зоны гипергенеза. Поэтому, как показывают расчеты, в сильно кислых сульфатных натрий-кальциевых водах с pH = 2-3,5 и $E_h = 320$ мВ, как $[Zn^{2+}]$ так и $[ZnSO_4]^0$ находятся почти в равных количествах. Ион дисульфато-цинка $[Zn(SO_4)_2]^{2-}$ имеет подчиненное значение причем, он может существовать только в водах с водородным показателем ниже 4. Рассматривая комплекс гидроксо-цинка $[ZnOH]^+$, находим, что при содержании $[Zn^{2+}] > 10$ мг/л и pH > 7,5 содержание его резко повышается.

В. Формы миграции свинца. В ходе исследования были рассчитаны следующие формы миграции свинца: $[PbOH]^+$, $[Pb(HCO_3)_3]^-$, $[PbCl]^+$ и $[Pb(SO_4)_2]^{2-}$.

Определение неорганических форм свинца велось на основании известных уравнений общего баланса элемента в водных растворах и констант нестойкости реакции равновесия $\{Pb = [Pb^{2+}]. (I + [OH^-] \cdot 10^{-7} + [HCO_3^-] \cdot 10^{-6} + [SO_4^{2-}] \cdot 10^{-4} + [Cl^-] \cdot 10^{-2})\}$.

Как вытекает из анализируемого материала, для сильно кислых сульфатных вод /pH = 2-4,4, $E_h = 450-750$ мВ/ характерной фор-

мой миграции свинца является свободная ионная форма, содержание которой к валовому (ГРб) остается неизменным на протяжении широкого диапазона водородного показателя и резко падает в области нейтральных значений pH при Eh ~ 160 мВ, уступая свое место гидроксо- и дибикарбонато-свинца. В области pH = 6-7,5 преобладают гидрокарбонатно-сульфатные воды. Как отмечал С.С. Смирнов, свинец осаждается из нейтрализующихся ореольных вод в зоне окисления сульфидных месторождений главным образом в виде труднорастворимых сульфатов и карбонатов. Аналогичные данные, подтверждающие эту характеристику, были получены и нами.

Ион дибикарбонато-свинца является достаточно устойчивым соединением, потому и, очевидно, в водах медноколчеданных месторождений, где часто встречаются в трещинах рудовмещающих пород карбонатные соединения /Шамлуг, Алаверди/, роль его повышается. В водах же полиметаллических месторождений эта особенность не прослеживается.

В сильно кислых сульфатных водах обоих генетических типов месторождений бросается в глаза тенденция накопления дисульфато-свинца.

Г. Формы миграции кадмия. Способность кадмия мигрировать в различных генетических типах вод различна.

В ходе исследования были определены два комплекса кадмия $[\text{CaSO}_4]$ и $[\text{CaCl}]^+$. Главными формами миграции кадмия являются свободный кадмий-ион $[\text{Cd}^{2+}]$ и нейтральная молекула сульфата кадмия $[\text{CaSO}_4]^0$. В нейтральных /pH = 7,5/ гидрокарбонатно-сульфатных водах превалирует свободный ион кадмия, в то время как в сильно кислых /pH = 2-4/ сульфатных водах зоны окисления колчеданных месторождений уже преобладают нейтральные молекулы сульфата кадмия. Это особенно четко выражено в водах зоны гипергенеза полиметаллических месторождений. Здесь очевидна активная миграционная способность $[\text{CaSO}_4]^0$, с последующим его выносом сульфатными водами из зоны окисления на значительные расстояния. В подобных условиях поведение кадмия аналогично поведению цинка. Эта схожесть, по-видимому, результат тесной связи Zn и Cd в гипергенной сульфидной минерализации.

Второстепенное положение занимает комплекс хлорида кадмия. Здесь интересно то, что независимо от различных генетических



типов сульфидных месторождений процентное содержание $[AgCl]^+$ увеличивается в направлении к нейтральным водам с низкой ионной силой раствора.

Д. Формы миграции серебра. У серебра способность к комплексообразованию выражена очень сильно. Как отмечают некоторые исследователи, комплексообразование серебра протекает в весьма сложных условиях и зависит от анионного состава раствора.

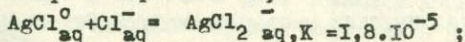
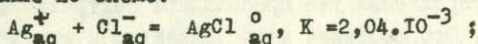
Нами были рассчитаны возможные комплексы серебра в водах по схеме: $[Ag] = [Ag^+]. \left(1 + \frac{[Cl^-] \cdot \delta_1^2}{2,04 \cdot 10^{-3}} + \frac{[Cl^-]^2 \cdot \delta_1^2}{1,8 \cdot 10^{-5}} + \frac{[J^-] \cdot \delta_1^2}{7,4 \cdot 10^{-9}} \right)$

Небезынтересна роль лиганда $[J^-]$ при процессе комплексообразования. Свободный йод-ион был определен в различных типах вод исследуемых сульфидных месторождений. Содержание его колеблется от 0,07 до 0,2 мг/л.

Из рассчитанных комплексных соединений видно, что в тех водах, где имеется йод-ион, основной формой миграции серебра является его йодо-комплекс /80-99%, причем в направлении от кислых сульфатных до нейтральных гидрокарбонатно-сульфатных вод наблюдается незначительное возрастание процентного содержания $[AgJ]^0$.

Подчиненное место занимает хлоркомплекс серебра, который в нейтральных водах находится в больших количествах, чем в кислых.

При отсутствии в водах йод-иона картина резко меняется. Здесь уже комплекс $[AgJ]^0$ уступает свое место свободным ионам серебра $[Ag^+]$, нейтральным молекулам хлорида серебра $[AgCl]^0$ и комплексам дихлоро-серебра $[AgCl_2]^-$. В отношении хлоридных комплексов серебра, очевидно, справедливо ступенчатое комплексообразование по схеме:



Как видим, при второй ступени диссоциации константа нестойкости дихлоро-серебра ниже на два порядка, следовательно, устойчивее, чем комплекс хлоро-серебра, при первой ступени. При исследовании скрытых сульфидных месторождений, вероятно, ведущее место могут занимать комплексы йодо- и хлоро-серебра.

ОСНОВНЫЕ ФОРМЫ МИГРАЦИИ Cu , Zn , Pb , Cd И Ag В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ
НЕКОТОРЫХ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ АРМЯНСКОЙ ССР

Место- ро- ж- де- ния	Основные типы вод	Характеристики вод	Основные формы миграции элементов в процентах									
			Медь			Цинк		Свинец		Кадмий	Серебро	
Алаверди	$\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca-Na}$	220-400 4,8-6,8 0,035-0,2	$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{59-30}$	$\frac{[\text{CuSO}_4]^0}{44-6}$	$\frac{[\text{CuCO}_3]^0}{29-2}$	$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{70-50}$	$\frac{[\text{ZnSO}_4]^0}{45-30}$	$\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{90-30}$	$\frac{[\text{PbOH}]^+}{60-22}$	$\frac{[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}}{8-0,3}$	-	$\frac{[\text{Ag}^+]}{81-71}$
			$\frac{[\text{CuOH}]^+}{5-1}$	$\frac{[\text{Cu}^+]}{3-0,2}$				$\frac{[\text{PbCl}]^+}{2-0,4}$				$\frac{[\text{AgCl}]^0}{24-17}$
Шамлуг	$\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$	100-300 5,6-7,6 0,001-0,001	$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{79-30}$	$\frac{[\text{CuSO}_4]^0}{45-3}$	$\frac{[\text{CuCO}_3]^0}{24-1}$	$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{83-48}$	$\frac{[\text{ZnSO}_4]^0}{36-16}$	$\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{95-81}$	$\frac{[\text{Pb}(\text{HCO}_3)_3]^-}{5-1}$	$\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{88-82}$		$\frac{[\text{AgCl}_2]^-}{3-1}$
			$\frac{[\text{CuOH}]^+}{12-0}$	$\frac{[\text{CuCl}]^+}{1,2-0}$	$\frac{[\text{Cu}^+]}{1-0}$			$\frac{[\text{PbOH}]^+}{3-1}$	$\frac{[\text{PbCl}]^+}{2-0,6}$	$\frac{[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}}{0,5-0,2}$	$\frac{[\text{CdSO}_4]^0}{20-10}$	$\frac{[\text{CdCl}]^+}{4-1,6}$
Ахтала	$\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca-Na-Mg}$	300-400 3,2-6,5 0,04-0,15	$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{88-30}$	$\frac{[\text{CuSO}_4]^0}{66-5}$	$\frac{[\text{CuCl}]^+}{6-0}$	$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{95-59}$	$\frac{[\text{ZnSO}_4]^0}{44-12}$	$\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{91-57}$	$\frac{[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}}{13-2}$	$\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{88-62}$	$\frac{[\text{Ag}^+]}{98-94}$	$\frac{[\text{Ag}^+]}{2-1}$
			$\frac{[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]^{2-}}{2-0}$			$\frac{[\text{Zn}(\text{SO}_4)_2]^{2-}}{1-0}$		$\frac{[\text{PbOH}]^+}{10-7}$	$\frac{[\text{Pb}(\text{HCO}_3)_3]^-}{7-1}$	$\frac{[\text{CdSO}_4]^0}{37-10}$	$\frac{[\text{AgCl}]^0}{2-0}$	
	$\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca-Na}$	160-390 6,0-7,5 0,01-0,06	$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{92-50}$	$\frac{[\text{CuSO}_4]^0}{28-23}$	$\frac{[\text{Cu}^+]}{3-0}$	$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{78-61}$	$\frac{[\text{ZnSO}_4]^0}{39-20}$	$\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{80-32}$	$\frac{[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}}{15-2}$	$\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{79-69}$	$\frac{[\text{Ag}^+]}{98-97}$	$\frac{[\text{Ag}^+]}{2-1}$
			$\frac{[\text{CuOH}]^+}{2-0}$	$\frac{[\text{CuCl}]^+}{1-0}$		$\frac{[\text{ZnOH}]^+}{0,3-0}$		$\frac{[\text{Pb}(\text{HCO}_3)_3]^-}{1-0}$		$\frac{[\text{CdSO}_4]^0}{31-19}$	$\frac{[\text{Ag}^+]}{83-80}$	$\frac{[\text{AgCl}]^0}{18-15}$
	$\text{SO}_4\text{-Ca-Na}$	400-700 2,0-2,5 0,1-0,2	$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{57-47}$	$\frac{[\text{CuSO}_4]^0}{50-15}$		$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{56-46}$	$\frac{[\text{ZnSO}_4]^0}{53-42}$	$\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{79-42}$	$\frac{[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}}{48-14}$	$\frac{[\text{CdSO}_4]^0}{85-24}$		
			$\frac{[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]^{2-}}{0,8-0,2}$			$\frac{[\text{Zn}(\text{SO}_4)_2]^{2-}}{2-0,2}$				$\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{72-10}$		

Примечание: в знаменателе-пределы процентных содержаний комплексов.

На основе анализа материала по определяемым формам миграции меди, цинка, свинца, кадмия и серебра и сопоставления их с гидрогеохимическими характеристиками нами составлена обобщающая таблица 5, где отчетливо вырисовываются доминирующие формы комплексов в подземных водах сульфидных месторождений северной части Армении.

X

X

X

В результате проведенных работ в районе сульфидных месторождений северной Армении, мы пришли к следующим выводам:

—Формирование вод в различных генетических типах рудных месторождений происходит в сложных геохимических условиях и средах, однако резких гидрогеохимических различий между водами медноколчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений не наблюдается.

—Воды колчеданных месторождений имеют повышенную общую минерализацию, достигающую до 5,3 г/л. Коэффициентами корреляции установлены связи между степенью минерализации вод и элементами: медь, цинк, свинец, барий, стронций. Рассматриваемые элементы ведут себя в различных генетических типах месторождений по-разному. Повидимому, для вод медноколчеданных месторождений имеет место связь между содержанием стронция с общей минерализацией, а для меди, цинка, бария и свинца — значимой корреляции нет.

Для вод полиметаллических месторождений наблюдается корреляционная зависимость между медью, свинцом, барием и стронцием с общей минерализацией.

В обоих генетических типах месторождений примечательно пониженное содержание бария при высокой минерализации.

—В результате наших исследований было найдено, что к числу элементов, переходящих в водный раствор, кроме прямых индикаторов на колчеданное оруденение — Cu, Zn, Pb, Ag и Cd относятся и косвенные — $Sn, Mo, Ni, Co, Cr, Ba, Sr, Zr, Ga, Be, Y, Yb$. Фиксируемые микроэлементы в выборочном отношении особенно не отличаются друг от друга и в тех или иных количествах присут-

ствуют в водах обоих генетических типов исследуемых месторождений.

—Для установления некоторых закономерностей количественного распределения химических элементов в водах методами статистической обработки данных подсчитывались фоновые и аномальные концентрации микроэлементов.

—Наиболее контрастные водные ореолы образуются вокруг полиметаллических рудных залежей. Если коэффициенты контрастности вод медноколчеданных месторождений доходят до нескольких десятков, то для полиметаллических месторождений они колеблются от нескольких единиц до сотен. Для обоих типов месторождений наиболее контрастные ореолы образует цинк.

—Были выявлены геохимические условия природной среды, где могут существовать исследуемые рудные компоненты /медь, цинк, свинец и серебро/. Для медноколчеданных месторождений величины окислительно-восстановительного потенциала и значение pH колеблются в пределах соответственно $+360$ / $+160$ / мВ и от 3,2 до 7,0. Для вод полиметаллических месторождений при значениях E примерно $+450$ / $+700$ / мВ /зона окисления/ и $+160$ / $+390$ / мВ pH растворов стабилен и соответственно равен 2,0–2,5 и 6,5–8,0.

—Определялись формы нахождения меди, цинка, свинца, серебра и кадмия в водах при существующих гидрохимических условиях медноколчеданных и полиметаллических месторождений. Отмечаются часто встречающиеся случаи ступенчатого комплексобразования гидроксо-, хлоро- и сульфатно-, йодо-комплексов рассматриваемых элементов.

—Характерными формами существования меди в сульфатных кальций-натриевых водах медноколчеданных месторождений является свободный ион меди. Подчиненное положение занимают нейтральная молекула сульфата меди $[\text{CuSO}_4]^0$, комплексы хлоро- $[\text{CuCl}]^+$ и дисульфат-меди $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. Последние проявляют тенденцию к накоплению в кислых водах зоны окисления месторождений.

По-иному ведут себя $[\text{CuCO}_3]^0$ и $[\text{CuOH}]^+$; с увеличением щелочности резко повышается их процентное содержание по отношению к валовому. Чаще эти комплексы встречаются в гидрокарбонатно-сульфатных кальциево-магниевых водах.

ций-натриевых водах медноколчеданных месторождений являются $[\text{Cu}^{2+}]$ и $[\text{Cu}^+]$. Одновалентная форма меди появляется при $\text{pH} = 6$, $E_h = 120$ мВ и резко падает в области кислой среды. Подчиненное положение занимают нейтральная молекула сульфата меди $[\text{CuSO}_4]^0$, комплексы хлора — $[\text{CuCl}]^+$ и дисульфат-меди $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. Последние проявляют тенденцию к накоплению в кислых водах зоны окисления месторождений.

По-иному ведут себя $[\text{CuCO}_3]^0$ и $[\text{CuOH}]^+$; с увеличением щелочности резко повышается их процентное содержание по отношению к валовому. Чаще эти комплексы встречаются в гидро-карбонатно-сульфатных кальциево-магнелиевых водах.

Подобным же образом ведут себя рассмотренные комплексы в водах полиметаллических месторождений. Только здесь одновалентная форма меди фиксируется в узком интервале pH от 6 до 7, а комплекс $[\text{CuCO}_3]^0$ играет большую роль в гидрокарбонатно-сульфатных водах. В большинстве случаев в водах процентное содержание этого комплекса выше, чем в ионной форме.

— Найдены три комплекса цинка — $[\text{ZnSO}_4]^0$, $[\text{Zn}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ и $[\text{ZnOH}]^+$.

Приведенный материал позволяет предположить, что в подземных водах главными миграционными формами цинка являются свободный ион $[\text{Zn}^{2+}]$ и нейтральная молекула сульфата цинка $[\text{ZnSO}_4]^0$. Несмотря на высокое процентное содержание свободных ионов цинка $[\text{Zn}^{2+}]$, в кислых водах зоны гипергенеза с pH 2–4 последний уступает место нейтральным молекулам $[\text{ZnSO}_4]^0$. Дисульфато и гидрооксо-цинка имеют подчиненное значение.

— Для сильно кислых сульфатных вод $\text{pH} = 2-4,4$, $E_h = 450-700$ мВ/ характерной формой миграции свинца является свободная ионная форма $[\text{Pb}^{2+}]$, содержание которой остается неизменным на протяжении широкого диапазона pH и резко падает в области нейтральных вод при $E_h \sim 160$ мВ, уступая свое место ионам гидрокси- и дикарбонато-свинца.

В сильно кислых сульфатных водах обоих генетических типов месторождений бросается в глаза тенденция к накоплению комплекса дисульфато-свинца.

— Главными формами миграции кадмия являются свободный кадмий — ион $[\text{Cd}^{2+}]$ и нейтральная молекула сульфата кадмия $[\text{CaSO}_4]^0$.

Подобным же образом ведут себя рассмотренные комплексы в водах полиметаллических месторождений. Комплекс $[\text{CuCO}_3]^\circ$ играет большую роль в гидрокарбонатно-сульфатных водах. В большинстве случаев в водах процентное содержание этого комплекса выше, чем в ионной форме.

Приведенный материал позволяет предположить, что в подземных водах главными миграционными формами цинка являются свободный ион цинка и нейтральная молекула сульфата цинка $[\text{ZnSO}_4]^\circ$. Несмотря на высокое процентное содержание свободных ионов цинка, в кислых водах зоны гипергенеза с pH 2-4 последний уступает место нейтральным молекулам $[\text{ZnSO}_4]^\circ$. Дисульфато- и гидроксо-цинк имеют подчиненное значение.

-Для сильно кислых сульфатных вод / pH = 2 + 4,4, $E_h = 450 + 700$ мВ / характерной формой миграции свинца является свободная ионная форма свинца, содержание которой остается неизменным на протяжении широкого диапазона pH и резко падает в области нейтральных вод при $E_h \sim 160$ мВ, уступая свое место ионам гидроксо- и дикарбонато-свинца.

В сильно кислых сульфатных водах обоих генетических типов месторождений бросается в глаза тенденция к накоплению комплекса дисульфато-свинца.

-Главными формами миграции кадмия являются свободный кадмий-ион и нейтральная молекула сульфата кадмия $[\text{CdSO}_4]^\circ$.

Второстепенное положение занимает монохлоридо-кадмия, причем процентное содержание $[\text{CdCl}]^+$ увеличивается в направлении к нейтральным водам.

-В тех водах, где имеется $[\text{J}^-]$, основной формой миграции серебра является его йодо-комплекс /80-99%/, причем в направлении от кислых сульфатных до нейтральных гидро-карбонатно-сульфатных вод наблюдается незначительное возрастание процентного содержания комплекса $[\text{AgJ}]^\circ$.

При отсутствии в водах $[\text{J}^-]$ картина резко меняется: так, комплекс $[\text{AgJ}]^\circ$ уступает свое место свободным ионам серебра, нейтральным молекулам хлорида серебра $[\text{AgCl}]^\circ$ и комплексам дихлоридо-серебра $[\text{AgCl}_2]^-$.

При поисках скрытых медноокислительных и полиметаллических месторождений, вероятно, ведущее место могут занимать комплексы

йодо- и хлоро-серебра.

-Сопоставление анализов вод,отобранных из горных выработок Шамлугского медноколчеданного месторождения и горных выработок,пройденных в туфобрекчиях порфиров на правом берегу р.Уч-Килиса,показало идентичность макрокомпонентного состава трещинно-грунтовых вод и одинаковую степень накопления микроэлементов до аномальных содержаний. Микрокомпонентный состав обоих участков говорит о их тождественности по комплексу и содержанию элементов-индикаторов /меди,цинка,свинца,серебра, бария,стронция,галлия и др./.

Все это дает нам основание предполагать наличие скрытой медноколчеданной залежи на правом берегу р.Уч-Килиса и рекомендовать этот участок для дальнейших детальных геолого-поисковых работ.

-Глубинные разведочные скважины,заданные в центральной части месторождения /Ахтальского/,вскрыли аналогичные типы трещинно-грунтовых вод,циркулирующих в рудовмещающих кварцевых порфирах. При сопоставлении данных химического анализа вод,формирующихся непосредственно в пределах рудовмещающих пород и вод,вскрытых глубинными скважинами/до настоящего времени гидрогеохимическими методами не изученных/,отчетливо выявляется тождественность всего комплекса элементов-индикаторов,характерных для Ахтальского полиметаллического месторождения. Более того,такие элементы,как медь,свинец,олово,цинк, барий,стронций и частично серебро,присутствуют в водах в содержаниях выше фоновых.

Все вышеизложенное дает нам основание предположить наличие глубинных рудных залежей в кварцевых порфирах и рекомендовать последнее для детальных геолого-поисковых работ.

х

х

х

По теме диссертации имеются работы:

1.Гидрогеологические условия Алавердского района Армянской ССР. Фонды ИГН АН Арм.ССР,1968 /соавторы Ананян А.Л.,Игунов В.А./.

2.Применение различных спектрохимических методов анализа

при определении металлов в рудничных водах Шамлугского медно-колчеданного месторождения. Известия АН Арм.ССР, сер. науки о Земле, №2, 1969 /соавтор Кюрегян Т.Н./.

3. Некоторые особенности форм миграции меди в рудничных водах Алавердской группы месторождений. Известия АН Арм.ССР, сер. науки о Земле, №5, 1969 /соавтор Кюрегян Т.Н./.

4. Некоторые формы миграции свинца в рудничных водах. Известия АН Арм.ССР, сер. науки о Земле, № 5, 1969.

5. Формы миграции цинка в рудничных водах колчеданных месторождений Северной Армении. Известия АН Арм.ССР, сер. науки о Земле, № 4, 1970.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԲԱՐՍԵ ԲԱԾԽԱԾՈՒ ՄԵ

ՆՐՈՇԽԱԾՈՒ ՆՆԻՔ ԽՏԻՐՈՂ ԵՎ ԵՐԿՐԱՆԻ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒՄ

ՁԵՆՈՒՄԻՆ ԵՐԿՐԱՆԻ ԲԱՆԴԱԾՈՂՈՒՄԻ ՊԱՅՈՒՆԱՎԱՐԽԱՆԻ

/ԴՐԱՄԱՐ ԶԵՆԵՐ/

Бесплатно

Печатных листов I,5

Заказ

УՅ 05539 Тираж 250

ՆՅՈՒՆՆԵՐ ԵՐԿՐԱՆԻ, ՊԵՐՏԵՐՈՒՄ, ԸՆԴՆՈՒՄ Դ.1969

Типография ГПИ, Тбилиси, ул. Ленина 69

1668