

С. Р. КРАЙНОВ

О СВЯЗИ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ИХ ПОЛОЖЕНИЕМ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 26 XI 1970)

В настоящее время становится ясным, что гидрогеохимические особенности элементов (их миграционная способность в природных водах, способность концентрироваться в них и т. д.) в значительной степени обусловлены формами нахождения (состояниями) этих элементов в водах. В свою очередь, любые состояния элементов в растворах должны определяться положением этих элементов в периодической системе (1-3). Следовательно, естественно предположить, что вместе с закономерным изменением физико-химических свойств элементов в периодической системе должны изменяться и их гидрогеохимические особенности.

Периоды	Подгруппы																	
	Iг	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	IVb	IVb	IVb	IVb	Vb	VIb	VIb	VIIb		
1																		
2	Li	Be																
3	Na	Mg																
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	

Рис. 1. Связь форм нахождения элементов в водах с их положением в периодической системе (минерализация вод < 35 г/л). 1 — элементы, среди форм которых преобладают простые катионы; 2 — элементы-комплексобразователи, образующие комплексные соединения с фтором; 3 — элементы, среди форм которых преобладают простые анионы; 4 — элементы-комплексобразователи, образующие комплексные соединения с хлором

Для решения этого вопроса нами были проведены комплексные полевые, экспериментальные и расчетные исследования* форм нахождения редких элементов в различных типах природных вод, а также распространенности их в этих водах. Методика и некоторые данные опубликованы ранее ((4, 5) и др.); здесь мы ограничимся только конечными результатами. В отдельных этапах исследований принимали участие С. Д. Капранов, Н. Г. Петрова, И. В. Батуришская, Н. А. Новикова, Н. С. Воронова, В. М. Жарикова и др.

Редкие элементы весьма разнообразны по физико-химическим особенностям и характеру образуемых соединений; в настоящей статье их

* Расчет состояний элементов в природных водах был ограничен ионными силами 0,1—0,2 (минерализация вод 5—10 г/л), для которых известны коэффициенты активности. Вследствие отсутствия ряда констант нестойкости комплексных соединений с органическими и карбонатными аддендами они не были учтены в расчетах. Влияние этих аддендов на формы миграции редких элементов было изучено только экспериментально (6).

число ограничено элементами, образующими природные соединения с преобладанием ионного типа связей (Li, Rb, Cs, Be, Y, Ln, Nb, W и др.).

В результате исследований установлено следующее:

1. Формы миграции редких элементов изменяются в зависимости от физико-химических параметров элементов, характеризующих их кислотно-основные свойства (потенциал ионизации, ионный потенциал, электроотрицательность). Соотношения между формами нахождения отдельных групп редких элементов изменяются в зависимости от гидрогеохимических условий внешней среды и, в частности, от ее кислотно-щелочных условий (⁷). В соответствии с этим изменяется и степень благоприятности гидрогеохимических сред для водной миграции редких элементов. В общем случае по мере возрастания анионогенных свойств элементов (с ростом их электроотрицательностей) диапазон рН, благоприятный для их водной миграции, все более сдвигается в щелочную сторону (табл. 1).

2. Существует закономерное изменение природных форм миграции редких элементов в зависимости от их положения в периодической системе (см. табл. 1 и рис. 1).

Таблица 1

Вероятные формы миграции редких элементов в подземных водах и гидрогеохимические среды, благоприятные для их водной миграции (результаты экспериментальных и расчетных исследований)

Элемент	Физико-химические параметры *		Формы миграции элементов		Благоприятные гидрогеохим. среды **
	и. п.	э. о., квал/ /г-ат.	кислые среды	щелочные среды	
Катионогенные элементы					
Li	1,47	125	Li ⁺ (Li ⁺ O ₄ ⁻)	Li ⁺	K > Щ > Н
Rb	1,02	97	Rb ⁺	Rb ⁺	То же
Cs	0,61	89	Cs ⁺	Cs ⁺	» »
Элементы-комплексообразователи					
Be	5,88	210	Be ²⁺ ; BeF _n ²⁻ⁿ ; Be(OH) _n ²⁻ⁿ	Be(OH) _n ²⁻ⁿ ; BeF _n ²⁻ⁿ ; [Be(OH, F) _n] ²⁻ⁿ ; [Be(HCO ₃) _n] ²⁻ⁿ ; [Be(CO ₃) _n] ²⁻²ⁿ ; [Be _n (OH) _n] ⁿ⁺	K > Н > Щ
TR	2,86—4,54	147—190	TR ³⁺ ; [TRF _n] ³⁻ⁿ ; TR(OH) _n ³⁻ⁿ	[TR(CO ₃ , F) _n] ^{q-} ; [TR(CO ₃) _n] ^{m-} ; TRPO ₄ ⁰ ; [TR(CO ₃) _n (F, OH) _m] ^{q-}	Щ > K > Н
Ti	6,25	260	Ti ⁴⁺ ; TiO ₂ ²⁺ ; TiF _n ⁴⁻ⁿ	Ti(OH) _n ⁴⁻ⁿ ***; [TiF _n] ⁱ⁻ⁿ ; Ti(CO ₃) _n ⁴⁻²ⁿ ; [Ti(OH, F) _n] ⁴⁻ⁿ ; Ti, связанный с органич. веществом	K > Щ > Н
Nb	7,57	240		NbF _n ⁵⁻ⁿ ***; [Nb(F, CO ₃) _n] ^{m-} ; [Nb(CO ₃) _n] ⁵⁻²ⁿ ; Nb(OH) _n ⁵⁻ⁿ ; ниобаты; Nb, связанный с органич. веществом	Щ > Н > K
Анионогенные элементы					
W	9,23	245	H ₂ WO ₄ ; HWO ₄ ⁻ и их полимеры	WO ₄ ²⁻	Щ > Н > K
Ge	9,09	135	H ₂ GeO ₄ ; GeF _n ⁴⁻ⁿ	H ₂ GeO ₄ ; HGeO ₃ ⁻ ; [Ge(OH) _n] ⁴⁻ⁿ ; соединения германия с органич. веществом	То же

* И. п. — ионный потенциал, э. о. — электроотрицательность.

** К — кислые среды, Щ — щелочные, Н — нейтральные.

*** Здесь в составе комплексных соединений предлагаются не только Ti⁴⁺ и Nb⁵⁺, но и TiO₂²⁺ и NbO₃⁺.

Элементы, различающиеся по формам миграции в природных водах, определенным образом сгруппированы в периодической системе. Катионогенные элементы сосредоточены преимущественно в I и II группах системы, анионогенные — в VI и VII группах, элементы-комплексобразователи — в средних группах. Выходя за пределы круга элементов, рассматриваемых в статье, и детализируя данные В. В. Щербини (8), мы должны отметить, что, в свою очередь, элементы-комплексобразователи по формам миграции в природных водах делятся на два типа: образующие устойчивые комплексные соединения с F (Be, Ln, Zr, Nb и др.) и образующие таковые с Cl (Cd, Au, Ag, In). В соединениях первого типа преобладают ионные связи, второго — ковалентные. Представленные в табл. 1 и на рис. 1 данные можно использовать для прогноза форм миграции и гидрогеохимических особенностей еще не изученных редких элементов (метод аналогий).

3. Устойчивость природных комплексных соединений редких элементов определяется их положением в периодической системе. Существует

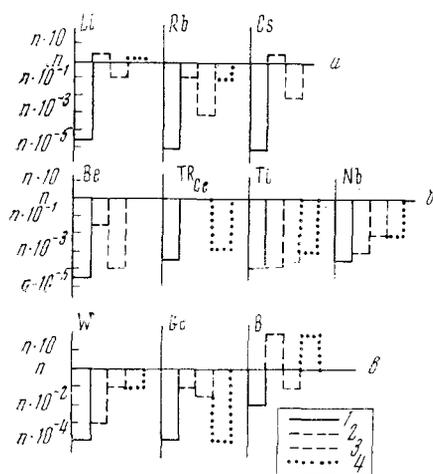


Рис. 2. Максимальные коэффициенты концентрации редких элементов в различных типах подземных и поверхностных вод. Типы вод: 1 — грунтовые, 2 — углекислые районы четвертичного магматизма; 3 — азотные термальные кристаллических пород; 4 — воды озер аридной зоны. а — катионогенные элементы, б — элементы - комплексобразователи, в — анионогенные элементы

ряд физико-химических исследований, в которых рассмотрена связь устойчивости комплексных соединений элементов с их положением в периодической системе. В первую очередь мы должны назвать работы А. А. Гринберга и К. Б. Яцимирского. Очевидно, что некоторые из положений названных авторов могут быть перенесены и на природные комплексные соединения. В частности, из анализа изменений значений электроотрицательностей элементов, образующих соединения с преобладанием ионных связей, следует, что значения эти уменьшаются при переходе от первых периодов к последним, т. е. внутри отдельных групп сверху вниз. Отсюда следует, что устойчивость комплексных соединений данных элементов соответственно возрастает снизу вверх: комплексные соединения элементов верхних периодов обладают максимальной устойчивостью. Иными словами, при прочих равных условиях среди элементов-комплексобразователей элементы верхних периодов

должны обладать большей миграционной способностью. Это, видимо, действительно так, ибо в III группе В лучший мигрант, чем близкие ему Al и Sc, в IV группе Ti и Ge — лучшие мигранты, чем Zr и Sn, в V группе Nb — мигрант лучший, чем Ta и т. д.

Специально подчеркнем, что установленные закономерности касаются только элементов, образующих комплексные соединения с преобладанием ионных связей. Устойчивость комплексных соединений с ковалентными связями подчинена иным законам. Например, в побочной подгруппе элементов I группы устойчивость комплексных соединений Cu, Ag, Au возрастает в обратном порядке — сверху вниз (комплексные соединения элементов нижних периодов более устойчивы, чем верхних: $Au > Ag > Cu$). Для этих элементов, а также элементов аналогичных подгрупп следующих групп периодической системы (Zn, Cd, Hg и т. д.) объяснение устойчивости комплексных соединений с электростатических позиций

непригодно. В частности, для этих элементов ряд устойчивости галогенидных соединений — обратный нашему: $J > Br > Cl > F$. Поэтому установление общих законов устойчивости комплексных соединений элементов с ковалентными связями требует специальных исследований.

4. Существует связь между интенсивностью водной миграции редких элементов и их положением в периодической системе. На рис. 2 показаны относительные концентрации некоторых элементов в разных типах природных вод, выраженные через коэффициент концентрации*. Видно, что максимальной способностью мигрировать и концентрироваться в природных водах обладают катионогенные (Li, Cs) и некоторые анионогенные (Se, В и др.) элементы. Коэффициенты концентрации названных элементов в некоторых типах природных вод (углекислые воды, воды содовых озер) приближаются к единице и могут превышать ее, т. е. содержания этих элементов становятся больше кларка литосферы. Концентрации элементов-комплексообразователей во всех типах природных вод всегда много ниже кларка литосферы ($10^{-4} - 10^{-6}$). Несмотря на комплексообразование, это наименее подвижные и плохо мигрирующие в водах элементы. Сопоставляя эти данные о подвижности редких элементов в природных водах с их физико-химическими особенностями и положением в периодической системе, мы должны сделать следующий вывод: среди редких элементов, образующих в природных водах соединения с преобладанием ионных связей, максимальная интенсивность водной миграции свойственна элементам с крайними значениями электроотрицательности ($140 > \text{э. о.} > 260$ ккал/г-ат), расположенным в крайних группах периодической системы. Минимальную интенсивность водной миграции имеют элементы-комплексообразователи со средними значениями электроотрицательности ($140 - 260$ ккал/г-ат), расположенные в средних группах периодической системы.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт гидрогеологии и инженерной геологии
Москва

Поступило
23 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, 1966. ² К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд. АН СССР, 1957. ³ К. Б. Яцимирский, В сборн. Сто лет периодического закона химических элементов, «Наука», 1969. ⁴ С. Р. Крайнов, Г. А. Волков, М. Х. Королькова, Геохимия, № 2 (1966). ⁵ С. Р. Крайнов, Геохимия, № 3 (1968). ⁶ А. С. Поваренных, Твердость минералов, 1963. ⁷ С. Р. Крайнов, Геохимия, № 11 (1971). ⁸ В. В. Щербина, Геохимия, № 8 (1963).

* Отношение содержания (вес. %) элемента в водах к содержанию его в земной коре.