

А. М. ЧЕРНЯЕВ, Л. Е. ЧЕРНЯЕВА

**ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ МАЛЫХ,
РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ОСОБЕННОСТЯМ
ГИПЕРГЕННОЙ МИГРАЦИИ**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 29 X 1969)

Существует несколько классификационных схем химических элементов по условиям их водной миграции. Наиболее представительной является геохимическая классификация элементов по особенностям гипергенной водной миграции, разработанная А. И. Перельманом ⁽⁴⁾. Для характеристики миграционной способности элементов А. И. Перельман предложил использовать «коэффициент водной миграции K_x », равный частному от деления содержания химического элемента в минеральном остатке воды на его содержание в водовмещающих горных породах. Другими словами, это отношение регионального кларка элемента для гидросферы (РКГ), определяемого по методу Е. Е. Беляковой и др. ⁽¹⁾, к содержанию этого элемента в водовмещающих породах.

В других работах ^(2, 3) мы отмечали, что формирование химического состава природных вод в гипергенной обстановке происходит в условиях сложных гидравлических и гидрохимических взаимодействий различных водоносных горизонтов и комплексов. Поэтому, как справедливо указывает А. И. Перельман ⁽⁴⁾, для определения коэффициента водной миграции K_x элементов гравийнее использовать не среднее содержание элементов в водовмещающих породах, а их средние кларки для литосферы.

Чем больше величина K_x , тем выше интенсивность миграции элементов. Коэффициент водной миграции позволяет сравнить интенсивность миграции различных элементов и исключает влияние кларков.

А. И. Перельман ⁽⁴⁾ разработал геохимическую классификацию гипергенной миграции элементов для условий окислительной и резко восстановительной обстановок преимущественно кислой и щелочной среды. Между тем, в гипергенных условиях мы чаще сталкиваемся с нейтральными и слабощелочными природными водами (рН 6,5 — 8,0) преимущественно гидрокарбонатно-кальциевой, хлоридно-сульфатной, реже сульфатно-кальциевой обстановок, формирующимися в окислительной или восстановительной глеевой среде.

В настоящее время в литературе сложилось мнение о весьма слабой подвижности многих малых, редких и рассеянных элементов. В частности, А. И. Перельман ⁽⁴⁾ в своей классификации миграционных способностей химических элементов в гипергенных условиях относит золото к числу очень слабо подвижных. По-видимому, такое мнение базируется на том, что золото в природе встречается преимущественно в самородном состоянии и практически в растворах не отмечено.

Конкретных определений фактических содержаний многих малых, редких и рассеянных элементов в природных водах очень мало, и поэтому утвердилось мнение о слабой их водной подвижности. Полученные нами сведения по распространенности малых, редких и рассеянных элементов в природных водах засушливых районов Урала, Зауралья и Северного Казахстана позволяют высказать несколько иную точку зрения.

Объектом изучения служили поверхностные и преимущественно грунтово-трещинные и грунтовые подземные воды зоны активного водообмена, содержащие свободный кислород, т. е. характеризующиеся окислительной средой. Общий химический состав и минерализация этих вод разнообразны. Здесь формируются гидрокарбонатные кальциевидные и натриевые воды, хлоридные и хлоридно-сульфатные натриевые воды с общей минерализацией от 0,2 до 3—5 г/л. Обогащение их микрокомпонентами происходит в нейтральной обстановке (рН 6,5—7,5).

Таблица 1

Класс	K_x	Элементы
Очень подвижные	$K_x \geq 10$	Br, Au, J, Bi
Умеренно подвижные	$1 \leq K_x < 10$	Hg, Se, Ag, B, [Cd], [Te]
Подвижные	$0,1 \leq K_x < 1$	Zn, As, Sb, Mo, In, F, Ge, Sn, [Yb], Cu, Li, Cs, Mn, [Tl]
Слабоподвижные	$0,01 \leq K_x < 0,1$	[Dy], Pb, Be, Nb, Co, Sr, [Er], W, Ni, [Sm], V, Sc, P, Cr
Очень слабоподвижные	$K_x < 0,01$	Ga, Rb, Zr, Y, Ta, La, Ba, Ti

Одновременно опробовались грунтовые, грунтово-трещинные, трещинно-жилые и пластовые воды зоны затрудненного водообмена, почти не содержащие свободного кислорода, т. е. характеризующиеся восстановительной глеевой обстановкой.

По составу здесь встречаются гидрокарбонатные, хлоридные, реже сульфатные натриевые и кальциевые воды с общей минерализацией от 0,5 до 72 г/л. Обогащение их микрокомпонентным составом происходит в нейтральной и слабощелочной обстановке (рН 7—8).

Для характеристики миграционной способности элементов мы использовали коэффициент водной миграции, предложенный А. И. Перельманом (*). Значения его вычислены с использованием фактических средних содержаний малых, редких и рассеянных элементов в природных водах Урала, Зауралья и Северного Казахстана и кларков литосферы по А. П. Виноградову (**). В отдельных случаях для контроля использовались фактические средние содержания элементов в водовмещающих породах. Полученные в этом случае значения коэффициентов водной миграции K_x элементов несколько отличались от рассчитанных с использованием средних кларков литосферы, но, как правило, не выходили из пределов выбранных градаций классов (см. табл. 1).

В табл. 1 приведена разработанная гидрогеохимическая классификация малых, редких и рассеянных элементов по условиям миграции в окислительной и восстановительной глеевой среде, нейтральной и слабощелочной (рН 6,5—8,0), преимущественно гидрокарбонатно-кальциевой, хлоридно-сульфатной, реже сульфатно-кальциевой обстановке. Элементы расположены в порядке уменьшения рассчитанных коэффициентов водной миграции. В квадратные скобки помещены элементы, коэффициенты водной миграции которых представляются несколько завышенными и требующими проверки и уточнения по другим регионам.

В приведенной классификации, в отличие от других, такие, на первый взгляд, «слабомигрирующие» в природных водах элементы, как золото, серебро, висмут, ртуть, селен и др., попадают в класс очень и умеренно подвижных. Это объясняется низкими кларками указанных элементов в литосфере. В то же время, в связи с повышением чувствительности анализа, они обнаруживаются в 50—80% проанализированных проб природных вод. При оценке миграционной способности в природных водах малых, редких и рассеянных элементов, простые соединения которых практически нерастворимы в воде, многими исследователями недостаточно учитываются их коллоидная, псевдоколлоидная, механическая водная миграция, а так-

Класс	K_x	Регион. кларк подземной гидросферы*, %	Элемент	Основные формы миграции				
				простые ионы		комплексные ионы	недиссоц. молекулы	коллоиды, первоклоиды
				катионы	анионы			
Очень подвижные	$K_x \geq 10$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	Br		+	+		
		$1 \cdot 10^{-5}$	Au	+		+		+
Умеренно подвижные	$1 \leq K_x < 10$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	J		+	+		
		$1 \cdot 10^{-5}$	Bi	+		+		+
		$5 \cdot 10^{-5}$	Hg	+		+	+	+
		$1 \cdot 10^{-5}$	Se			+		+
		$1,2 \cdot 10^{-5}$	Ag	+		+	+	+
Подвижные	$0,1 \leq K_x < 1,0$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	B			+	+	+
		$1,4 \cdot 10^{-5}$	Cd	+		+	+	+
		$1 \cdot 10^{-7} (?)$	Te			+	+	+
		$6 \cdot 10^{-3}$	Zn	+		+	+	+
		$1 \cdot 10^{-4}$	As			+	+	+
		$1 \cdot 10^{-5}$	Sb			+	+	+
		$6 \cdot 10^{-5}$	Mo			+	+	+
		$1,2 \cdot 10^{-5}$	In	+	(?)	+	+	+
		$3 \cdot 10^{-2}$	F		+	+		
		$6 \cdot 10^{-5}$	Ge			+	+	+
Слабоподвижные	$0,01 \leq K_x < 0,1$	$7 \cdot 10^{-5}$	Sn			+	+	+
		$8 \cdot 10^{-6}$	Yb	+		+		+
		$1 \cdot 10^{-3}$	Cu	+		+	+	+
		$5 \cdot 10^{-4}$	Li	+				+
		$3 \cdot 10^{-5}$	Cs	+				+
		$1,2 \cdot 10^{-2}$	Mn	+		+	+	+
		$1,2 \cdot 10^{-5}$	Tl	+	(?)	+	+	+
		$2 \cdot 10^{-5}$	Be	+		+	+	+
		$1,2 \cdot 10^{-4}$	Pb	+		+	+	+
		$4 \cdot 10^{-5}$	Dy	+		+	+	+
		$1 \cdot 10^{-4}$	Ni	+		+	+	+
		$8 \cdot 10^{-5}$	Co	+		+	+	+
		$1 \cdot 10^{-3}$	Sr	+		+	(?)	+
		$1 \cdot 10^{-5}$	Er	+		+	(?)	+
		$5 \cdot 10^{-5}$	W			+	+	+
		$1,4 \cdot 10^{-4}$	Ni	+		+	+	+
		$2 \cdot 10^{-5}$	Sm	+		+	(?)	+
$1,4 \cdot 10^{-4}$	V			+	+	+		
Очень слабоподвижные	$K_x < 0,01$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	Sc	+		+	+	+
		$1 \cdot 10^{-3}$	P			+	+	+
		$1 \cdot 10^{-4}$	Cr	+		+	+	+
		$1,6 \cdot 10^{-5}$	Ga	+	(?)	+	+	+
		$1 \cdot 10^{-4}$	Rb	+		+	+	+
		$1,2 \cdot 10^{-4}$	Zr			+	+	+
		$1,2 \cdot 10^{-5}$	Y	+		+	+	+
		$1 \cdot 10^{-5}$	Ta			+	+	+
		$1 \cdot 10^{-5}$	La	+		+	(?)	+
		$1,2 \cdot 10^{-4}$	Ba	+		+	+	+
$1 \cdot 10^{-3}$	Ti			+	+	+		

* Региональные кларки гидросферы рассчитаны по методу Е. Е. Беляковой и др. (4).

же — в составе многочисленных комплексных соединений и недиссоциированных молекул.

Вместе с тем, такие элементы, как рубидий, простые соединения которого хорошо растворимы в воде, попали в класс очень слабоподвижных. Объясняется это тем, что для горноскладчатых областей Урала и Северного Казахстана при разрушении рубидийсодержащих минералов большая часть ионов рубидия сорбируется глинистыми минералами коры выветривания и лишь незначительная часть выносятся природными водами.

Различные малые, редкие и рассеянные химические элементы могут мигрировать в природных водах в форме простых ионов (Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+}

и т. д.), комплексных ионов с водородом и кислородом (MoO_4^{2-} , ZnOH , VO_3^- , WO_4^{2-} и т. д.), комплексных ионов с другими элементами (AgCl_2^- , CuCl^+ и др.), недиссоциированных молекул (CuCl_2 , NiSO_4 , ZnSO_4 и др.), комплексных соединений ($[\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{2-}$ и др.), коллоидов, а также во взвешенном состоянии.

В табл. 2 приведены возможные формы гидрогеохимической миграции малых, редких и рассеянных элементов в нейтральной и слабощелочной обстановке, наиболее характерной для природных условий Южного Урала, Зауралья и Северного Казахстана.

В. Я. Еременко⁽²⁾ отмечает, что многие малые, редкие и рассеянные элементы мигрируют в природных водах в виде псевдоколлоидов, т. е. ионов, адсорбированных коллоидами. При этом нередко в составе псевдоколлоидов находится до 50% общего содержания элемента в природных водах.

Если в кислых водах многие малые, редкие и рассеянные элементы мигрируют в виде простых, положительно заряженных ионов (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ и т. д.), то в нейтральных и слабощелочных водах они, как правило, мигрируют в составе отрицательно заряженных комплексных ионов или недиссоциированных молекул (HSeO_3^- , WO_4^{2-} , $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, CuCO_3 , CuCl_2 , NiSO_4 и т. д.).

Огромное значение в водной миграции малых, редких и рассеянных элементов в нейтральной и слабощелочной обстановке зоны гипергенеза имеют различные металлоорганические комплексы.

Гидрогеохимическая миграция малых, редких и рассеянных элементов в составе разнообразных комплексных соединений, недиссоциированных молекул, коллоидов и псевдоколлоидов во взвешенной форме вносит значительные коррективы в классификационные схемы их гипергенной подвижности, а также заставляет более осторожно использовать для характеристики растворимости различных соединений и водной миграции элементов такие официально узаконенные показатели, как рН выпадения гидроксидов, произведение растворимости, ионная сила природных вод, термодинамические расчеты и т. д.

Поступило
20 IX 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Е. Белякова и др., Гидрохимический метод поисков рудных месторождений, 1962. ² А. П. Виноградов, Геохимия, № 7 (1962). ³ В. Я. Еременко, Гидрохимические материалы, 36, Изд. АН СССР, 1964, стр. 125. ⁴ А. И. Перельман, Геохимия эпигенетических процессов, 1965. ⁵ А. М. Черняев, Л. Е. Черняева, Сов. геол., № 3 (1963). ⁶ Л. Е. Черняева, А. М. Черняев, Бюлл. МОИП, отд. геол., 41, № 2 (1966).