

ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

С. Р. КРАЙНОВ

Li	Be	B				F
			Ti			
			Ce			
Rb		Y		Nb		
Cs		Ln			W	

УВАЖАЕМЫЙ ТОВАРИЩ!

В издательстве «Недра»

готовится к печати

новая книга

Методическое руководство по гидрогеохимическому методу поисков рудных месторождений. 15 л. 95 коп. Авт.: УДОДОВ К. А., ШВАРЦЕВ С. Л., МАТУСЕВИЧ В. М. и др.

Работа является результатом многолетних исследований авторов и обобщает большой фактический материал, характеризующий особенности формирования водных потоков рассеяния рудных месторождений с использованием гидрогеохимических критериев. В ней приведены гидрогеологические условия формирования и залегания водных потоков рассеяния; гидрогеохимических поисков рудных месторождений; указаны перспективы развития метода и пути дальнейшего повышения эффективности.

Работа имеет научно-методическое значение и будет полезна как специалистам — гидрогеологам, геохимикам и поисковикам, так и студентам.

**ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ**

С. Р. КРАЙНОВ

551.49:550.8

ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ
(В СВЯЗИ С ГЕОХИМИЧЕСКИМИ
ПОИСКАМИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ)

С. Р. КРАЙНОВ

748



Издательство «Недра»
Москва, 1973



Крайнов С. Р. Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). М., «Недра», 1973. 296 с.

Книга написана по результатам изучения геохимии ряда редких и других элементов (Li, Rb, Cs, Be, В, У, РЗЭ, Ti, Ge, Nb, W, F) в подземных водах горноскладчатых областей (Кольский п-ов, Урал, Большой Кавказ, Малый Кавказ, Казахстан, Средняя Азия, Саяны, Забайкалье, Приморье). В ней рассмотрены: формы миграции редких элементов в подземных водах и их изменение в зависимости от кислотно-щелочных условий этих вод, связь гидрогеохимических особенностей редких элементов с их положением в периодической

системе Д. И. Менделеева и вытекающие отсюда возможности прогноза свойств и использования редких элементов; геохимия редких элементов в грунтовых водах и особенности водного рассеяния этих элементов вокруг месторождений; геохимия редких элементов в водах глубоких горизонтов горноскладчатых областей, условия формирования и особенности регионального распространения обогащенных редкими элементами вод.

Книга рассчитана на широкий круг гидрогеологов, геохимиков, геологов, биогеохимиков.

Таблиц 93, иллюстраций 79, список литературы 449 названия.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Геохимия редких элементов в подземных водах долгое время являлась наименее изученным разделом гидрогеологии и геохимии. В предлагаемой работе излагается геохимия редких элементов в подземных водах горноскладчатых областей. Ее основой являются результаты гидрогеохимических исследований, проведенных автором с сотрудниками в горнорудных районах Кольского п-ова, Урала, Казахстана, Большого Кавказа, Малого Кавказа, Тянь-Шаня, Памира, Саян, Забайкалья, Приморья. Эти исследования сопровождались региональным изучением геохимии редких элементов в подземных водах глубоких горизонтов названных горноскладчатых областей. Помимо типичных редких элементов (Li, Rb, Cs, Be, Y, PЗЭ, Ge, Nb) в книге рассмотрены некоторые «нередкие» элементы, например фтор, без которого невозможно понимание гидрогеохимии редких элементов-комплексобразователей и который является универсальным гидрогеохимическим поисковым признаком большинства месторождений редких элементов; бор — гидрогеохимический спутник редких щелочных элементов;

титан, являющийся классическим элементом-гидролизатом, чрезвычайно близким по гидрогеохимическим особенностям к редким элементам-гидролизатам.

Для удобства изложения перечисленные элементы рассмотрены в книге совместно под условным термином «редкие элементы».

Осуществить большой объем полевых и экспериментальных исследований было бы невозможно без помощи большого коллектива сотрудников ВСЕГИНГЕО. В сборе фактического и экспериментального материала на разных этапах исследований принимали участие инженеры-гидрогеологи Н. Г. Петрова, С. Д. Капранов, М. Х. Королькова, И. В. Батурина, Н. А. Новикова и химики-аналитики Н. С. Воронова, В. М. Жарикова, Н. В. Балучкова, В. Н. Белехова, В. А. Яковлева, Н. В. Торопацкая, Г. Ф. Полякова, Л. В. Науменко, В. М. Щеголева, И. М. Палкина, Л. Н. Дубинчук, Э. И. Галицына, В. Курганова.

Автор должен отметить труд физико-химиков, методические работы которых способствовали получению

новых данных о геохимии ряда редких элементов в подземных водах — А. И. Марковой, М. М. Копыловой, И. К. Кирюхиной (ВСЕГИНГЕО), Л. Г. Логиновой (ВСЕГИНГЕО, ИМГРЭ), Л. П. Крайновой (ВИМС), Л. Л. Галкиной (САИГИМС).

В процессе исследований и написания работы ценные рекомендации были сделаны А. А. Бродским, Ю. Ю. Бугельским, М. Г. Валяшко, Г. А. Волковым, А. И. Германовым,

А. И. Гинзбургом, И. И. Гинзбургом, А. К. Лисицыным, А. Д. Миллером, А. И. Перельманом, Н. И. Плотниковым, В. З. Рубейкиным, Е. И. Семеновым, А. А. Смирновым, Г. А. Соломиным, Т. П. Поповой, А. Н. Токаревым, П. Ф. Швецовым, А. В. Щербаковым.

Все критические замечания просьба направлять по адресу: Москва, Большая Ордынка, 32, ВСЕГИНГЕО.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕНЯВШИХСЯ ХИМИКО- АНАЛИТИЧЕСКИХ РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ

I

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Содержания редких элементов в земной коре незначительны, поэтому высокая чувствительность методов определения — необходимое требование при изучении геохимии редких элементов в водах. В своих исследованиях мы применяли только количественные (колориметрические, фотометрические и количественные

спектральные) методы. Их характеристика приведена в табл. 1. Рассмотрим соответствие чувствительностей применявшихся методов с требуемой чувствительностью. Надо сказать, что оценка чувствительности метода в большинстве случаев носит несколько субъективный характер, поэтому нами была предпринята попытка внести в эту оценку элемент объективности. В 1961 г. нами по

Таблица 1
Применявшиеся методы анализа редких и других элементов

Элементы	Методы определения	Чувствительность определения в исследуемом объеме	Источник сведений
Li Rb Cs } Be V La } Ce Y Yb } ΣРЗЭ Ti Ge Nb W F	Пламенная фотометрия Люминесцентный с морином Колориметрический с кармином и Н-резорцином Спектральный Количественный Фотометрический с арсеназо III Колориметрический с динатриевой солью хромотроповой кислоты Колориметрический с фенолфлуороном Колориметрический с роданидом аммония Колориметрический с дитиолом Колориметрический с циркон-ализарином	~ 10 мкг/л 0,05 мкг/л 100 мкг/л 0,01% 0,03% 0,0025% 0,0002% 1—5 мкг/л 1,0 мг/л 0,25 мкг/л 1,0—0,2 мкг/л 0,5 мкг/л 200 мкг/л	[187] [243] [196, 243] [168] [65] [196, 243] [196, 243] [196, 243] [243] [196, 243]

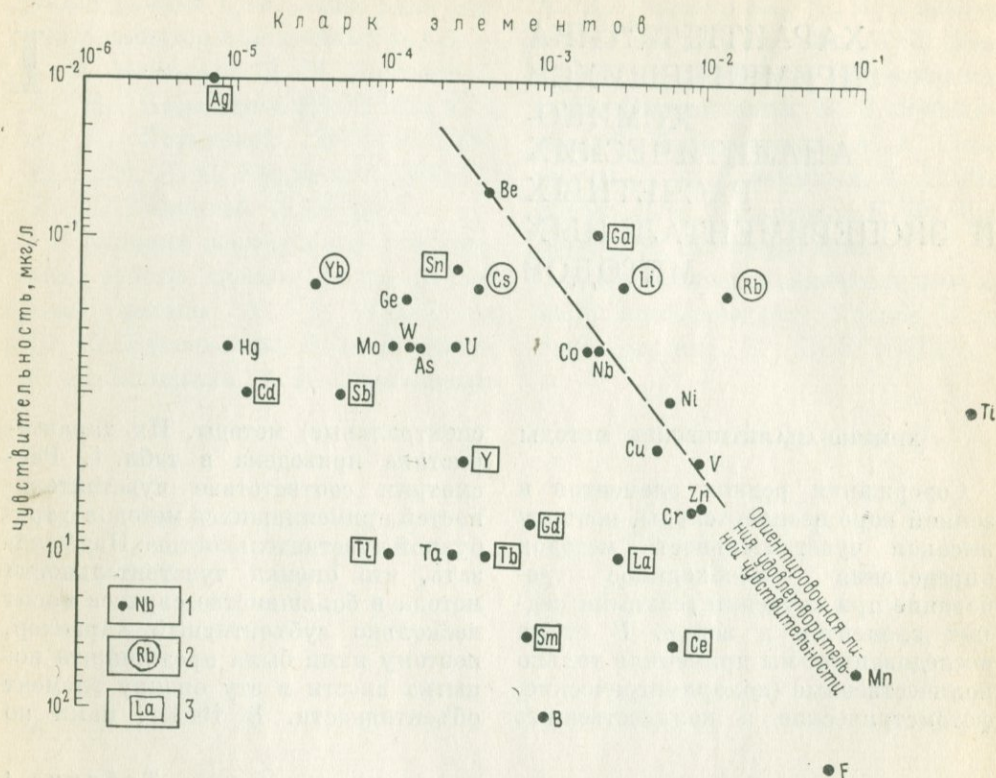


Рис. 1.

Соотношение чувствительностей определения элементов в водах с их кларковыми концентрациями.

1 — колориметрические методы; 2 — пламенная фотометрия; 3 — количественный спектральный анализ (при минерализации вод 100 мг/л).

идея А. А. Бродского было проведено сравнение чувствительностей определения элементов в водах с их кларковыми концентрациями в земной коре. В основу было положено предположение, что в общем случае чувствительность метода должна возрастать с уменьшением кларка элемента. На рис. 1 представлено соотношение существующих в настоящее время чувствительностей определения элементов в водах с их кларками. На этом же рисунке по элементам с относительно достаточной чувст-

вительностью (Be, Li, V и др.) была проведена линия удовлетворительной чувствительности определения элементов в грунтовых водах. По отношению к этой линии все элементы разделились на две группы — с удовлетворительной чувствительностью и с неудовлетворительной чувствительностью. Исходя из выбранного критерия многие из изучавшихся элементов (Y и РЗЭ, Cs, Mo, B, F) имеют неудовлетворительную чувствительность для изучения их геохимии в грунтовых водах,

формирующихся в породах с кларковыми концентрациями элементов.

В более глубоких водах (углекислых и щелочных термальных) вследствие гораздо больших содержаний многих редких элементов в них чувствительности определения редких элементов вполне достаточны.

Многие из числа изучавшихся элементов (У и РЗЭ, Ве, Nb, Ti) относятся к числу элементов-комплексобразователей. Как будет далее показано, комплексные соединения этих элементов достаточно устойчивы. Если комплексные соединения обладают значительной устойчивостью, возникает вопрос о полноте их определения в водах обычно применяющимися при гидрогеохимических исследованиях колориметрическими методами. Эти методы основаны на образовании окрашенных соединений комплексного характера. Однако химия этих соединений, их реакции и устойчивость в растворах изучены далеко не полно. Поэтому, определяя тот или иной элемент-комплексобразователь в водах, мы зачастую не знаем, какие же комплексы элемента сильнее — те, которые существуют в природном растворе, или те, которые мы образуем при химическом определении и используем при колориметрировании. Из химии комплексных соединений известно, что центральный атом комплексного соединения (в данном случае какой-либо редкий элемент-комплексобразователь) мало уязвим для химического воздействия, поэтому многие даже чрезвычайно чувствительные реактивы, открывающие тот или иной элемент в соединениях первого порядка, оказываются бессильными перед элементом в комплексном соединении [86]. Начиная исследования по гидрогеохимии элементов-комплексобразователей, мы

были не уверены, что существующие в настоящее время методики определения Ве, Nb, Ti и др. дают их валовое количество, так как при определении этих элементов применяются операции по предварительному концентрированию элементов на различных сорбентах. Известно, что полнота сорбционного осаждения элементов может уменьшаться при образовании ими в растворе комплексных соединений. Как будет далее показано в разделах, посвященных гидрогеохимии отдельных элементов, эта неуверенность имела достаточное основание и получила подтверждение при изучении большинства элементов — комплексобразователей. В связи с этим для получения валового количества элементов-комплексобразователей в методики их определения были введены дополнительные операции по разрушению комплексных соединений. Суть этих операций заключалась в кислотной обработке сухих остатков исследованных вод. Полученный в результате выпаривания сухой остаток (разного объема в зависимости от минерализации) обрабатывали при нагреве серной и азотной кислотами до осветления. Обработанный кислотами сухой остаток растворяли в дистиллированной воде и далее определяли элемент в растворе обычным колориметрическим методом. Наш опыт показал, что кислотная обработка сухого остатка приводит к гарантированному разрушению большинства комплексных соединений элементов в водах и дает возможность определять их валовое количество.

Детали применявшейся методики при определении отдельных элементов-комплексобразователей, а также результаты их определения разными методами (с разрушением комплексов и без их разрушения) будут при-

ведены в разделах, посвященных геохимии отдельных элементов.

Правильность определения элементов в водах оценивали двумя методами — контролем воспроизводимости анализа (обычно $\sim 10\%$ к числу проб) и соответствием получаемых данных геологической ситуации.

Таким образом, применение количественных методик, единообразие методик определения элементов, введение специальных операций по разрушению комплексных соединений элементов, контроль результатов анализа дает основание считать результаты определений редких элементов в водах достоверными.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

В своих исследованиях мы применяли только наиболее простые (ориентировочные) методы расчета. Это вызвано тем, что для сложной многокомпонентной системы, какой являются подземные воды, применение сложных и точных методов расчета не всегда оправдано. Ввиду большого количества допущений и неполноты наших познаний о химическом составе подземных вод, такие методы в применении к гидрогеохимии теряют свою точность и, следовательно, преимущества. Мы применяли физико-химические расчеты для определения форм миграции редких элементов, для выяснения условий протекания тех или иных реакций разложения минералов, а также для выяснения условий образования некоторых гипергенных минералов редких элементов.

Расчет форм нахождения элементов в водах. Основы расчетного метода установления состояний элемента в растворах изложены во многих рабо-

тах, посвященных физико-химии комплексных соединений. Для природных условий расчетные методы установления форм нахождения элементов в водах были применены С. А. Брусиловским [37], А. К. Лисицыным [185], А. Д. Семеновым, В. Г. Залетовым и др. [255], Г. А. Волковым. Расчет состояний элементов в растворах основан на том, что в условиях химического равновесия количественные соотношения между всеми ионами, входящими в состав комплекса, определяются константами нестойкости соответствующих комплексов. Константа нестойкости характеризует степень диссоциации комплексного соединения в растворе

$$K = \frac{[M^{n+}][A^{k-}]}{[MA_m^k]^{m \cdot k + n}}, \quad (1)$$

где $[M^{n+}]$ — молярная концентрация элемента-комплексобразователя с зарядом n ; $[A^{k-}]$ — молярная концентрация иона-адденда с зарядом k ; $[MA_m^k]^{m \cdot k + n}$ — молярная концентрация комплексного иона с зарядом $m \cdot k + n$.

Константы нестойкости комплексных соединений приведены в работах К. Б. Яцимирского [333], Л. Силлен и А. Мартелл [427], И. Бьеррум, Г. Шварценбах, А. Силлен [346].

Далее, количественные соотношения между всеми присутствующими комплексами одного иона-комплексобразователя зависят, с одной стороны, от молярных количеств элемента-комплексобразователя, а с другой — от концентраций аддендов. Следовательно, молярная концентрация элемента, определенная в ходе химического анализа, равна молярной концентрации элемента в простой форме плюс сумма молярных

концентраций его комплексных соединений с разными аддендами:

$$\sum M = [M^{n+}] + \sum [MA_m^k]^{mk+n} + \sum [ML_g^t]^{gt+n}, \dots \quad (2)$$

где $\sum M$ — аналитическая концентрация элемента-комплексобразователя; $[M^{n+}]$ — молярная концентрация элемента в незакомплексованной (простой) форме с зарядом n^+ ; $\sum [MA_m^k]^{mk+n}$ — сумма молярных концентраций комплексов элемента M с m аддендов A (заряда k), имеющих суммарный заряд $m \cdot k + n$; $\sum [ML_g^t]^{gt+n}$ — сумма молярных концентраций комплексов элемента M с g аддендов L (заряда t), имеющих суммарный заряд $gt + n$.

Решая уравнение константы нестойкости (1) относительно концентрации комплекса, можно выразить эту концентрацию через концентрации элемента и адденда, входящих в комплекс, и его константу:

$$[MA_m^k]^{m \cdot k + n} = \frac{[M^{n+}][A^{k-}]^m}{K_m};$$

$$[ML_g^t]^{gt+n} = \frac{[M^{n+}][L^{t-}]^g}{K_g}. \quad (3)$$

Подставляя в приведенное ранее уравнение (2) выражения (3) и делая несложные преобразования в общем уравнении, получим исходное уравнение для расчета:

$$\sum M = [M^{n+}] \left[1 + \sum \frac{[A^{k-}]^m}{K_m} + \sum \frac{[L^{t-}]^g}{K_g} + \text{и т. д.} \right]. \quad (4)$$

Принимая в уравнении (4) суммарное количество элемента за 100% и решая выражение, заключенное в квадратные скобки при разных концентрациях аддендов (обычный метод подстановки), получим про-

центное соотношение комплексов элементов, присутствующих в воде*.

Отметим главную особенность предложенного метода: при его применении мы в сущности не определяем форм миграции, а находим только процентное соотношение между уже известными (заданными) формами, возможность нахождения которых мы предполагаем и константы которых мы знаем. Применяя охарактеризованный метод расчета, делаем ряд допущений: а) концентрация адденда заведомо больше концентрации редкого элемента (такое положение обычно соблюдается в подземных водах); б) со стороны макрокатионов-комплексобразователей отсутствует конкуренция редким элементам. Такое условие не всегда выдерживается в подземных водах, так как комплексобразование существует не только в системе микрокомпоненты — макрокомпоненты, но и в системе макрокомпоненты-макрокомпоненты. В связи с этим только определенная часть от содержаний макрокомпонентов способна активно участвовать в комплексобразовании с редкими элементами. По расчетам А. М. Эленбогена (1970 г.), эта часть в водах одного из районов колеблется от 0,3 у CO_3^{2-} до 1,0 у Cl , поэтому расчет форм миграции элементов целесообразно проводить в две стадии — в первую стадию установить степень закомплексованности макрокомпонентов химического состава, а во вторую — степень закомплексованности микрокомпонентов с оставшейся частью активности макрокомпонентов (А. М. Эленбоген, Г. А. Соломин). Большинство редких элементов — комплексобразователей

* При повышенных минерализациях подземных вод вместо концентрации элементов использовали их активности.

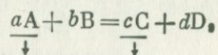
содержатся в подземных водах в минимальных количествах. Их содержания на несколько порядков ниже содержания макрокомпонентов, поэтому в общем случае степень закомплексованности макрокомпонентов мало отражается на степени закомплексованности редких элементов. Поэтому при расчетах степень закомплексованности макрокомпонентов мы учитывали только в тех случаях, когда микрокомпоненты содержались в водах в значительных концентрациях, относительно соизмеримых с содержаниями макрокомпонентов.

В связи с этим принятый нами метод расчета форм миграции элементов надо считать только ориентировочным. «Ориентировочность» или упрощенность еще более понятна, если вспомнить, что в подземных водах вследствие их многокомпонентности вероятнее всего присутствуют не простые комплексные соединения многих элементов, а сложные (например, типа $[M(F, OH)]^m$). Понятно, что рассмотренный метод расчета наиболее применим для вод с ионной силой менее 0,1 (минерализация вод до 5—10 г/л), так как для вод с большой ионной силой вычисление коэффициентов активности затруднительно.

Как показал наш опыт, охарактеризованный метод расчета форм нахождения элементов дает положительные результаты. Полученные с его применением данные хорошо согласуются с гидрогеохимической ситуацией, а использование его для прогноза поведения элементов в разных гидрогеохимических условиях себя оправдало. В 1970 г. А. М. Эленбоген сопоставил результаты расчета форм миграции ряда элементов (Cu, Zn, Co, Ni), полученные А. Д. Семеновым, В. Г. Залетовым и др. [255],

по специально разработанному алгоритму на ЭВМ и результаты установления форм миграции этих же элементов с помощью выше охарактеризованного «упрощенного» метода расчета. В итоге им было установлено, что ошибка упрощенного метода в разных вариантах расчета составляет для Cu 9—21%, а для Zn 12—19%. В пересчете на формы миграции в процентах от суммы металлов расхождение не превышает 3%. Таким образом, упрощенный метод расчета может быть вполне применим при гидрогеохимических исследованиях.

Расчет условий разложения минералов производили путем установления возможности протекания тех или иных реакций. Основы и схемы таких расчетов подробно охарактеризованы в работах Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста [66, 67], А. И. Перельмана [229], Г. В. Наумова, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковского [208] и др. Предположим, имеется реакция



в которой вещества А и С находятся в твердой фазе.

Для протекания этой реакции в указанном направлении необходимо, чтобы ΔG^* реакции была < 0 . При 25 °С ΔG реакции связана с константой равновесия реакции следующим образом:

$$\Delta G \text{ реакции} = \Delta G^\circ + 1,364 \lg K. \quad (5)$$

В нашем случае константа равновесия реакции равна:

$$K = \frac{a^d}{a^b b^a}$$

* Для химических реакций, совершающихся при постоянных T и P , энергетические изменения фиксируются изобарно-изометрическим потенциалом или энергией Гиббса (G).

и, следовательно:

$$\Delta G \text{ реакции} = \Delta G^\circ + 1.364 \lg \frac{a_D}{a_B}, \quad (6)$$

где ΔG° — стандартная энергия реакции, равная $\sum \Delta G^\circ_{\text{прод. реакции}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{исх.}}$.

Стандартные энергии твердых веществ, а также растворенных веществ (в ионной и молекулярной формах) приведены во многих работах: [67, 147, 184, 145, 143, 208].

Решая выражение (6) при различных активностях веществ D и B (варьируя этими активностями) можно установить, при каких концентрациях указанных веществ может протекать рассматриваемая реакция в нужном направлении.

Расчет условий образования отдельных минералов производили двумя способами. Первый способ основан на вычислении произведения активности минерала. Данные о произведениях активностей позволяют строить поля равновесных концентраций элемента с различными компонентами. Когда произведение активности соединения уже известно, этот вопрос решается просто. При отсутствии данных о произведении активности природного соединения мы определяли его, используя данные о ΔG° реакции. Известно, что для стандартных условий при 25 °C ΔG° реакции связана с константой равновесия реакции следующим образом:

$$\Delta G^\circ = -1.364 \lg K. \quad (7)$$

Исходя из этого уравнения, $K = 10^{-\frac{\Delta G^\circ_{298}}{1.364}}$. Подставляя в уравнение цифры стандартных энергий реакции, можно вычислить константу равновесия образования многих труднорастворимых соединений.

Второй метод расчета условий образования соединений отдельных элементов в зоне гипергенеза мы заимствовали у П. Б. Бартона [23], Б. Н. Рыженко [246], И. Л. Ходаковского, И. В. Мишина, В. В. Жогиной [297].

В растворе электролита выпадение в осадок труднорастворимого соединения MA возможно при

$$a_M \cdot a_A > \text{ПР}_{MA},$$

где a_M — активность катиона в растворе; a_A — активность аниона в растворе; ПР_{MA} — произведение растворимости MA.

Для двух солей с общим катионом MA_1 и MA_2 , находящимся в равновесии с водным раствором, справедливы следующие уравнения:

$$a_M \cdot a_{A_1} = \text{ПР}_{MA_1},$$

$$a_M \cdot a_{A_2} = \text{ПР}_{MA_2},$$

$$\frac{a_{A_1}}{a_{A_2}} = \frac{\text{ПР}_{MA_1}}{\text{ПР}_{MA_2}}.$$

Если $\frac{a_{A_1}}{a_{A_2}} > \frac{\text{ПР}_{MA_1}}{\text{ПР}_{MA_2}}$, равновесие в системе сдвигается в сторону MA_1 , т. е. происходит растворение соединения MA_2 и его замещение соединением MA_1 . При $\frac{a_{A_1}}{a_{A_2}} < \frac{\text{ПР}_{MA_1}}{\text{ПР}_{MA_2}}$ происходит обратное — соль MA_1 растворяется, а MA_2 осаждается.

Если построить график изменения соотношения $\frac{a_{A_1}}{a_{A_2}}$ от какого-либо параметра (рН, температуры, содержания отдельных компонентов) и провести на графике линию $\frac{\text{ПР}_{MA_1}}{\text{ПР}_{MA_2}}$, то будут видны условия образования соединений MA и MA_2 в зависимости от значений показателей, откладываемых на оси абсцисс.

Отметим основной недостаток в применении расчетных физико-химических методов, основанных на законе действующих масс, в гидрогеохимических исследованиях. В основе этих методов лежит положение о состоянии химического равновесия в системе. Такого состояния в подземных водах (особенно в грунтовых водах зоны гипергенеза) обычно нет. Для этих вод более характерны неравновесные или метастабильные состояния. Поэтому результаты физико-химических расчетов в гидрогеохимии во многих случаях можно использовать только для качественного решения вопросов, эти результаты должны постоянно сопоставляться с наблюдаемыми в природе явлениями и оцениваться ими.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Наши экспериментальные исследования имели своей задачей только качественное решение вопросов. Основной объем экспериментальных исследований был проведен для установления форм миграции редких элементов в подземных водах. По сравнению с расчетными методами экспериментальные методы дают более достоверные данные для изучения состояния элементов в водах. Применение комплекса расчетных и экспериментальных методов позволяет наиболее полно судить о формах нахождения элементов, так как, применяя оба вида исследований, мы с разных сторон приближаемся к истине. Из химии и химической технологии известно большое число методов изучения состояния элементов в растворах [272, 305]. Для установления форм нахождения элементов в подземных водах мы использовали методы диализа, ионного обмена, экстракций и выщелачивания.

Диализ является прямым методом определения коллоидных состояний веществ. Начиная с Ф. Панета, характеристика диализа и условий его применения описаны во многих работах [272], [261]. Этот метод основан на том, что коллоидные частицы вследствие своего размера (обычно $> 5 \mu$) не способны диффундировать через полупроницаемые мембраны. В качестве таких мембран мы использовали целлофан. Диаметр пор целлофана составляет 1—3 μ [272]. Главным осложнением при использовании диализа для определения состояний микроколичеств элементов являются сорбционные процессы на целлофане. Поскольку целлофан обладает определенной сорбционной емкостью, то перед экспериментами для заполнения этой емкости необходимо было вымачивать целлофан в испытуемой воде (2—3 суток). Практически диализ растворов, содержащих микроколичества элементов, осуществляется так же, как и диализ обычных растворов. Во внутреннюю часть диализатора, отделенную от внешней части полупроницаемой мембраной, помещается раствор, содержащий редкий элемент. Внешняя часть заполняется синтетическим раствором идентичного состава, но не содержащим редкий элемент. С течением времени ионы элементов, диффундируя через мембрану, распределяются поровну между внутренним и внешним растворами, а коллоидные частицы остаются во внутренней части диализатора. Сумма количеств редкого элемента во внутренней и внешней частях диализатора в любой момент должна быть равной его начальной концентрации, введенной во внутреннюю часть прибора, т. е.

$$A_{\text{внутр}} + A_{\text{внешн}} = A_0.$$

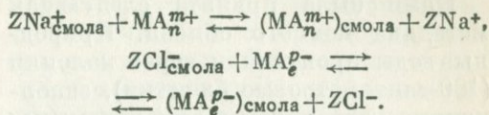
В случае отсутствия коллоидной формы элемента $A_{\text{внутр}} = A_{\text{внешн}}$. При наличии коллоидной формы $A_{\text{внешн}} < A_{\text{внутр}}$ и тогда процент коллоидной формы, по И. Е. Старика [272], может быть определен по формуле:

$$\begin{aligned} \% \text{ коллоидной формы} &= \\ &= \frac{A_0 - 2A_{\text{внешн}}}{A_0} \cdot 100. \end{aligned}$$

Из других методов определения и отделения коллоидов во время экспериментов мы использовали метод центрифугирования. Он подробно охарактеризован в книге И. Е. Старика [272]. Одним из свойств коллоидов является их способность осаждаться под действием силы тяжести. Центрифугирование во много раз усиливает действие силы тяжести и ускоряет процесс осаждения коллоидов. Метод центрифугирования (при использовании обычных центрифуг с 3000—6000 об/мин) позволяет отделять коллоидные частицы с радиусом >30 мк. Центрифугирование широко применялось нами перед анализом фильтратов при различных выщелачиваниях пород и минералов.

Метод ионного обмена применяли для качественного определения знака заряда ионов. Метод подробно описан в работах И. Е. Старика [272], Г. Л. Шлефера [305], О. Самуэльсон [252]. Это далеко не лучший метод определения форм нахождения элементов в водах, но тем не менее для решения наших задач он может давать вполне достоверные результаты. Ионнообменники (смолы) можно рассматривать как соли с высокополимерными катионами или анионами. Если их привести во взаимодействие с раствором, содержащим катионы и анионы, они

могут участвовать в реакциях обмена:



Нами обычно использовались ионнообменные смолы КУ-2 и АВ-17, проявляющие свойства кислот и оснований, имеющие значительную обменную способность (емкость) и сохраняющие ее в значительном диапазоне рН. По количеству поглощенного на катионите и анионите редкого элемента можно судить о соотношениях его положительных и отрицательных форм. Среднее количество катионов и анионов определяется следующим образом

количество катионов, % =

$$= \frac{M\%_{n,K} + M\%_{\Phi,A}}{2},$$

количество анионов, % =

$$= \frac{M\%_{\Phi,K} + M\%_{n,A}}{2},$$

где M_{nK} , M_{nA} — % элемента, поглощенного на катионите (анионите); $M_{\Phi,K}$, $M_{\Phi,A}$ — % элемента, обнаруженного в фильтрате после катионирования (анионирования).

Существуют два осложнения при использовании ионнообменных смол для установления заряда ионов.

1. В результате смещения соотношений между макроионами в водах, взаимодействующих со смолами, могут изменяться рН этих вод и формы нахождения в них редких элементов. Во избежание этого мы производили обработку смол синтетическим раствором с химическим составом, аналогичным используемым водам (но без редких элементов).

2. Помимо ионных форм элемента ионнообменные смолы осаждают кол-

лоиды редких элементов и полимеры гидроксокомплексов.

Нами была принята следующая методика ионного обмена. Природные воды пропускали через колонки (100-сантиметровые бюретки), заполненные катионитом и анионитом (навеска 50 г). Во время эксперимента периодически проверяли соответствие рН фильтрата и рН исходного природного раствора.

Метод экстракции применяли для установления связи редкого элемента с органическими веществами подземных вод. Этот метод детально описан в работах И. Е. Старика [272], И. Стары (1966 г.), Г. Л. Шлефер [305] и др. В соответствии с методикой, разработанной Е. Л. Быковой [134], мы производили экстракцию органических веществ изобутиловым спиртом и хлороформом с последующим определением редких элементов в экстрактах. Известно, что изобутиловый спирт экстрагирует из вод часть гумусовых веществ, а хлороформ — битумы, смолы и пр. Экстракция редкого элемента из природных вод указанными растворителями вместе с органическими веществами может свидетельствовать о наличии связи этого элемента с конкретными органическими веществами. Понятно, что метод экстракций с указанными целями можно применять только для элементов, неорганические формы которых (простые и комплексные) не экстрагируются названными растворителями. Поэтому экспериментам по установлению связи редких элементов с органическими веществами всегда предшествовали эксперименты по экстракции неорганических форм элементов (простых и комплексных) из искусственно приготовленных растворов.

В соответствии с методикой, реко-

мендованной Е. Л. Быковой [134], нами была принята следующая методика экстракции редких элементов с органическими веществами.

Эксперименты по экстракции мы проводили непосредственно в полевых условиях, зачастую на месте отбора пробы. Экстракцию вели при естественных рН из расчета 1 : 10 в течение часа. Экстракт выпаривали и обрабатывали при нагреве H_2SO_4 и HNO_3 для разрушения соединений элемента с органическим веществом. Обработанный таким образом остаток растворяли в дистиллированной воде и определяли редкий элемент обычным колориметрическим методом. В дальнейшем путем сопоставления валового количества элемента в водах с его количествами, экстрагируемыми разными растворителями, устанавливали наличие связи элемента с различными видами природных органических соединений (гумусовые вещества и пр.). Здесь подчеркнем, что метод экстракций оставляет нерешенным вопрос о генетической связи редкого элемента с экстрагируемыми органическими веществами.

Метод выщелачивания является косвенным и качественным методом, позволяющим установить возможность образования тех или иных форм элементов-комплексобразователей в природных водах и роль различных аддендов в образовании этих форм. Мы производили выщелачивание пород и минералов, содержащих редкие элементы-комплексобразователи, искусственно приготовленными растворами, содержащими различные количества какого-либо адденда. Основой этих экспериментов были следующие положения.

1. В присутствии аддендов, образующих с элементом-комплексобра-

зователем устойчивые комплексные соединения, интенсивность его перехода из твердой фазы должна увеличиваться вследствие образования этих комплексных соединений. При этом чем ниже константа нестойкости комплекса, тем более интенсивно должен переходить элемент-комплекс-образователь в раствор и тем большее его количество должно быть в растворе.

2. Применяя различные методы определения редкого элемента в фильтрате — методы, позволяющие определять валовое количество элемента (в том числе и в комплексных соединениях) и методы, не определяющие элемент, заключенный в комплексных соединениях, возможно по разнице приблизительно установить количество элемента, связанного в комплексные соединения с каким-либо аддендом.

3. По количествам элемента, связанного разными аддендами, возможно ориентировочно (качественно) сравнить между собой устойчивость комплексных соединений редкого элемента с этими аддендами.

Была принята следующая методика выщелачиваний. Навески дробленых минералов и пород (1—2 мм) загружали в стаканы и заливали искусственно приготовленными растворами, содержащими различные концентрации аддендов. Отношение Т : Ж равнялось 1 : 5 (1 : 10). Перемешивание производили механической мешалкой со скоростью 500 об/мин. После перемешивания раствор фильтровали и центрифугировали (для отделения взвеси и коллоидов). В фильтрате редкий элемент определяли двумя методами — с обработкой сухого остатка кислотами (для получения валового количества элемента) и обычным методом непосредственно из фильтрата (для опре-

деления простых форм элемента). По разнице определяли количество элемента, связанного в комплексные соединения с данным аддендом (при его различных содержаниях в воде).

Здесь мы изложили только принципиальные особенности применявшихся экспериментальных методов. Детали этих экспериментов по установлению форм нахождения отдельных редких элементов в подземных водах будут приведены в разделах, касающихся гидрогеохимии этих элементов.

Помимо определения форм нахождения элементов в водах мы использовали экспериментальные методы и для решения других вопросов, в частности, для установления осаждаемости редких элементов различными гипергенными образованиями (глинами, гидроокислами и т. д.). Для каждого элемента эти эксперименты носили специальный характер, поэтому их характеристика будет приведена в соответствующих разделах, посвященных гидрогеохимии конкретных элементов.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ИНФОРМАЦИИ

Результаты, полученные при гидрогеохимических исследованиях, имеют стохастический (вероятностный) характер. Стохастическая природа гидрогеохимических явлений приводит к тому, что в основе всякого гидрогеохимического вывода должны лежать результаты статистической обработки множества наблюдений*.

* Это тем более становится понятным, если вспомнить справедливое замечание Д. М. Шоу [306], что любое определение содержания элемента в геологических образованиях не что иное как только аппроксимация.

При статистической обработке полученного в процессе полевых исследований материала мы производили следующие операции: определяли закон распределения элемента в водах, оценивали изменчивость содержаний отдельных элементов (вычисляли следующие параметры: среднее значение содержаний элементов \bar{x} , дисперсию s^2 , среднее квадрати-

ческое отклонение s и коэффициент вариации v), производили группировку данных и построение гистограмм, определяли корреляционную связь между элементами. Методика производства всех этих операций приведена в работах А. А. Беуса и др. [28], Ж. Юл и М. Кэндэлла [327], К. Доерфель [108] и др

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБРАЖЕНИЯ О ФОРМАХ МИГРАЦИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

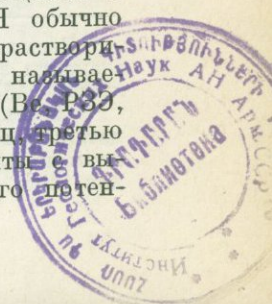
II

748
Как известно, существуют внутренние факторы миграции элементов, определяемые общими физико-химическими особенностями элементов и образуемых ими соединений, и внешние факторы, определяемые геологическими и гидрогеохимическими особенностями среды, в которой происходит миграция элементов. Роль внутренних факторов возрастает с увеличением степени «редкости» элемента в земной коре, поэтому необходимость учета в гидрогеохимических исследованиях редких элементов их физико-химических особенностей и специфики образуемых ими соединений (в подземных водах) очевидна.

Большая часть изучавшихся нами элементов при химическом взаимодействии образует ионы с внешней оболочкой инертных газов (8-электронная оболочка), и среди их природных образований преобладают соединения со значительной степенью ионности связи. Исходя из принципа ионной связи при ориентировочной оценке форм нахождения элементов, мы можем использовать параметры ионов и атомов, характеризующие их способность притягивать и удерживать электроны. К числу таких параметров прежде всего относятся

потенциал ионизации (средний или первый), ионный потенциал, электроотрицательность. В сущности, все эти параметры характеризуют кислотно-основные свойства элементов, которые в свою очередь и определяют катионогенность или анионогенность элементов. В. М. Гольдшмидт [381], А. Е. Ферсман [287, 288], В. В. Щербина [313] и др., используя значения ионных потенциалов ($\frac{W}{R_i}$), разделили элементы на следующие три группы.

Первую группу составляют элементы с малыми значениями ионного потенциала (0,5—2,0), образующие в растворах простые катионы. Из изучаемых нами элементов в эту группу входят Li, Rb, Cs, щелочность и катионогенность которых возрастает с падением ионного потенциала (от Li к Cs). Во вторую группу входят элементы со средними значениями ионного потенциала (2—9). Это элементы, гидролизующиеся в водных растворах при pH обычно < 7 с образованием малорастворимых гидроокисей. Это так называемые элементы-гидролизаты (Be, B, Fe, Ti, Zr, Nb и др.). И наконец, третью группу составляют элементы с высокими значениями ионного потен-



циала (>9), обладающие тенденцией образовывать в водных растворах анионы с кислородом (В, W, Ge и др.).

Эта классификация до настоящего времени не потеряла своего значения и широко используется в геохимических работах в виде различных модификаций диаграммы $W - R_1$.

В сущности, даже при настоящем уровне знаний геохимии элементов в водах рассмотренное грубое деление элементов с ионным типом связи на три группы по их ориентировочным формам миграции правомочно. В связи с этим, исходя из физико-химических параметров элементов — ионного потенциала и электроотрицательности, мы, следуя за В. М. Гольдшмидтом [381], А. Е. Ферсманом [287, 288], В. В. Щербиной [313], выделили среди редких элементов три группы, различающихся по преобладающим формам их нахождения в водах.

1. Катионогенные элементы * Li, Rb, Cs (ионный потенциал 0,5—2,0, электроотрицательность < 140 ккал/г-атом)**.

2. Элементы - гидролизаты Be, PЗЭ, Ti, Nb и др., которые по формам нахождения в водах точнее следует называть элементами-комплексобразователями (ионный потенциал 2,0—9,0, электроотрицательность 140—260 ккал/г-атом). Многие из этих элементов (но не все) обладают в природных условиях свойством амфотерности.

3. Анионогенные элементы В, W, Ge (ионный потенциал $>9,0$,

электроотрицательность $> 245 - 260$ ккал/г-атом).

Положение элементов, образующих соединения с преобладанием ионных связей, в системе координат ЭО (электроотрицательность) — J (ионный потенциал) представлено на рис. 2.

Это предварительное деление элементов на три группы по формам нахождения элементов следует рассматривать только в вероятностном плане, характеризующем общую тенденцию элементов к катионогенности или анионогенности, так как элементы любой группы в зависимости от характера гидрогеохимических условий могут образовывать как катионы, так и анионы. Особенно это касается элементов второй группы, формы миграции которых из классификации В. М. Гольдшмидта в сущности долгое время оставались неясными. Мы не будем детально останавливаться на специфике форм миграции элементов первой и третьей групп. В природных условиях они действительно обладают ярко выраженной тенденцией к катионогенности (первая группа) и анионогенности (третья группа).

Разберем более подробно особенности возможных форм миграции элементов наиболее сложной второй группы. Эта группа весьма обширна, в нее входит большая часть элементов средних групп периодической системы Д. И. Менделеева, в том числе и многие из изучавшихся нами элементов (Be, PЗЭ, Ti, Nb и др.). До недавнего времени эта группа с точки зрения форм нахождения в водах и особенностей миграции в них была «terra incognita». Хотя по классификации В. М. Гольдшмидта эта группа элементов называется амфотерной, главное свойство этих элементов не амфотерность. Многие элементы этой группы амфотерностью

* Термин катионогенные и анионогенные элементы заимствован из работ М. Г. Вальшко [46].

** Здесь и далее значения электроотрицательностей элементов (в ккал/г-атом) даны по А. С. Поваренных [236] и Ф. Гордон Смит [93].

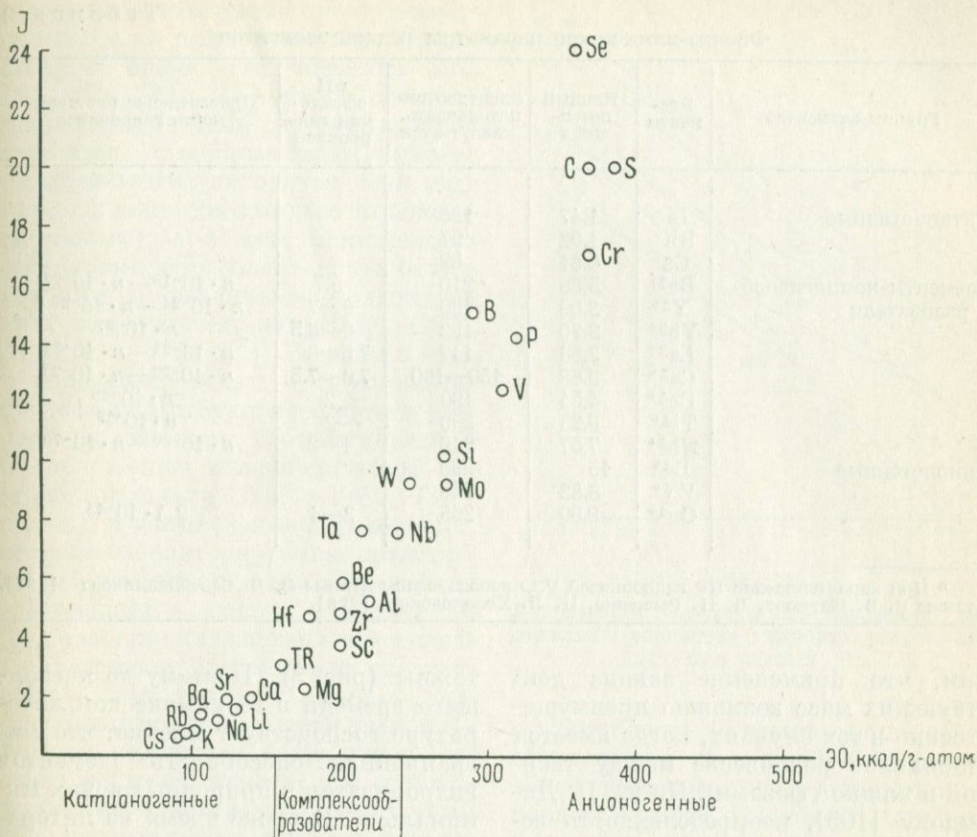


Рис. 2.

Взаимосвязь между ионным потенциалом (I) и электроотрицательностью (ЭО) элементов, образующих природные соединения с преобладанием ионных связей.

вообще не обладают (PЗЭ) а амфотерность других (Ti и др.) не имеет для природных вод практического значения. Основные особенности этих элементов в том, что, с одной стороны, они обладают ярко выраженной тенденцией гидролизаться в водных растворах, а с другой — в определенных гидрогеохимических условиях они могут быть элементами-комплексобразователями. В сочетании этих двух свойств и состоит главная сложность элементов второй группы.

Действительно, все элементы этой группы при $\text{pH} < 7$ образуют мало-растворимые гидроокиси (табл. 2).

Характеризуя ПР гидроокисей элементов-гидролизатов и комплексобразователей, мы должны обратить внимание на справедливое замечание Ю. П. Давыдова [105], что ПР гидроокисей гидролизатов не может иметь точного значения, так как между растворенным состоянием этих элементов и их гидроокисями существует аморфное коллоидное (полимерное) состояние элементов (напом-

Физико-химические параметры редких элементов

Группы элементов	Элементы	Ионный потенциал	Электроотрицательность, ккал/г-атом	pH осажде-ния гид-роокиси	Произведение раствори-мости гидроокиси
Катионогенные	Li ⁺	1,47	125		
	Rb ⁺	1,02	97		
	Cs ⁺	0,61	89		
Элементы-комплексоб-разователи	Be ²⁺	5,88	210	5,7	$n \cdot 10^{-18} - n \cdot 10^{-22}$
	Y ³⁺	3,09	160	6-7	$n \cdot 10^{-24} - n \cdot 10^{-25} *$
	Yb ³⁺	3,70	152	6-6,5	$n \cdot 10^{-27}$
	La ³⁺	2,88	147	7,5-8	$n \cdot 10^{-21} - n \cdot 10^{-22}$
	Ce ³⁺	2,88	150-160	7,0-7,5	$n \cdot 10^{-22} - n \cdot 10^{-23}$
	Ce ⁴⁺	4,54	190	<2	$n \cdot 10^{-48}$
	Ti ⁴⁺	6,25	260	~2	$n \cdot 10^{-29}$
	Nb ⁵⁺	7,57	240	1-2	$n \cdot 10^{-30} - n \cdot 10^{-70}$
Анионогенные	V ³⁺	15	290		
	W ⁶⁺	8,82	245		
	Ge ⁴⁺	9,09	265	3-4	$2,4 \cdot 10^{-45}$

* При характеристике ПР гидроокисей РЗЭ использованы данные В. В. Серебряникова [260], а также Г. В. Наумова, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковского [208].

ним, что применение закона действующих масс возможно преимущественно в тех случаях, когда имеется стабильное равновесие между твердой и жидкой фазами). По Ю. П. Давыдову [105], неопределенность величины ПР гидроокисей обуславливается и тем, что полимерные оксосоединения, образуемые элементами, не находятся в равновесии с мономерными. Учитывая изложенное, экспериментальная величина ПР гидроокиси рассматриваемых элементов в значительной степени зависит от способа обнаружения осадка. Поэтому показанные в табл. 2 ПР гидроокисей следует считать ориентировочными.

Поскольку рН гидролиза и осажде-ния гидроокисей рассматриваемых элементов обычно менее 7, а ПР гидроокисей малы, то обычно предполагается, что в околонейтральных, а тем более щелочных водах содержания этих элементов должны быть нич-

тожны (рис. 3). Поэтому до настоящего времени в геохимической литературе господствует мнение, что миграционная способность элементов гидролизатов в природных водах минимальна. В то же время из литературы по химии и технологии рассматриваемых элементов ясна их способность к образованию комплексных соединений. Согласно определению К. Б. Яцимирского [335], к комплексным (т. е. координационным) соединениям мы относим соединения, образующие изолированные группы ионов, молекул, характеризующиеся наличием координации, неполной диссоциации и сложностью состава. Отличительной особенностью комплексных соединений является несовпадение координационного числа и главной валентности, соответствующей степени окисления.

Очевидно, данные, полученные при изучении химии этих элементов, могут быть перенесены (конечно с из-

вестными оговорками и ограничениями) и на природные воды. В настоящее время уже известно [37, 114, 185, 261, 313], что в сложной многокомпонентной системе, которой являются подземные воды, многие микроэлементы находятся не в виде простых ионов (в которых выражается анализ), а в виде комплексных соединений, образованных этими элементами с различными аддендами этих вод (такими, как HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- и др.). В связи с этим в подземных водах в большинстве случаев существуют не «чистые» элементы с зарядом, соответствующим их положению в периодической системе (например, Nb^{5+} , Be^{2+} , TR^{3+} и т. д.), а комплексные образования, которые характеризуются свойствами совершенно отличными от свойств собственных ионов элементов. Для большинства элементов комплексообразование увеличивает рН гидролиза, так как ион элемента, частично или полностью связанный с аддендом, подвержен гидролизу в гораздо меньшей степени, чем соответствующий простой гидратированный ион. Растворимость комплексных соединений обычно значительна, поэтому комплексообразование существенно расширяет диапазон водной миграции элементов-комплексообразователей. При этом чем устойчивее комплексное соединение, тем слабее его гидролизуемость и, следовательно, выше его миграционная способность в водах. В связи с этим перед изучением гидрогеохимии элементов-комплексообразователей необходимо разбраться в двух основных вопросах: а) возможные адденды, с которыми наиболее вероятно комплексообразование элементов в водах; б) степень устойчивости их комплексных соединений с наиболее вероятными аддендами.

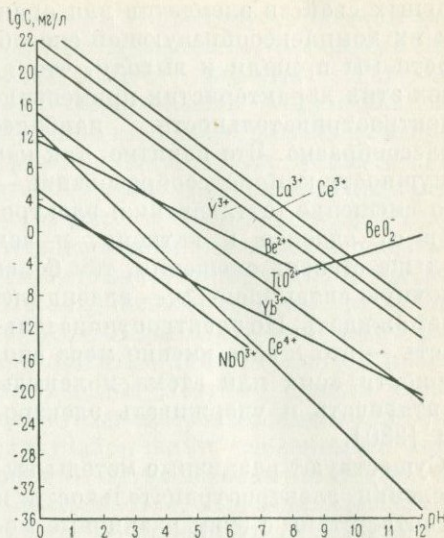


Рис. 3.

Диаграмма теоретических пределов содержания элементов гидролизатов в водах при разных рН.

Способность элемента к комплексообразованию в сущности является также отражением его кислотно-основных свойств. Последние, как уже было сказано, могут быть выражены через потенциал ионизации (средний или первый), ионный потенциал (отношение валентности к радиусу иона) и электроотрицательность.

Концепция электроотрицательности была введена в литературу Л. Паулингом [223]. Принципиально говоря, «электроотрицательность представляет собой энергию притяжения данным атомом валентных электронов при соединении его с другими атомами [24, 223, 236]. Несмотря на дискуссионность понятия электроотрицательности, ее идея в настоящее время широко используется в геохимии [236, 418, 67, 93] и др. На основании использования вышеуказанных характеристик кислотно-ос-

новых свойств элементов для оценки их комплексообразующей способности мы пришли к выводу, что из всех этих характеристик применение электроотрицательности наиболее целесообразно. Это понятно, так как в сущности комплексообразование — это смещение (оттягивание) электронов от адденда к катиону, и чем больше степень смещения, тем более прочную связь элемент — адденд следует ожидать. Но электроотрицательность — это и есть именно мера способности иона или атома молекулы притягивать и удерживать электроны [230].

Существуют различные методы вычисления электроотрицательности и в соответствии с этим различные методы ее выражения [24]. Нами были использованы рассчитанные А. С. Поваренных [236] электроотрицательности, выраженные им в ккал/г-атом. Он вычислял электроотрицательность следующим образом:

$$E = \frac{I_n}{n} + F,$$

где I_n — потенциал ионизации атома до соответствующего валентного состояния ($X^{n-1} \rightarrow X^n$), ккал/г-атом; n — валентность атома в соединении; F — сродство к электрону, ккал/г-атом.

Теперь рассмотрим применение понятия «электроотрицательность» для

Т а б л и ц а 3
Степень ионности связей (в %) в соединениях элементов-комплексообразователей с галогенами

Элементы-комплексообразователи	Галогены			
	F	Cl	Br	I
Be ²⁺	80	50	30	25
TR ³⁺	90	65	55	40
Ti ⁴⁺	70	30	25	10
Nb ⁵⁺	75	35	30	20

решения поставленных вопросов о возможных аддендах для рассматриваемых элементов-комплексообразователей и степени устойчивости их комплексных соединений с этими аддендами. Исходя из принципа ионной связи, наши элементы в своих комплексных соединениях должны приобретать адденды с максимальными значениями электроотрицательностей; при этом степень прочности связи должна возрастать по мере увеличения разницы между значениями электроотрицательностей элемента-комплексообразователя и адденда.

Следовательно, в основу отбора наиболее вероятных аддендов для наших элементов может быть положен метод разницы электроотрицательностей. Ниже приведены данные об электроотрицательностях элементов-комплексообразователей и аддендов природных вод (в ккал/г-атом);

Элементы-комплексообразователи	Адденды
Be ²⁺ 210	F ⁷⁺ 605
Nb ⁵⁺ 240	Cl ⁷⁺ 455
TR ³⁺ 147—168	Br ⁷⁺ 425
Ti ⁴⁺ 260	I ⁷⁺ 375

Используя номограмму, предложенную А. С. Поваренных [236], можно видеть, что процент ионных связей, образуемых элементами-комплексообразователями с фтором, гораздо больший, чем с другими галогенами (табл. 3).

Таким образом, степень устойчивости комплексных соединений рассматриваемых элементов с галогенами уменьшается в ряду $F > Cl > Br > I$ и, следовательно, наиболее вероятным аддендом для наших элементов — комплексообразователей из числа галогенов является фтор. Фтор по своим свойствам близок к OH⁻-группе (близкие размеры ра-

диусов ионов, одинаковые заряды, сходные термохимические константы), поэтому в геохимических системах он постоянно замещает OH^- -группу. Подобное замещение происходит и в водах, где изоморфное замещение OH^- на F^- приводит к образованию не гидроокисей, а хорошо растворимых фторокоомплексных и фтор-комплексных соединений.

Понятно, что в комплексных соединениях фтор может заменяться другими аддендами. И. И. Черняев, Р. Н. Щелоков, В. Н. Беломестных [301, 309] на примере комплексных соединений уранила показали взаимозамещаемость F^- , CO_3^{2-} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в этих комплексных соединениях. Очевидно, что взаимозамещаемость указанных аддендов возможна и в других комплексных соединениях. Таким образом, наиболее вероятными аддендами, с которыми должны комплексоваться наши элементы-комплексобразователи, являются OH^- , F^- , CO_3^{2-} и органические соединения. К числу аддендов, видимо, также надо относить и ряд нейтральных молекул и в первую очередь H_2O . По мнению Ф. Басоло и Р. Джонсон [22], вода — самый полярный из обычных аддендов и, следовательно, можно ожидать образование аквокомплексов элементов типа $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{A}]^{(m-1)+}$. Тот факт, что вода — самый лучший растворитель для многих солей, частично является следствием образования устойчивых аквокомплексов с ионами элементов, а образование комплексных соединений с другими аддендами — результат вытеснения этими аддендами H_2O из внутренней сферы аквокомплексов.

Далее рассмотрим устойчивость комплексов элементов с указанными аддендами. Комплексообразование элементов с этими аддендами препят-

ствует их гидролизу; при этом чем устойчивее комплекс, тем слабее гидролизуемость элемента. Устойчивость комплексных соединений может быть оценена с разных позиций. Прямым показателем устойчивости комплексных соединений являются их константы нестойкости. Но в настоящее время сведения о константах нестойкости природных комплексных соединений (особенно карбонатных) ограничены, а для некоторых изучавшихся нами элементов просто неизвестны. Поэтому оценка устойчивости комплексных соединений проходила нами косвенными методами — путем выяснения общих закономерностей, определяющих устойчивость комплексных соединений с аддендами природных вод. Как известно, существует связь между химическими свойствами элементов (заряд, радиус иона и атома, строение электронной оболочки и т. д.) и устойчивостью образуемых ими комплексных соединений. Поэтому, зная свойства отдельных элементов, можно ориентировочно оценить устойчивость комплексных соединений, образуемых этими элементами.

Существует целый ряд методов приближенного вычисления констант нестойкости комплексных соединений на основании взаимосвязей: $rK_1 - rK_1$, $rK - \text{ЭО}$, $rK - \text{потенциал ионизации}$, $rK - R$, $rK - \frac{W}{R}$, $rK - \frac{1}{R}$ и т. д. Известен также ряд способов ориентировочной оценки устойчивости комплексов на основании свойств аддендов [269]. Подробно методы приближенного вычисления констант нестойкости комплексных соединений охарактеризованы К. Б. Яцимирским и В. П. Васильевым [333] и особенно М. Х. Карапетьянцем [142]. Эти методы должны приобрести большое значение в гидрогеохи-

мических и геохимических исследований, ибо с точки зрения гидрогеохимии элементов знание даже порядка констант дает возможность установить роль того или иного комплекса в миграции элемента.

Из всех методов приближенной оценки констант нестойкости комплексных соединений предпочтительнее метод электроотрицательностей. Дело в том, что существует отчетливая корреляция между константами нестойкости комплексных соединений элементов и их электроотрицательностями. Ранее на наличие такой корреляции обращали внимание Л. Гранд [384], Д. Чепман [349], М. Х. Карапетьянц [142], Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст [67], и др. Характер зависимости между значениями констант нестойкости отдельных комплексов элементов (выраженных через pK) и значениями их электроотрицательностей можно видеть на рис. 4. Из рис. 4 видно, что устойчивость комплексных соединений элементов возрастает с увеличением электроотрицательностей как вообще, так и в пределах отдельных групп элементов. В связи с этим внутри каждой группы периодической системы максимальной устойчивостью обычно обладают комплексные соединения элементов верхних периодов, обладающих максимальными значениями электроотрицательностей. Далее оценивая устойчивость комплексных соединений элементов с близкими значениями электроотрицательностей, можно видеть, что при одной и той же электроотрицательности устойчивость комплексов с каким-либо аддендом растет с увеличением номера группы периодической системы или с возрастанием заряда элементов. Ранее на это свойство комплексных соединений элементов с ионным ти-

пом связи было обращено внимание К. Б. Яцимирским [332, 336].

Из изложенного следует, что изучавшиеся нами элементы-комплексобразователи по своей способности к образованию комплексов с каким-либо аддендом и по устойчивости комплексных соединений с ним располагаются в следующий ряд: $Nb^{5+} > Ti^{4+} > Zr^{4+} > Al^{3+} > Ln^{3+} > Be^{2+}$.

Обратим внимание еще на один метод ориентировочной оценки устойчивости комплексных соединений, который мы широко использовали в работе. Дело в том, что существует связь между значениями произведения растворимости гидроокиси элемента и устойчивостью образуемых им комплексных соединений. Наличие такой связи понятно, так как между электроотрицательностью элементов и произведением растворимости их гидроокиси существует корреляционная зависимость [67]. При наличии такой же зависимости между pK и электроотрицательностью должна существовать и связь между pK и ПР. Она выражается в следующем: чем ниже ПР гидроокиси элемента, тем больше устойчивость образуемых им комплексных соединений. Рассматриваемые элементы-комплексобразователи являются и элементами-гидролизатами. Они обладают минимальным произведением растворимости (см. табл. 2). Поэтому их комплексные соединения должны обладать значительной устойчивостью, которая, в свою очередь, должна увеличиваться с уменьшением произведения растворимости элемента. Связь между ПР и pK может отчетливо проявляться и внутри отдельных групп близких между собой элементов. Например, среди редкоземельных элементов Se^{4+} , обладающий минимальным произведением растворимости гидроокиси, должен

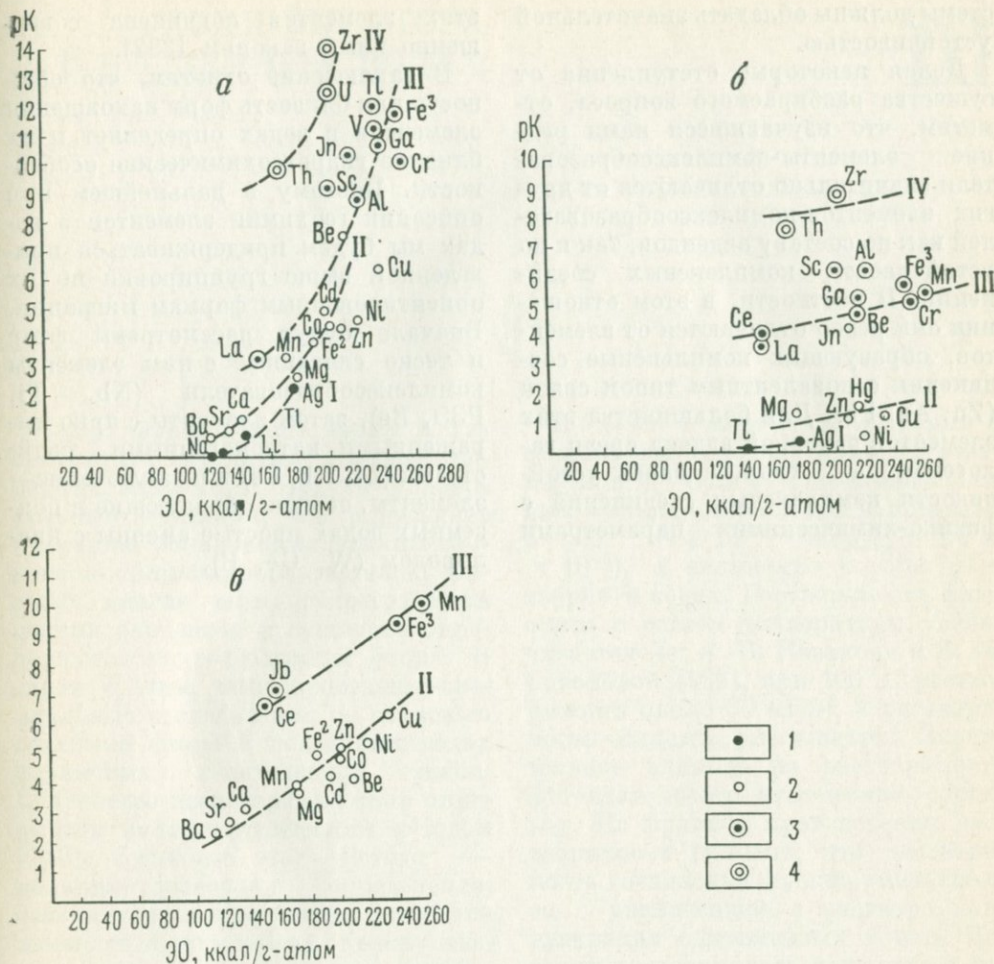


Рис. 4.

Связь устойчивости комплексных соединений элементов (pK) с их электроотрицательностями (ЭО) для соединений с преобладанием ионной связи.

a — гидроксокомплексы; *б* — фторидные комплексы; *в* — оксалат-комплексы. I, II, III, IV — средние линии групп элементов периодической системы; элементы: 1 — первой группы; 2 — второй группы; 3 — третьей группы; 4 — четвертой группы.

образовывать наиболее устойчивые комплексные соединения.

Таким образом, в результате предварительного анализа общих закономерностей устойчивости комплексов элементов-комплексобразователей на основе их электроотрицательностей было установлено:

1) среди природных комплексных соединений изучавшихся элементов должны преобладать оксо-, фтор-, карбонат-комплексы, а также соединения с органическим веществом;

2) комплексные соединения элементов IV и V групп периодической си-

стемы должны обладать значительной устойчивостью.

Делая некоторые отступления от существа разбираемого вопроса, отметим, что изучавшиеся нами редкие элементы-комплексообразователи значительно отличаются от других элементов-комплексообразователей как по составу аддендов, так и по устойчивости комплексных соединений. В частности, в этом отношении они резко отличаются от элементов, образующих комплексные соединения с ковалентным типом связи (Zn, Ag, Pb). Для большинства этих элементов основной адденд среди галогенов — хлор, а связь устойчивости комплексных соединений с физико-химическими параметрами

этих элементов подчинена совершенно иным законам [332].

В заключение отметим, что общность или близость форм нахождения элементов в водах определяет и их близкие гидрогеохимические особенности. Поэтому в дальнейшем при описании геохимии элементов в водах мы будем придерживаться приведенной выше группировки по их ориентировочным формам миграции. Вначале будут рассмотрены фтор и тесно связанные с ним элементы комплексообразователи (Nb, Ti, PЗЭ, Be), затем элементы с ярко выраженными катионогенными свойствами (Li, Rb, Cs) и в заключение — элементы, обычно образующие в подземных водах простые анионы с кислородом (W, Ge, B).

Фтор является гипогенным и гипергенным спутником большинства редких элементов. Будучи универсальным аддендом, он определяет миграцию большинства редких элементов-комплексобразователей. Поэтому многие черты гидрогеохимии редких элементов в сущности определяются гидрогеохимией фтора. В связи с этим нами проведены специальные исследования по изучению геохимии фтора в подземных водах различных генетических типов. В процессе исследований фтор определяли колориметрическим методом [243]. Сущность этого метода — колориметрическое определение, основанное на способности фтор-иона изменять яркорозовую окраску кислото циркон-ализаринового индикатора на слабо желтую (цвет ализарина), вследствие образования прочного бесцветного фторидного комплекса.

РАЗЛОЖЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ФТОРА, ПЕРЕХОД ФТОРА ИЗ МИНЕРАЛОВ В ВОДУ

Переход фтора из его минералов в воду происходит в результате растворения и гидратации этих минералов. Растворимость основных минералов — фторидов приведена в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что флюорит и селлаит относительно малорастворимы (при 25° С PP_{CaF_2} по данным разных авторов колеблется в пределах $8 \cdot 10^{-12} - 4 \cdot 10^{-11}$. $PP_{MgF_2} \sim 6,5 \times 10^{-9}$), а виллиомит хорошо растворим в водах. Растворимость флюорита с ростом температуры увеличивается (по А. В. Казакову и Е. И. Соколовой [138], при 100° С растворимость около 30 мг/л), а растворимость селлаита уменьшается. Значительное влияние на растворимость фторидов имеет химический состав вод. Из правила произведения растворимости понятно, что растворимость соединения должна уменьшаться с увеличением в растворе концентрации одноименных ионов. Поэтому растворимость флюорита в водах уменьшается при увеличении в них содержания кальция. Наобо-

Таблица 4
Растворимость фторидов в воде

Минерал	Формула	Температура, °С	Растворимость, мг/л	Источник сведений
Флюорит	CaF_2	18	15 14.7	[138] [268]
Селлаит	MgF_2	18	87	[138]
Виллиомит	NaF	20	~41700	[189]

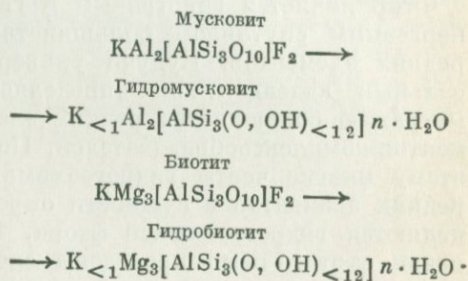
рот, в случае присутствия других катионов растворимость флюорита возрастает, так как с возрастанием ионной силы раствора уменьшаются коэффициенты активности кальция и фтора. В связи с этим максимальной растворимости флюорит достигает в растворах с большей ионной силой и минимальным коэффициентом активности. Понятно, что более значительно ионная сила возрастает в случае присутствия в водах ионов с более высоким зарядом, так как они создают более сильное поле. Поэтому, например, растворимость флюорита в магниевых растворах (особенно сульфатно-магниевых) большая, чем в натриевых. Изложенное относится только к растворам электролитов с малой концентрацией, для которых наиболее применима теория активности Дебая — Хюккеля (ионная сила до 0,1). В более концентрированных растворах растворимость фторидов подчинена несколько иным законам.

Разложение флюорита в зоне гипергенеза заметно интенсифицируется в кислой и щелочной средах. Это связано с особенностями гидролиза флюорита (в кислой среде — $\text{CaF}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HF}$; в щелочной среде — $\text{CaF}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{F}^-$).

Из этих реакций следует, что увеличение концентраций ионов H^+ и ионов OH^- должно сдвигать реакции в правую сторону. Помимо этого в кислой среде в присутствии окисляющихся дисульфидов разложение флюорита интенсифицируется в связи с процессом сернокислотного разложения: $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$. Так же увеличивается растворимость флюорита в случае присутствия в водах элементов-комплексообразователей, образующих с фтором устойчивые комплексы сое-

динений. Например, по данным Г. С. Савченко и И. В. Тананаева [250], в присутствии Al^{3+} происходит увеличение растворимости флюорита вследствие образования фторокомплексов алюминия $\text{CaF}_2 + \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{AlF}_2^+ + \text{Ca}^{2+}$.

Процесс гидратации имеет большое значение при переходе фтора в воду из силикатов и фосфатов. По Е. И. Семенову [256] [257] и М. Д. Дорфману (1962 г.), гидратация фторсодержащих силикатов сопровождается выносом фтора. Например:



Как видно из приведенных схем, в результате процесса гидратации силикатов образуется серия обедненных фтором или вовсе лишенных его минералов.

Наиболее устойчивыми к действию гипергенных факторов являются фторсодержащие фосфаты и в частности фтор-апатит. Известно, что этот минерал хорошо сохраняется в россыпях, не претерпевая заметных изменений. Но все же и апатит, судя по последним данным, разлагается в зоне гипергенеза. Он преобразуется следующим образом: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{HPO}_4^{2-} + \text{F}^- + 3\text{OH}^-$. Исследования В. М. Валяшко, Л. Н. Когарко и И. Л. Ходаковского [43] показали, что из всех апатитов (F-апатит, Cl-апатит, OH-апатит) наиболее устойчивым является F-апатит. При этом его растворимость падает с уве-

личением температуры. Поэтому холодные воды обладают максимальной способностью извлекать фтор и фосфат из апатитов.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ
О ФОНОВЫХ СОДЕРЖАНИЯХ ФТОРА
В ГРУНТОВЫХ ВОДАХ

Содержание фтора в грунтовых водах колеблется от сотых долей миллиграммов на литр до нескольких граммов на литр. На распространение

фтора в грунтовых водах влияют горизонтальная гидрогеохимическая зональность грунтовых вод, условия геохимического ландшафта, содержания фтора в водовмещающих породах, минерализация и химический состав вод.

Содержания фтора так же, как и основных макрокомпонентов химического состава грунтовых вод, подвержены гидрогеохимической зональности. В табл. 5 приведены сведения о распространении фтора в грун-

Содержание фтора в грунтовых водах

Таблица 5

Район	Ландшафт	Содержание фтора, мг/л	Источник сведений
Зона грунтовых вод выщелачивания			
Памир. Базардаринский хребет	Высокогорный	<0,2	Данные автора
Тянь-Шань. Гиссарский хребет	»	<0,2	» »
» Туркестанский »	»	<0,2	» »
» Чаткальский »	Горно-луговой	<0,2	» »
» Хребет Нура-Тау	» »	Не обн. — 0,2	» »
Кольский п-ов. Ловозерский массив	Тундровый	<0,2	» »
Кольский п-ов. Хибинский массив	»	<0,2	» »
Урал. Вишневые горы	Горно-лесной	<0,4	» »
Западное Забайкалье	Горно-таежный	0,4—0,6	» »
Приморье	» »	0,2—0,5	» »
Якутия	Таежно-мерзлотный	<0,2	А. Анисимова, 1958
Амурская обл. Горные районы	Горно-таежный	<0,2	П. Ф. Обухова, 1962 г.
Белорусское полевье	»	Не обн. — 0,2	П. В. Остапеня, 1959 г.
Закарпатье	»	0,02—0,15	В. М. Мищенко, 1960 г.
Восточный Казахстан. Горные районы	»	до 0,17	Г. А. Шестакова, 1961 г.
Горно-Алтайская область	»	0,1—0,85	М. Г. Коломийцева, 1962 г.
Зона грунтовых вод континентального засоления			
Тянь-Шань. Могол-Тау	Сухостепной	0,3—0,6	Данные автора
» Зирабулакский хребет	»	до 0,8	» »
Кызыл-Кумы. Алтын-Тау	Пустынный	2,5	» »
Казахстан. Солянокупольная структура	Сухостепной	1	» »
Узбекистан. Низменные районы	»	0,1—2,0	А. З. Захидов, В. Е. Назырова, 1959 г.
Казахстан	»	0,2—5,0	[172]

товых водах зон выщелачивания и континентального засоления. Из таблицы видно, что содержания фтора в грунтовых водах континентального засоления выше, чем в грунтовых водах зоны выщелачивания. Далее, в зависимости от климатических, почвенных и других условий каждый геохимический ландшафт в пределах рассмотренных зон грунтовых вод может обладать своими наиболее распространенными содержаниями фтора в водах. Из табл. 5 нетрудно заметить, что наиболее низкие содержания фтора характерны для вод высокогорных, тундровых, таежно-мерзлотных, горно-таежных ландшафтов, а наиболее высокие — для сухостепных и пустынных ландшафтов. Повсеместно в отдельных районах со сменой ландшафтно-геохимической обстановки изменяются и содержания фтора в водах. Особенно типично это для Средней Азии, где со сменой ландшафтов — от высокогорных до сухостепных — содержания фтора изменяются от 0,2 до 2—3 мг/л. Аналогичные явления наблюдаются и в других регионах (Казахстан, Забайкалье).

Таким образом, в распределении фтора в грунтовых водах наблюдается региональная закономерность, выражающаяся в том, что по мере перехода от гумидных областей к аридным и от горных зон к низменностям наблюдается увеличение содержания фтора. Это связано главным образом с закономерными изменениями химического состава и минерализации вод. Будучи относительно хорошим мигрантом в подземных водах, фтор способен накапливаться в них с ростом их минерализации. Грунтовые воды в основном далеки от насыщения фтором. Поэтому при увеличении минерализации грунтовых вод содержания фто-

ра в них возрастают, т. е. в общем случае содержания фтора в грунтовых водах увеличиваются на участках, характеризующихся повышенной минерализацией вод. Поскольку грунтовые воды геохимических ландшафтов зоны континентального засоления обладают более высокой минерализацией, то и уровень фоновых содержаний фтора в этих водах соответственно повышен.

На фоне общего возрастания содержаний фтора в водах по мере перехода от геохимических ландшафтов зоны выщелачивания к ландшафтам зоны континентального засоления обычно наблюдается локальное влияние пород, обогащенных фтором. Пример этому — воды фтороносных провинций, в которых уровень содержаний фтора непропорционально повышен. Например, в Забайкалье содержания фтора в водах мезозойских гранитоидов, являющихся рудообразующими для флюоритовой минерализации, увеличиваются до 0,7 мг/л (при обычном содержании 0,2—0,5 мг/л). В Казахстане, по данным А. Н. Крепкогорского и Л. Н. Богусевич [172], наиболее высокими содержаниями фтора обладают воды коры выветривания палеозойских гранитоидов. Аналогичные особенности распределения фтора описаны М. Флейшер [377] на примере подземных вод США. По его данным, максимальные средние содержания фтора (0,9 мг/л) характерны для вод гранитов, минимальные (0,1—0,3 мг/л) — для вод известняков и андезитов.

Наиболее высокие фоновые содержания фтора в грунтовых водах фтороносных провинций в зоне континентального засоления — до нескольких миллиграммов на литр. Фоновые содержания фтора в грунтовых водах приведены в табл. 6.

Таблица 6

Фоновые содержания фтора в грунтовых водах (по данным С. Д. Капранова)

Характеристика районов	Содержания фтора, мг/л
Северные районы, высокогорные, горно-луговые, горно-таежные ландшафты. Территория распространения многолетней мерзлоты. Районы распространения хорошо промытых ледниковых отложений	Не обн — 0,2
Равнинные территории умеренных широт. Слаборасчлененные горные районы. Горные районы с многолетней мерзлотой во фтороносных провинциях	0,1—0,7, реже более
Зона континентального засоления (степные, сухостепные, пустынные ландшафты)	До 1,0
Фтороносные провинции в зоне континентального засоления	До нескольких единиц

**ГЕОХИМИЯ ФТОРА
В ГРУНТОВЫХ ВОДАХ
РАЙОНОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕДКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ**

По особенностям гидрогеохимии фтора месторождения редких элементов мы разделили на три типа: а) в кислых магматических и осадочных породах, б) в щелочных магматических породах, в) в галогенных породах.

**Месторождения
в кислых магматических
и осадочных породах**

В качестве примера таких месторождений будут рассмотрены месторождения вольфрама (скарновые вольфрамитовые и шеелитовые), бе-

риллия, лития (пегматитовые) и бора (скарновые) фтороносных провинций Средней Азии, Забайкалья и Д. Востока, изученные автором совместно с С. Д. Капрановым и Н. Г. Петровой. Фтор является универсальным геохимическим спутником и признаком этих месторождений [153, 154]. Основным минералом фтора на указанных месторождениях является флюорит. Эти месторождения сопровождаются эндогенными ореолами фтора, характеризующимися локально повышенными концентрациями его в породах, вмещающих месторождения [27]. Содержания фтора в водах различных месторождений редких элементов и флюорита приведены в табл. 7, а гистограммы его распределения на рис. 5. Из таблицы и рисунка следует, что содержания фтора в водах месторождений, несмотря на различия минерального состава, более или менее однообразны. Максимальные содержания фтора даже в водах флюоритовых месторождений обычно составляют первые единицы миллиграммов на литр. Имеются две причины этого. Первой причиной является то, что основным минералом фтора в пределах рассматриваемого типа месторождений является флюорит, растворимость которого незначительна (см. табл. 4). По растворимости флюорита нетрудно подсчитать, что в насыщенном растворе, находящемся в равновесии с CaF_2 , должно быть $\sim 7,5$ мг/л фтора. Порядок обнаруживаемых в водах месторождений содержания фтора принципиально соответствует этой цифре. Вторая причина — это особенность химического состава вод месторождений. Воды месторождений рассматриваемого типа по катионному составу обычно являются кальциевыми, в их анионном составе преобладают HCO_3^- и SO_4^{2-} -ионы. Ми-

Распределение фтора в грунтовых водах некоторых месторождений
(использованы материалы С. Д. Капра)

Месторождения	Генетический тип месторождений	Ландшафт	Средняя	
			Протяжен-ность, км	Контраст-ность
Такоб	Гидротермальное флюоритовое месторожде-ние	Среднегорный и высокогорный	—	~ 10
	Скарновое поле с полиметаллической ми-нерализацией	Высокогорный	7—8	1—2
Майхура	Скарновое поле с вольфрамовой минера-лизацией	»	n	1—3
Гава	Скарновое поле с полиметаллической ми-нерализацией	Среднегорный	n	1—15
	Пегматитовое поле	Среднегорный, переход-ный к аридному	0,1—0,3	1—5
Койташ	Скарновое поле с вольфрамовой минера-лизацией	То же	—	1—6
	Пегматитовые поля	Низкогорный, переход-ный к аридному	0, n	1—3
	Скарновое поле с вольфрамовой минера-лизацией	То же	0, n	1—3
Чорух-Дайрон	Скарновое поле с вольфрамовой минера-лизацией	Низкогорный сухостеп-ной, аридный	0, n	1—1,5
	Пегматитовое поле	Пустынный	—	2—4
Забайкалье,				
Дедовогорское	Пегматитовые поля	Гольцовый, горно-таеж-ный	0, n	1—2
	Пегматитовые поля	Горно-степной, лесо-степной	0, n	1—2
	Пегматитовые поля	Лесостепной	1,0	1—3
Белуха	Скарновое поле с вольфрамовой минера-лизацией	»	0, n	1—6
	Гидротермальное вольфрамовое месторож-дение	Горно-таежный	—	1—7
Дальний				
Вознесенское	Гидротермальное флюоритовое место-рождение	Лесостепной	2	10—11
	Скарновое поле с полиметаллической ми-нерализацией	Горно-таежный	0,5	1—4

Таблица 7

фтороносных провинций Средней Азии, Забайкалья и Дальнего Востока
нова, Н. Г. Петровой, В. З. Рубейкина)

Формула химического состава вод (средние данные)	Содержания фтора, мг/л		Характеристика ореолов	
	Фоновые	Ореольные	Протяжен-ность, км	Контраст-ность
Азия				
$M_{0,2-3,14} \frac{SO_{56}^4 HCO_{29}^3 Cl_8}{Ca_{71} Mg_{12} (Na + K)_{11}}$	< 0,3	0,3—3,5	—	~ 10
$M_{0,5} \frac{HCO_{66}^3 SO_{27}^4 Cl_7}{Ca_{70} Mg_{16} (Na + K)_{12} Fe_2}$	< 0,2	0,2—0,4	7—8	1—2
$M_{0,05-0,24} \frac{HCO_{75}^3 SO_{15}^4 Cl_9}{Ca_{75} (Na + K)_{13} Mg_{12}}$	< 0,2	0,2—0,6	n	1—3
$M_{0,16-0,7} \frac{HCO_{75}^3 SO_{18}^4 Cl_4}{Ca_{64} Mg_{18} (Na + K)_{18}}$	< 0,2	0,2—3	n	1—15
$M_{0,05-0,6} \frac{HCO_{60}^3 SO_{28}^4 Cl_5}{Ca_{51} Mg_{28} (Na + K)_{17}}$	< 0,2	0,2—0,9	0,1—0,3	1—5
$M_{0,13-1,4} \frac{HCO_{69}^3 SO_{19}^4 Cl_8}{Ca_{54} Mg_{30} Fe_9}$	< 0,2	0,2—1,2	—	1—6
$M_{0,3-2,4} \frac{HCO_{60}^3 SO_{27}^4 Cl_8}{Ca_{47} (Na + K)_{28} Mg_{25}}$	< 0,6	0,6—2,0	0, n	1—3
$M_{0,31-2,96} \frac{HCO_{50}^3 SO_{39}^4 Cl_{9,5}}{Ca_{50} Mg_{30} (Na + K)_{20}}$	< 0,6	0,6—1,6	0, n	1—3
$M_{0,22-9,4} \frac{SO_{60}^4 HCO_{28}^3 Cl_{15}}{Ca_{50} (Na + K)_{29} Mg_{21}}$	< 0,6	0,6—0,8	0, n	1—1,5
$M_{0,5-6,9} \frac{SO_{41}^4 HCO_{30}^3 Cl_{29}}{(Na + K)_{59} Ca_{29} Mg_{12}}$	< 2,0	2,0—4,5	—	2—4
$M_{0,02-0,15} \frac{HCO_{64}^3 Cl_{23} SO_{11}^4}{Ca_{45} Mg_{29} (Na + K)_{26}}$	< 0,2	0,2—0,4	0, n	1—2
$M_{0,07-0,9} \frac{HCO_{86}^3 Cl_5 SO_5^4}{Ca_{41} Mg_{30} (Na + K)_{25}}$	< 0,4	0,4—0,6	0, n	1—2
$M_{0,08-0,23} \frac{HCO_{83}^3 CO_{12}^3 SO_4^4}{Ca_{55} Mg_{27} (Na + K)_{18}}$	< 0,3	0,3—0,8	1,0	1—3
$M_{0,056-0,27} \frac{HCO_{84}^3 Cl_{6,6} SO_6^4}{Ca_{47} (Na + K)_{31} Mg_{22}}$	< 0,4	0,4—2,5	0, n	1—6
$M_{0,02-0,43} \frac{HCO_{62}^3 SO_{21}^4 Cl_{15}}{Ca_{45} (Na + K)_{26} Mg_{25}}$	< 0,6	0,6—3,5	—	1—7
Восток				
$\frac{HCO^3}{Ca}$	< 0,2	0,2—2,3	2	10—11
$M_{0,03-0,5} \frac{HCO_{69}^3 SO_{17}^4 Cl_{10}}{Ca_{59} (Na + K)_{23} Mg_{11}}$	< 0,5	0,5—1,8	0,5	1—4

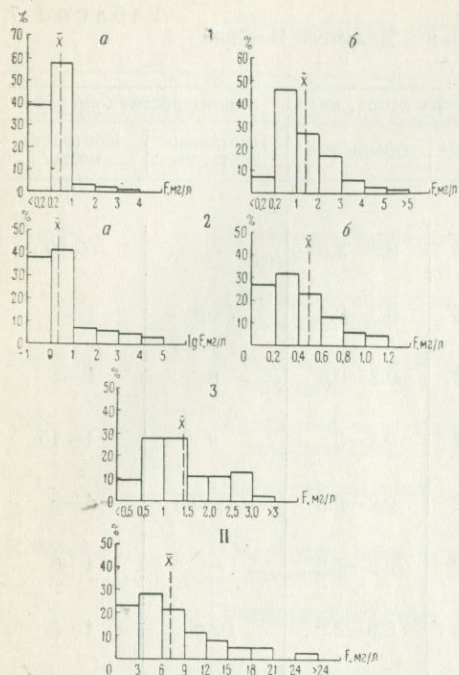


Рис. 5.

Гистограммы распределения фтора в подземных водах.

I — грунтовые воды месторождений. 1 — кислые магматические и осадочные породы: а — зона грунтовых вод выщелачивания ($n = 722$), б — зона грунтовых вод засоления ($n = 274$); 2 — нефелиновые сиениты (зона грунтовых вод выщелачивания): а — агайтовый тип ($n = 261$), б — миаскитовый тип ($n = 63$); 3 — гипсовая шляпа солянокупольной структуры ($n = 55$). II — азотные щелочные термальные воды кристаллических пород ($n = 130$).

нерализация этих вод даже в аридной зоне (сухостепные и пустынные ландшафты) не превышает нескольких граммов на литр, а их реакция обычно околонейтральная (рН 6—8). Известно отрицательное влияние кальция на водную миграцию фтора [161, 361, 62, 423]. Статистическая обработка нашего материала показала, что связь фтора с кальцием в разных интервалах различна (рис. 6). В начальный период формирования химического состава подземных вод

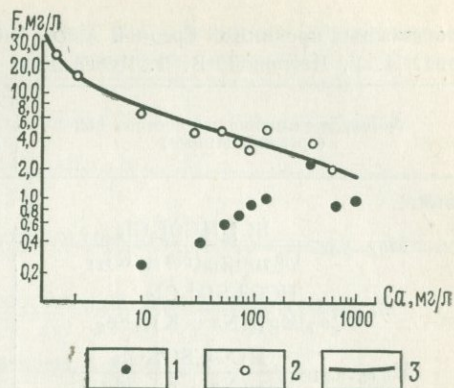


Рис. 6.

Связь между содержаниями фтора и кальция в водах месторождений в кислых магматических и осадочных породах (использовано 1700 анализов).

1 — среднеарифметические содержания фтора в отдельных интервалах (концентрация фтора в каждой точке — среднее из n проб; n изменяется от 20 до 458); 2 — максимальные содержания фтора в водах тех же интервалов; 3 — линия ПР CaF_2 .

при малой минерализации и малых содержаниях кальция наблюдается совместный рост содержаний кальция и фтора. Максимум содержаний фтора приурочен к содержаниям кальция порядка 300—500 мг/л. Затем начинается падение содержаний кальция и корреляция $\text{Ca}-\text{F}$ приобретает отрицательный характер. Поскольку в условиях зоны гипергенеза кальций с фтором дает наименее растворимые соединения, то он является основным компонентом, препятствующим водной миграции фтора. Это понятно при миграции фтора в виде простого аниона F^- . Но формы миграции фтора в водах месторождений, видимо, гораздо сложнее, поэтому необходимо разобрать влияние кальция на эти природные формы миграции фтора.

Фтор является сильнейшим и универсальным аддендом, а подземные

Таблица 8

Соотношения между суммарными константами нестойкости фторкомплексов железа и алюминия при 25° С («Справочник химика», т. 3, 1964 г.)

Комплексы	Константы нестойкости	Соотношения между константами
FeF ₂ ²⁺	5,2 · 10 ⁻⁶	~ 7
AlF ₂ ²⁺	7,4 · 10 ⁻⁷	
FeF ₃ ⁺	5,0 · 10 ⁻¹⁰	~ 70
AlF ₃ ⁺	7,1 · 10 ⁻¹²	
FeF ₃	8,7 · 10 ⁻¹³	870
AlF ₃	1,0 · 10 ⁻¹⁵	
FeF ₄ ⁻	8,7 · 10 ⁻¹⁵	4 830
AlF ₄ ⁻	1,8 · 10 ⁻¹⁸	
FeF ₅ ²⁻	3,8 · 10 ⁻¹⁵	88 370
AlF ₅ ²⁻	4,3 · 10 ⁻²⁰	

воды рассматриваемого типа месторождений содержат большое количество элементов, комплексирующихся с фтором (Al, Fe, Be, Nb, Sn и др.). Поэтому существование фтора в подземных водах месторождений только в простых анионных формах в большинстве случаев мало вероятно. По данным К. Е. Клейнера [149], комплексы фтора с алюминием возникают уже при содержании фтора более 10⁻⁷ г/ион (т. е. более 0,002 мг/л), поэтому основной формой его нахождения в водах месторождений, видимо, являются комплексные соединения. По убывающей прочности фторидных комплексов элементы, присутствующие в водах месторождений, располагаются в следующий ряд Nb⁵⁺ > Sn⁴⁺ > Al³⁺ > Fe²⁺ > Be²⁺.

Не отрицая роли других элементов-комплексобразователей, мы полагаем, что из указанных в этом ряду элементов наибольшее значение должны иметь фторкомплексы алюминия. Содержания алюминия в водах обычно больше содержания Nb, Sn и Be. Что же касается железифторидных комплексов, то, судя по соотношениям констант нестойкости комплексов алюминия и железа в подземных водах, их образование маловероятно. Это ясно из соотношения констант нестойкости фторкомплексов железа и алюминия (табл. 8).

Из табл. 8 видно, что суммарные константы нестойкости большинства алюмофторидных комплексов в десятки и сотни раз меньше аналогичных констант нестойкости фторкомплексов железа, поэтому появление последних возможно лишь при значительных превышениях активности железа над алюминием (в десятки и сотни раз). Такого превышения в подземных водах рассматриваемых

месторождений нет ($\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Al}^{3+}}}$ в этих водах обычно не превышает 10). Образованию алюмофторидных комплексов способствует и то, что константы нестойкости оксокомплексов железа в $n \cdot 10^3$ раз меньше аналогичных констант нестойкости алюминия ($K_{\text{FeOH}^{2+}} 1,55 \cdot 10^{-12}$, а $K_{\text{AlOH}^{2+}} 1,4 \cdot 10^{-9}$ (Справочник, 1964 г.)), т. е. значительная часть железа должна быть связана в оксокомплексы. Теоретически среди возможных форм миграции фтора в водах месторождений должны преобладать алюмофторидные комплексы.

Косвенным показателем этого является целый ряд наблюдаемых в зоне гипергенеза явлений, а именно: а) в подземных водах месторождений существует прямая зависимость между содержаниями фтора и алюминия (табл. 9); б) в зоне гипергенеза месторождений редких элементов широко распространены гипергенные минералы фтора, содержащие алюмофторидные комплексы: геарксутит CaAlF₅(OH)₅ · H₂O, кридит — Ca(AlF₅)₂ · SO₄(OH)₆ · 2H₂O и др. Известно, что состав минералов зоны

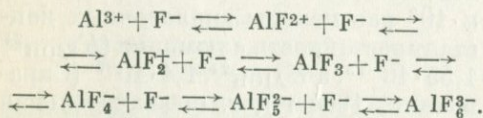
Таблица 9

Средние содержания фтора и алюминия (мг/л) в водах пневматолито-гидротермального месторождения редких элементов (по данным В. З. Рубейкина)

Алюминий (по данным спектрального анализа)	Фтор	Количество анализов
0,15	0,72	8
0,30	0,67	26
1,5	0,91	16
3,0	1,0	15
3,5	1,32	43

гипергенеза отражает формы миграции элементов в формирующих их растворах [315].

Алюминий с фтором образует целый ряд комплексных соединений. По К. Е. Клейнер [149], в растворе, содержащем фтор и алюминий, может существовать следующее равновесие:



При увеличении концентраций фтора равновесие в указанном ряду все более сдвигается в правую сторону к конечным членам ряда. Комплексные соединения в указанном ряду имеют различную устойчивость. Наиболее устойчивы комплексные соединения первых ступеней комплексообразования (константы нестойкости $n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-7}$). С ростом ступеней комплексообразования устойчивость комплексных соединений уменьшается (константы равны $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-3}$).

Теперь разберем, в чем же конкретно заключается отрицательное влияние кальция на миграцию фтора. Из теории комплексных соединений известно, что устойчивость комплек-

сов в растворе зависит не только от констант нестойкости, но и от свойств и количества других ионов, присутствующих в растворах. Например, катионы, образующие с аддендом малорастворимые соединения, могут разрушать комплексы и переводить адденд в осадок. При этом чем больше концентрация этого катиона и чем меньше произведение растворимости соединения катиона и адденда, тем сильнее его разрушающее и осаждающее действие. Г. С. Савченко и И. В. Тананаевым [250] экспериментально показано, что при добавлении кальция в растворы, содержащие отрицательные комплексы типа $\text{MeF}_{n>3}^{(3-n)-}$, последние разрушаются с образованием CaF_2 . Видимо, именно это и объясняет наличие ранее отмеченной отрицательной корреляции фтора с кальцием. На рис. 6 проведена линия ПР_{CaF_2} , рассчитанная для средних химических составов вод в различных интервалах кальция (20, 40, 60 и т. д.). Видно, что с определенного интервала с увеличением содержаний кальция количество фтора непрерывно падает и практически не переходит за линию ПР_{CaF_2} . Таким образом, в маломинерализованных водах, несмотря на комплексную форму миграции фтора, его содержания по существу определяются ПР_{CaF_2} . Увеличение концентраций натрия в водах при прочих равных условиях способствует накоплению фтора. Это связано с тем, что растворимость CaF_2 возрастает в присутствии солей натрия. В связи с этим содержания фтора в водах возрастают с ростом $\frac{\text{Na}}{\text{Ca}}$ отношения (С. Р. Крайнов и др., 1967 г.).

Рассматривая связь концентраций фтора в водах месторождений с кислотно-щелочными условиями, можно видеть, что максимальные содержа-

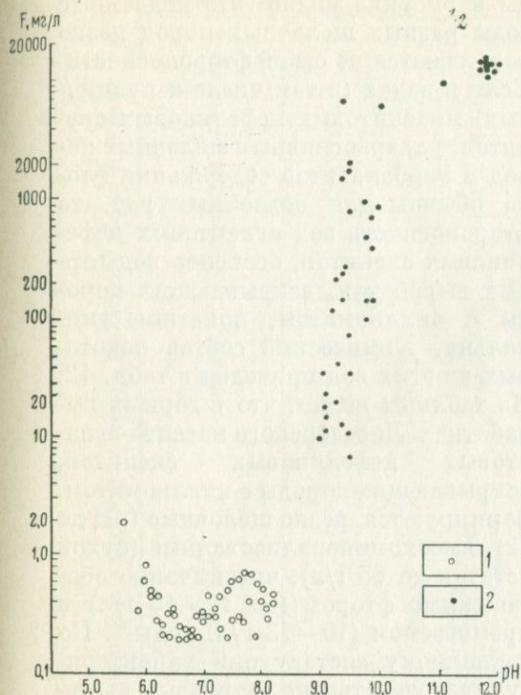


Рис. 7.

Изменение содержания фтора в зависимости от рН вод месторождений редких элементов.

1 — воды месторождений в кислых магматических породах (среднеарифметические данные);
2 — воды месторождений в массивах щелочных пород.

ния фтора тяготеют к кислым и щелочным водам (рис. 7). Увеличение концентраций фтора в щелочных водах связано главным образом с увеличением в них концентраций ионов Na^+ и OH^- . Это способствует увеличению растворимости CaF_2 и сохранению фторкомплексов в растворе. В кислых водах увеличение содержания фтора, с одной стороны, обусловлено интенсификацией разложения флюорита в присутствии серной кислоты (образующейся при окислении дисульфидов), а с другой — с обычным наличием в химическом составе

этих вод значительных количеств элементов — комплексообразователей (Al и др.).

Месторождения массивов щелочных пород

Среди разнообразных формаций щелочных пород наибольшее распространение и значение имеют формации нефелиновых сиенитов (агпаитового и миаскитового типов), ультраосновных щелочных пород и генетически связанных с ними карбонатов. К этим формациям приурочены месторождения многих редких элементов — ниобия, тантала, редкоземельных элементов, циркония, титана и др.

Исследования по изучению геохимии фтора в подземных водах массивов щелочных пород ранее были ограничены преимущественно Хибинским массивом, породы которого относятся к петрографическому типу, промежуточному между агпаитовыми и миаскитовыми нефелиновыми сиенитами. В. В. Даниловой [106], И. А. Завьяловым (1940 г.), Ю. Б. Селецким (1955 г.), А. А. Антоновым (1964 г.), Л. Ф. Климошкиной и В. В. Климошкиным (1964 г.) установлено, что обычно количества фтора в водах Хибинского массива не превышают 10 мг/л. Ловозерский массив, сложенный наиболее щелочными породами (уртиты, фойяиты, луявриты), содержащими виллиомит, в отношении фтороносности вод долгое время не был изучен, хотя данные геохимиков и минералогов свидетельствовали о возможности наличия в его глубоких горизонтах высокофтороносных вод. Так, И. В. Буссен и С. И. Смирнова [41] в результате изучения натечных образований в горных выработках Ловозерского массива обнаружили, что натечные образования

Таблица 10

Химический состав фтороносных вод Ловозерского массива [257]

Компоненты	Содержание компонентов	
	г/л	вс, %
SiO ₂	2,34	6,66
Al ₂ O ₃	0,05	0,14
Na ₂ O	21,40	60,74
K ₂ O	0,47	1,34
CO ₂	2,96	8,42
F	8,0	22,70

до предела насыщены щелочным раствором, содержащим фтор. При испарении растворов выпадают кристаллики виллиомита. В 1960 г. Е. И. Семенов привел первый сокращенный анализ фтороносных вод из горной выработки, пройденной по породам с виллиомитом. Анализ этой уникальной воды приведен в табл. 10. Установленные Е. И. Семеновым содержания фтора в водах на несколько порядков превышали его обычные содержания в подземных водах, поэтому нами совместно с Н. Г. Петровой и И. В. Батуриной было проведено детальное изучение фтороносности подземных вод щелочных пород Кольского п-ова и Урала. Объектом исследований являлись массивы агпаитовых нефелиновых сиенитов (Ловозерский), миаскитовых нефелиновых сиенитов (Вишневогорский), ультраосновных щелочных пород (Африканда, Турий мыс) и карбонатитов (Вуори Ярви, Ковдор). Минералами-концентраторами фтора в щелочных породах являются: виллиомит в агпаитовых нефелиновых сиенитах и флюорит во всех остальных типах.

Содержания фтора в подземных водах массивов щелочных пород приведены в табл. 11, а гистограммы их распределения на рис. 5. Из табли-

цы и рисунка видно, что подземные воды разных щелочных пород резко различаются по своей фтороносности. Если в водах (в том числе и рудничных) миаскитовых нефелиновых сиенитов, ультраосновных щелочных пород и карбонатитов содержания фтора обычны для подземных вод, то фтороносность вод агпаитовых нефелиновых сиенитов, особенно вод горных выработок, вскрывающих породы с виллиомитом, поистине уникальна. Химический состав некоторых из этих вод приведен в табл. 12. Из таблицы видно, что в горных выработках Ловозерского массива агпаитовых нефелиновых сиенитов, вскрывающих породы с виллиомитом, формируются резко щелочные (рН до 12), высокоминерализованные (сухой остаток до 65 г/л), чрезвычайно обогащенные фтором (до 10—15 г/л) и кремнеземом (10—13 г/л) воды*. По катионному составу они характеризуются существенно натриевым составом (до 95—100% мг/экв), кальций в них практически отсутствует. В формировании химического состава наиболее щелочных фторсиликатных вод Ловозерского массива большое значение имеют существенные факторы, связанные с наличием горных выработок и их аэрированностью. Это приводит к испарительному концентрированию подземных вод, поступающих в горные выработки. Но и в этом случае факт формирования резко щелочных, обогащенных фтором и кремнеземом вод, представляет геохимический интерес.

Воды с максимальными содержаниями фтора и кремнезема были обнаружены на участках с наиболее высоким содержанием виллиомита в породах (до 3%). По описанию

* Эти воды не имеют регионального распространения, а расходы их крайне незначительны.

Содержания фтора в грунтовых водах некоторых массивов щелочных пород Кольского п-ова и Урала

Массивы	Формула химического состава вод	pH вод	Содержания фтора, мг/л	Количество анализов
Ловозерский, агпаитовых нефелиновых сиенитов				
грунтовые воды	$M_{0,011-0,2} \frac{HCO_3^3_{18-84} Cl_{1-46} SO_4^4_{0-30} CO_3^3_{0-48}}{(Na+K)_{12-100} Ca_{0-63} Mg_{0-80}}$	6,8—9,4 (7,3)	Не обн. — 28 (2,7)	273
рудничные воды	$M_{21-65000} \frac{F-Si}{Na+K} \text{ и } \frac{F-(HCO_3^3-CO_3^3)}{Na+K}$	6,6—12 (8,95)	Не обн. — 15000 (2080)	
Вишневогорский, миаскитовых нефелиновых сиенитов	$M_{0,097-0,32} \frac{HCO_3^3_{0-98} SO_4^4_{0-100} Cl_{0-34}}{Ca_{38-76} (Na+K)_{12-62} Mg_{0-18}}$	6,4—7,5 (6,8)	Не обн. — 0,4 (0,08)	196
Африканда (ультрасосновые щелочные породы)	$M_{0,035-0,14} \frac{HCO_3^3_{34-100} SO_4^4_{0-57} Cl_{0-22}}{Ca_{33-75} (Na+K)_{0-49} Mg_{7-49}}$	5,3—9,0 (7,0)	Не обн. — 0,2 (<0,2)	34
Вуори-Ярви (карбонатиты)	$M_{0,02-1,83} \frac{HCO_3^3_{70-90} SO_4^4_{7-28} Cl_{1-25}}{Ca_{50-70} Mg_{19-50} (Na+K)_{9-23}}$	6,3—7,8 (7,32)	Не обн. — 0,48 (<0,2)	39

Примечание. Здесь и далее в скобках приведены средние значения.

Химический состав рудничных вод Ловозерского массива (мг/л)

Компоненты и показатели	Номера проб									
	207	217	82	115	84	85	86	87	114	119
Na ⁺ } K ⁺ }	1615	16596	3676 34,7	20200 172	22523 192	26260 252	24038 222	24947 232	23735 202	23230 202
Ca ²⁺	1	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Mg ²⁺	0,6	0,6	20	25	100	40	100	140	113	5
Cl ⁻	8	21	40	70	75	75	75	60	86	70
So ₄ ²⁻	16	200	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Сумма карбонатов по титруемой щелочности	1447	14060	3880	6782	15650	15350	16275	9162	7034	7023
Сумма карбонатов (прямое определение)	—	—	1804	1425	~2000	1760	2666	2640	2041	2314
SiO ₂	140	600	260	6800—7150	6000—8000	~9000—13000	~9000—13000	5000—7800	7800—9750	7800—8800
F ⁻	750	6250	2000	11000—12500	11250	12500	11000	12500—15000	11000— —12000	12500
Al	75	~950	6	—	—	—	—	—	—	~1000
Li*	0,244	>0,250	—	—	—	—	~18,6	~18,0	—	~16,2
Rb*	0,017	—	—	—	—	—	~6,0	~6,0	—	~6,6
Cu**	—	—	—	—	—	—	0,283	0,690	—	0,928
Zn	—	0,400	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb	—	—	—	—	—	—	0,032	0,017	—	0,026
Ti	—	—	0,350	1,5	1,100	1 0	0,90	1,2	2,0	1,5
Nb	0,080	—	0,005	—	—	0,015	0,010	0,015	—	0,400
P	12	6,0	100	—	150	150	125	125	—	—
W	—	—	—	—	0,3	0,3	—	—	—	—
pH***	9,9	9,95	9,95	11,85	11,94	12,0	11,74	11,70	11,9	11,8—12,0
Сухой остаток . .	~39000	~39000	~11000	~50000	~55000	~65000	~65000	~60000	~50000	~55000

* Определения проведены в спектральной лаборатории ВСЕГИНГЕО методом пламенной фотометрии Э. И. Галицыной и В. Кургановой.

** Определения проведены полярографической лабораторией ВСЕГИНГЕО А. М. Эленбогеном и Т. П. Нечаевой.

*** Замеры на двух параллельных рН-метрах ЛПУ-01 с электродом НСТ.

А. Н. Мерькова, на этих участках виллиомит концентрируется в линзах, расположенных в фойяитах ниже пласта малиньитов. Размеры линз колеблются по простиранию от 2 до 35 м, по падению до 50—60 м. В местах пересечения линз дизъюнктивными трещинами происходит высачивание фтороносных вод и образование сталактитов, сложенных в основном натропалом и минералами группы соды (трона и др.). В дальнейшем стекающие воды испарительно концентрируются в небольших водоемах с застойным режимом и на стенках выработок. По химическому составу эти воды резко выделяются среди остальных рудничных вод массива, которые в своем большинстве характеризуются относительно невысокими содержаниями фтора (до 10—15 мг/л) и кремнезема (до 100 мг/л).

Химический состав обнаруженных рассолов весьма необычен для подземных вод — среди анионов преобладают фторидные и силикатные ионы. Основным источником фтора для этих вод является, конечно, виллиомит. Этот минерал обладает значительной растворимостью (42 г/л), поэтому наличие граммовых содержания фтора на участках пород с виллиомитом понятно.

Другим по значимости компонентом резкощелочных рассолов является кремнезем. В практике гидрогеохимических исследований обычно подразумевается, что из числа анионов слабых кислот в природных водах преобладают карбонатные (в том числе и гидрокарбонатные) ионы. Поэтому ориентировочно считают, что используемое в гидрохимическом анализе понятие «титруемая щелочность вод» — это косвенный показатель их карбонатности. В наиболее щелочных фтороносных рассолах Ловозерского массива, формирующихся в

алюмосиликатных породах, это правило уже не соблюдается, а именно при $pH > 10$ в сумме титруемой щелочности карбонатные ионы занимают сугубо подчиненное место (см. табл. 12). Ранее [222] было показано, что начиная с $pH 10$, щелочность вод Ловозерского массива определяется уже не карбонатными ионами, а анионами других слабых кислот. Главная роль среди них принадлежит силикатным ионам. Количество кремнезема в наиболее фтороносных водах достигает 9—13 г/л. Поскольку среди вод массива наиболее щелочные воды являются и наиболее фтороносными, то в этих водах наблюдается положительная корреляция между фтором и кремнеземом (по расчетам И. В. Батуриной, коэффициент корреляции 0,91). Из других компонентов эти воды содержат чрезвычайно высокие концентрации алюминия (до 1 г/л), титана (до 2 мг/л), ниобия и цинка (до 400 мкг/л), меди (до 928 мкг/л), вольфрама (более 0,3 мг/л) и других элементов.

Таким образом, воды разных типов щелочных пород резко различаются по своей фтороносности. Первопричина такого различия — в различной растворимости минералов фтора — его концентраторов в щелочных породах. В дальнейшем большее значение приобретает специфика химического состава вод, формирующихся в разных породах. Поскольку в агпаитовых нефелиновых сиенитах основным минералом фтора является виллиомит, а в остальных — флюорит и апатит, содержания фтора в водах прежде всего определяются растворимостью этих минералов. В насыщенном растворе, находящемся в равновесии с NaF , содержание фтора может достигать ~19 г/л. В водах Ловозерского массива содержание

фтора принципиально соответствует этой цифре.

Формы миграции фтора в водах разных массивов щелочных пород различны. В околонейтральных водах миаскитовых нефелиновых сиенитов, карбонатитов и других основную роль среди форм миграции фтора, видимо, имеют фторкомплексы алюминия (содержания алюминия в этих водах сопоставимы с содержаниями фтора). Эти комплексы подробно охарактеризованы в предыдущем разделе. Более сложным является вопрос о формах нахождения фтора в резкщелочных водах агпаитовых нефелиновых сиенитов. Поскольку эти воды содержат значительные количества элементов-комплексообразователей — алюминия и кремнезема, возможно предположить существование в них фторкомплексов алюминия и кремнезема. Этот вопрос можно решить путем относительно несложных расчетов. В настоящее время известны константы диссоциации фторкомплексов алюминия и его гидроокисных соединений. Поэтому можно ориентировочно определить условия и пределы гидролиза этих фторкомплексов. Воспользуемся ранее охарактеризованным (см. главу I) упрощенным методом расчета. Понятно, что в системе, содержащей фтор и алюминий, общее количество алюминия равно сумме концентраций его комплексов плюс количество гидроокисных форм*.

* Здесь и далее в подобных расчетах вместо активностей мы пользуемся концентрациями, т. е. принимаем значения коэффициентов активности равными 1. Основанием для такого допущения послужили следующие положения: а) в случае разбавленных растворов ошибка в расчетах невелика; б) колебания значения констант нестойкости отдельных комплексов по данным различных авторов превышают колебания значений коэффициентов активности.

$$\begin{aligned} \Sigma Al = & [Al^{3+}] + [AlF^{2+}] + [AlF_2^+] + \\ & + [AlF_3] + [AlF_4^-] + [AlF_5^{2-}] + [AlF_6^{3-}] + \\ & + [Al(OH)^{2+}] + [Al(OH)_3] \end{aligned}$$

Суммарные константы нестойкости фторкомплексов заимствуем из «Справочника химика» (1964 г.).

$$\frac{[Al^{3+}][F^-]}{[AlF^{2+}]} = k_1 = K_1 = 7,4 \cdot 10^{-7}$$

$$, \quad \frac{[AlF^{2+}][F^-]}{[AlF_2^+]} = k_2 \text{ или}$$

$$\frac{[Al^{3+}][F^-]^2}{[AlF_2^+]} = k_1 \cdot k_2 = K_2 = 7,1 \cdot 10^{-12}$$

$$\frac{[AlF_2^+][F^-]}{[AlF_3]} = k_3 \text{ или}$$

$$\frac{[Al^{3+}][F^-]^3}{[AlF_3]} = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 = K_3 = 1,0 \cdot 10^{-15}$$

$$\frac{[AlF_3][F^-]}{[AlF_4^-]} = k_4 \text{ или}$$

$$\frac{[Al^{3+}][F^-]^4}{[AlF_4^-]} = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 = K_4 = 1,8 \cdot 10^{-18}$$

$$\frac{[AlF_4^-][F^-]}{[AlF_5^{2-}]} = k_5 \text{ или}$$

$$\frac{[Al^{3+}][F^-]^5}{[AlF_5^{2-}]} = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 \cdot k_5 =$$

$$= K_5 = 4,3 \cdot 10^{-20}$$

$$\frac{[AlF_5^{2-}][F^-]}{[AlF_6^{3-}]} = k_6 \text{ или}$$

$$\frac{[Al^{3+}][F^-]^6}{[AlF_6^{3-}]} = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 \cdot k_5 \cdot k_6 = K_6 =$$

$$= 1,44 \cdot 10^{-20}$$

$$\frac{[Al^{3+}][OH^-]}{[Al(OH)^{2+}]} = k_1^1 = K_1^1 = 1,38 \cdot 10^{-9}$$

$$\frac{[Al^{3+}][OH^-]^3}{[Al(OH)_3]} = K_2' = 1,38 \cdot 10^{-32}$$

Исходное уравнение для расчета следующее:

Таблица 13

Количество фторкомплексов алюминия (в %) в водах с разными рН (25° С)

Концентрация фтора, мг/л	6	7	8	9	10
0,1	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	—
10	<0,2	—	—	—	—
100	10	<0,7	—	—	—
1000	100	>99	50	10	—
10000	100	100	100	90	<10

$$\sum Al = [Al^{3+}] \left[1 + \frac{[F^-]}{K_1} + \frac{[F^-]^2}{K_2} + \frac{[F^-]^3}{K_3} + \frac{[F^-]^4}{K_4} + \frac{[F^-]^5}{K_5} + \frac{[F^-]^6}{K_6} + \frac{[OH^-]}{K_1'} + \frac{[OH^-]^3}{K_2'} \right].$$

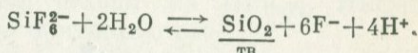
Принимая в этом выражении суммарное количество алюминия за 100% и решая выражение, заключенное в квадратные скобки при разных рН путем подстановки различных концентраций фтора, получим процентное соотношение присутствующих во фтороносных водах комплексов алюминия * (табл. 13).

Из табл. 13 видно, что с увеличением концентраций фтора гидролиз фторкомплексов алюминия сдвигается в сторону все более щелочных вод. Но даже при максимальных количествах фтора (до 10 000 мг/л) гидролиз заканчивается при рН 10.

* В этом расчете ради упрощения не учитывали образования в щелочных водах алюминатных соединений (или $Al(OH)_3$), которые еще более снижают возможность образования фторкомплексов алюминия в щелочных водах.

Отсюда следует, что область устойчивости фторкомплексов в обычных природных условиях ограничена рН 6—7. Разрушение фторкомплексов алюминия, видимо, происходит по следующей схеме $AlF_2^{2+} + OH^- = Al(OH)^{2+} + F^-$. К аналогичному выводу пришел И. Хем [386]. Им показано, что в системе, содержащей Al, OH, F, до рН 7 преобладают фторкомплексы алюминия, а при рН > 7 — его гидрооксокомплексы.

Теперь рассмотрим возможность существования в щелочных, обогащенных кремнеземом водах, фторсиликатных комплексов. Для этого воспользуемся данными, приведенными в статье И. П. Щербань [312]. Этим автором рассмотрены условия существования в растворах комплексного аниона SiF_6^{2-} . По данным И. Г. Рысс [247], реакция разложения этого комплекса происходит следующим образом:



И. П. Щербань [312], используя термодинамические константы соединений, входящих в это уравнение, вычислил константу равновесия реакции, равную 10^{-17} . Следовательно, $\frac{[F^-]^6[H^+]^4}{[SiF_6^{2-}]} = 10$. Отсюда нетрудно вычислить концентрации аниона SiF_6^{2-} в зависимости от рН вод и содержаний в них фтора. Нами был выполнен этот расчет для различных рН (от 0 до 12) при различных содержаниях фтора (от 1 до 10 000 мг/л). Результаты расчета приведены на рис. 8. Из этого рисунка видно, что анион SiF_6^{2-} может существовать в природных водах только при низких рН*. Увеличение содержаний

* При рН < 1,5 среди форм фтора в водах преобладает HF ($K_{дис} 6,8 \cdot 10^{-4}$), поэтому результаты расчета на рис. 8 ограничены рН 2.

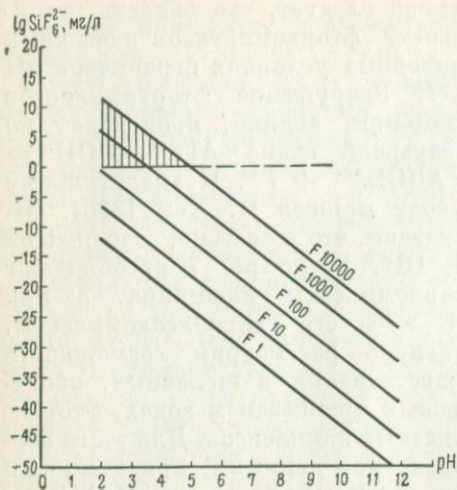


Рис. 8.

Поля устойчивости комплексного аниона SiF_6^{2-} (25°C) Вертикальная штриховка — область значимости SiF_6^{2-} .

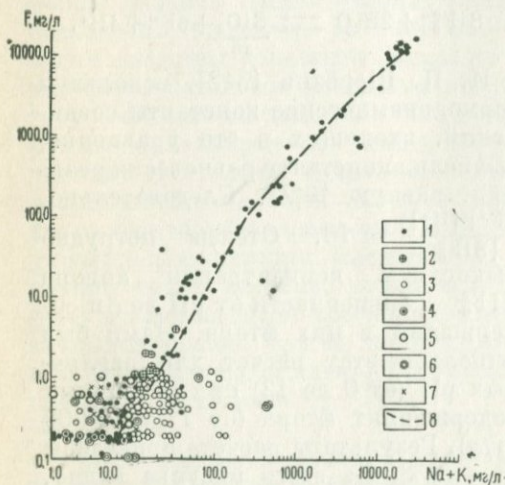


Рис. 9.

Связь между содержаниями F и Na+K в подземных водах массивов щелочных пород.

Массивы щелочных пород: 1 — Ловозерский; 2 — Хибинский; 3 — Вишневогорский; 4 — Африканца; 5 — Турый мыс; 6 — Вуори Ярви; 7 — Ковдор; 8 — линия регрессии.

фтора сдвигает область существования фторсиликатного комплекса в области более высоких pH, но для природных сред (при максимальном содержании фтора 10—15 г/л) граница существования SiF_6^{2-} ограничена pH 5. Поэтому в системе $\text{SiO}_2 - \text{F}$ воды с $\text{pH } 5 >$ являются областью преобладания кремнекислородных соединений.

Из разбора возможных форм миграции фтора в резкощелочных водах следует, что основной формой его существования в этих водах являются простые анионы F^- . Отсюда понятна приуроченность максимальных содержаний фтора к наиболее натриевым водам (рис. 9). Поскольку преобладающим катионом резкощелочных вод является натрий, то фтор может беспрепятственно концентрироваться в этих водах с ростом их минерализации.

Месторождения, залегающие в галогенных породах

Многие галогенные породы обогащены фтором. Примером таких пород являются кунгурские отложения Предуралья и Прикаспийской впадины (Л. М. Миропольский, 1939 г.; В. П. Батулин и др., 1938 г.; Е. Н. Егорова, 1939 г., 1940 г. и др.). В галогенных породах часто наблюдается парагенезис фтора и бора. Наиболее обогащены фтором бороносные породы, например породы некоторых солянокупольных структур Прикаспия [111, 112]. Далее в качестве примера рассмотрим геохимию фтора в водах галогенного месторождения фторсодержащих боратов. Месторождение приурочено к сводовой части солянокупольной структуры. Комплекс галогенных пород этой структуры состоит из каменной соли, калийных и магниевых солей, гипсов, боратов,

разнообразных глин. Соляные отложения с поверхности перекрыты мощной толщей элювия. В его составе преобладают вторичные бораты (ашарит, улексит, иньбит, колеманит и др.) и гипсы, образующие так называемую гипсовую шляпу, покрывающую коренные породы. Все эти породы обогащены фтором. Основные формы нахождения фтора — флюорит, а также изоморфное и сорбционное состояния в боратах [112].

Подземные воды гипсовой шляпы обычно имеют сульфатно-кальциевый состав при содержаниях кальция от десятков до 1000 мг/л и более. Вследствие обогащения вод кальцием возможно было ожидать в них минимальные количества фтора. Но воды гипсовой шляпы содержат относительно высокие концентрации фтора — по нашим данным до 8 мг/л, по данным Е. Н. Егоровой [112], до 37,8 мг/л. Увеличение содержания фтора в минерализованных обогащенных кальцием водах рассматриваемой структуры не единственный случай, а общее явление. Известны относительно высокие содержания фтора в хлоридно-кальциевых рассолах Ангаро-Ленского бассейна [232], в рассолах Пенсильвании [411]. Интересно выяснить соотношение полученного фактического материала по распространению фтора в минерализованных кальциевых водах с теоретически возможным (исходя из PP_{CaF_2}) для вод данного химического состава. В настоящее время из-за отсутствия сведений о коэффициентах активности для вод с ионной силой $>0,2$ (а минерализованные воды обладают гораздо большей ионной силой) возможности такого расчета ограничены минерализацией вод до 6—10 г/л. Поэтому при расчете мы были вынуждены ограничиться водами с ионной силой $<0,2$, полагая, что прин-

ципальные выводы, полученные для таких вод, могут быть в какой-то степени экстраполированы и на воды с более высокой ионной силой и минерализацией.

Нами были рассчитаны теоретически ожидаемые содержания для 90 проб воды с минерализацией от 414 до 10 362 мг/л.

При расчете использовано $PP_{CaF_2} = 4 \cdot 10^{-11}$ [189].

Исходное уравнение $[Ca^{2+}]_f [F^-]^2 f_F^2 = 4 \cdot 10^{-11}$ было преобразовано в следующее:

$$F \text{ мг/л} = \frac{24}{f_F} \sqrt{\frac{1}{Ca \text{ мг/л} f_{Ca}}}$$

На рис. 10 показано соотношение между теоретическим и фактическим содержанием фтора в исследованных водах. Из рисунка видно, что начиная с содержания кальция 400—500 мг/л, фактическое количество фтора в водах не подчинено расчетному исходя из PP_{CaF_2} . Имеются две причины этого.

1. Образование соединения $CaSO_4$, вследствие чего в реакцию с фтором вступает не весь определяемый в воде кальций, а только определенная его часть. Проведенные нами расчеты (константа нестойкости $CaSO_4$ $4,9 \times 10^{-3}$) показали, что в сульфатных водах месторождений 30—50% активности кальция связано в это соединение.

2. Образование борфторидных комплексов. Е. Н. Егорова [112] обратила внимание на парагенезис бора и фтора в гипергенных процессах. Она отметила, что история миграции фтора неотъемлема от миграции бора. Действительно, анализируя связь между бором и фтором в минерализованных водах с аномальными содержаниями фтора, можно видеть наличие определенной корреляции между ними (табл. 14).

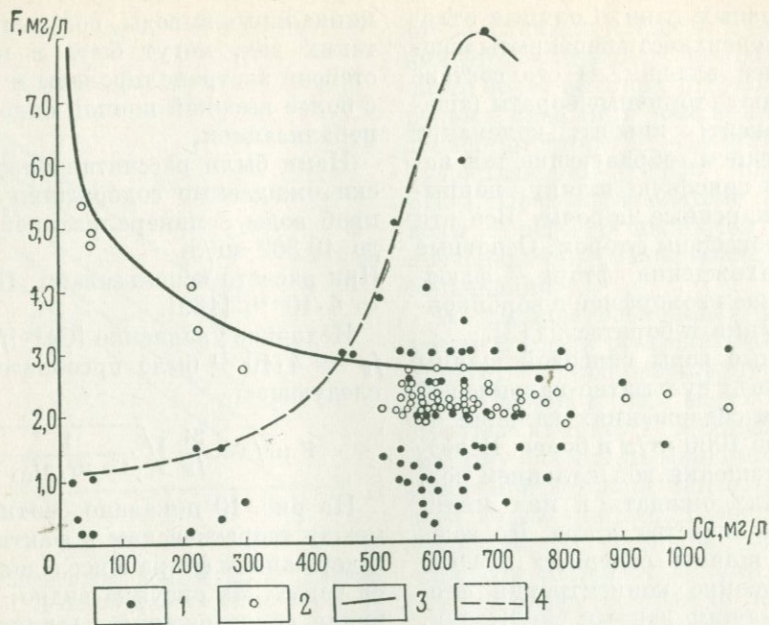


Рис. 10.

Связь между содержаниями фтора и кальция в подземных водах галогенных месторождений.

1 — конкретные содержания в водах; 2 — содержания в тех же водах, рассчитанные исходя из IP CaF_2 при данной ионной силе; 3 — линия IP CaF_2 ; 4 — линия, ограничивающая максимальные содержания фтора.

Наличие отмеченной корреляции является косвенным показателем борфторидных комплексов. Известны со-

Таблица 14

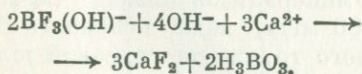
Содержания бора в минерализованных кальциевых водах фторсодержащих галогенных пород (по данным 400 анализов)

Содержание фтора, мг/л	Среднее содержание бора (мг/л) при следующих содержаниях кальция (мг/л)		
	400—800	800—1200	1200—1600
0—1	1,82	10,8	17,7
1—2	11,7	15,0	45
2—3	46,5	111,45	130
3	64,2	—	—

единения BF_4^- , $\text{BF}_3(\text{OH})^-$, $\text{BF}_2(\text{OH})^-$, образующиеся в кислых и слабокислых водах. Некоторые из них, например BF_4^- , образуют с кальцием относительно хорошо растворимые соединения [247]. Таким образом, в кислых бороносных минерализованных водах количество фтора, видимо, определяется растворимостью не CaF_2 , а растворимостью соединений кальция с борфторидными комплексами. Образование последних приводит к более длительному сохранению фтора в водах, содержащих значительные количества кальция. Анализируя с этих позиций данные других авторов, можно видеть, что аномально повышенные содержания фтора в минерали-

зованных кальциевых водах обычно ассоциируются с высокими содержаниями в них бора. Так, по данным Е. Н. Егоровой [112], в минерализованных водах месторождения боратов содержание фтора, равное 37,8 мг/л, ассоциируется с содержанием бора около 200 мг/л. Среди рассолов Ангаро-Ленского бассейна наиболее высокие содержания фтора (19—22 мг/л) также приурочены к наиболее бороносным водам (Е. В. Пиннекер [232] и данные автора).

Таким образом, миграция фтора в водах галогенных пород, видимо, тесно связана с бором. Отметим, что образование комплексов бора и фтора только задерживает осаждение фтора кальцием, но не устраняет этот процесс, так как в конце концов содержания фтора в водах галогенных структур уменьшаются с ростом содержания кальция. Об этом же свидетельствует и образование в гипсовой шляпе солянокупольных структур вторичного флюорита. Учитывая данные И. Г. Рысс [247], образование флюорита при разрушении фторборных комплексов, видимо, происходит по следующей схеме:



Таким образом, несмотря на комплексообразование, сульфатнокальциевые (содержащие более 400 мг/л кальция) воды гипсовой шляпы солянокупольных структур близки к насыщению их фтором.

Об условиях образования флюорита в зоне гипергенеза фторсодержащих месторождений

Гипергенный флюорит наиболее часто встречается в зоне гипергенеза фторсодержащих месторождений,

расположенных в аридной зоне. На этих месторождениях он обычно ассоциирует с другими гипергенными минералами фтора — преимущественно с алюмофторидами (геарксутит, кридит и др.). Образование этих минералов происходит как в результате испарительного концентрирования вод (Я. Д. Федоренко, 1963 г.), так и в результате взаимодействия фтороносных вод с карбонатами и сульфатами. Среди изучавшихся нами месторождений наиболее интенсивным образованием гипергенного флюорита характеризуются месторождения фторсодержащих боратов солянокупольной структуры. Рассмотрим на примере этих месторождений условия образования гипергенного флюорита. Состав вод преимущественно HCO_3-Na , $\text{SO}_4-\text{Na}-\text{Ca}$, $\text{SO}_4-\text{Ca}-\text{Na}$. В условиях конкретных месторождений флюорит находится в тесной парагенетической ассоциации с гипсом. Образование этих минералов происходило одновременно при формировании гипсовой шляпы солянокупольной структуры. Пользуясь наличием такого парагенеза, возможно рассчитать гидрогеохимические условия образования флюорита и гипса. Для расчета воспользуемся охарактеризованным в главе I методом расчета условий образования вторичных минералов. Очевидно, что в системе, содержащей F^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , равновесное сосуществование CaF_2 и CaSO_4 происходит при выполнении равенства

$$\frac{a_{\text{F}^-}^2}{a_{\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{\text{PP}_{\text{CaF}_2}}{\text{PP}_{\text{CaSO}_4}} = \frac{4 \cdot 10^{-11}}{6,1 \cdot 10^{-5}} = 6,6 \cdot 10^{-7}.$$

В случае $\frac{a_{\text{F}^-}^2}{a_{\text{SO}_4^{2-}}} > 6,6 \cdot 10^{-7}$ равновесие сдвигается в сторону образования флюорита и замещения им гипса. Решая указанное уравнение

Таблица 15

Активности F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , необходимые для сосуществования CaF_2 , $CaSO_4$ и $CaCO_3$ в системах $Ca^{2+} - F^- - SO_4^{2-}$ и $Ca^{2+} - F^- - CO_3^{2-}$ (расчетные данные для $25^\circ C$)

a_{F^-}	$a_{SO_4^{2-}}$	$a_{CO_3^{2-}}$
$1 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$
$5,3 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
$2,1 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$
$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
$4,2 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
$5,3 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-3}$	1,5	$1,2 \cdot 10^{-4}$

относительно SO_4^{2-} , можно методом подстановки установить поля устойчивости CaF_2 и $CaSO_4$ в системе

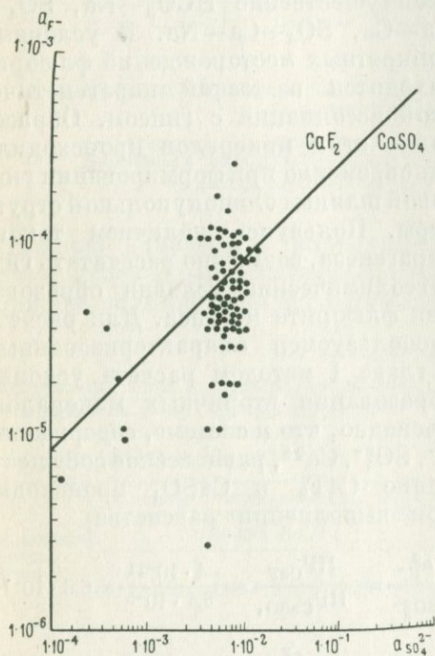


Рис. 11.

Положение подземных вод галогенного месторождения на диаграмме полей устойчивости $CaF_2 - CaSO_4$.

$Ca^{2+} - F^- - SO_4^{2-}$. Аналогичным образом можно установить поля устойчивости в системе $Ca^{2+} - F^- - CO_3^{2-}$, т. е. установить, когда флюорит может замещать карбонат кальция. В этом случае $\frac{a_{F^-}^2}{a_{CO_3^{2-}}} > 8,3 \cdot 10^{-3}$. Результаты расчета приведены в табл. 15.

Из рис. 11 видно, что определенная часть вод основного водоносного горизонта гипсовой шляпы солянокупольной структуры способна к замещению гипса флюоритом. Установим, каковы особенности химического состава этих вод. Это возможно путем построения графиков зависимости отношения $\frac{a_{F^-}^2}{a_{SO_4^{2-}}}$ от содержаний фтора и сульфатов в водах, их рН и минерализации (рис. 12). На графиках проведены линии $\frac{IP_{CaF_2}}{IP_{CaSO_4}}$. Исходя из вышерассмотренного неравенства, понятно, что отсекаемые этими линиями поля и есть области замещения гипса флюоритом. Из анализа этих областей следует, что в условиях конкретного месторождения к замещению гипса флюоритом наиболее способны относительно маломинерализованные ($M 1000 - 10\,000$ мг/л) воды основного водоносного горизонта гипсовой шляпы, обладающие максимальными содержаниями фтора ($> 2 - 3$ мг/л) и минимальными содержаниями сульфат-иона (< 3 г/л).

**ГЕОХИМИЯ ФТОРА
В АЗОТНЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ
ТРЕЩИННО-ЖИЛЬНЫХ И ПЛАСТОВО-
ТРЕЩИННЫХ ВОДАХ;
СПОСОБНОСТЬ ЭТИХ ВОД
К ОБРАЗОВАНИЮ ФЛЮОРИТОВОЙ
МИНЕРАЛИЗАЦИИ**

Среди глубоких подземных вод горноскладчатых областей наиболее обогащены фтором азотные щелочные

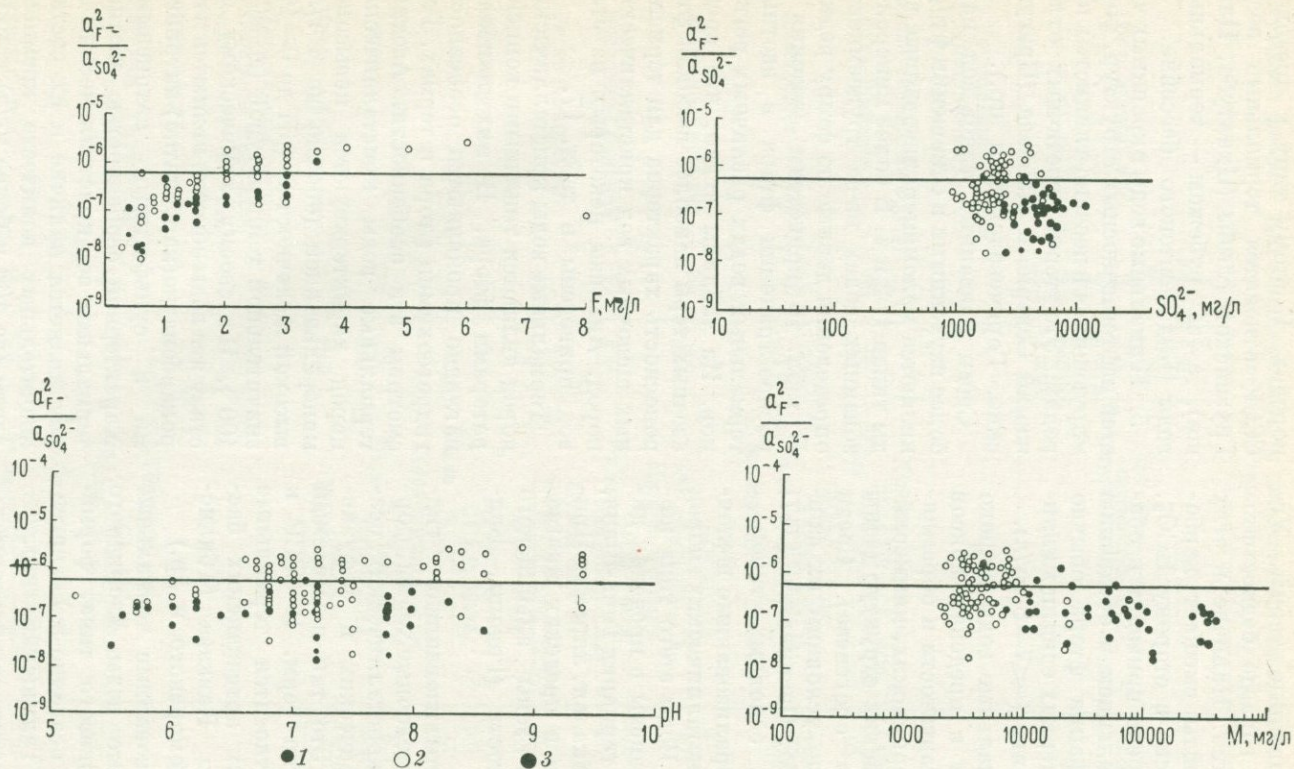


Рис. 12.

Изменение $\frac{a_{F^-}}{a_{SO_4^{2-}}}$ в подземных водах галогенных месторождений в зависимости от содержаний фтора и сульфатов в водах, их pH и минерализации.

1 — пластово-трещинные напорные воды мезозойского обрамления солянокупольной структуры; 2 — маломинерализованные воды основного водоносного горизонта гипсовой шляпы; 3 — минерализованные воды основного водоносного горизонта гипсовой шляпы.

маломинерализованные термы. Углекислые воды гораздо беднее фтором. Это понятно. Наличие в этих водах углекислоты смещает карбонатное равновесие в сторону HCO_3^- , что в свою очередь приводит к обогащению вод кальцием и обеднению фтором. Содержания фтора обычно не превышают первых единиц миллиграммов на литр ($<7-8$ мг/л).

Азотные термальные воды широко распространены в пределах поясов альпийской складчатости и обрамляющих их зон герцинских, киммерийских и лярамийских структур (зоны платформенного орогенеза). Среди азотных терм по условиям их формирования А. М. Овчинников [217] выделяет пять основных типов.

1. Слабоминерализованные щелочные термы кристаллических пород (акратотермы). Воды этого типа широко распространены в пределах дислоцированных герцинид Тянь-Шаня, киммерид Забайкалья, лярамид Приморья, а также в пределах миегосинклинальной зоны альпийского пояса складчатости (Родопы, Балканы, Памир).

2. Слабоминерализованные гидросульфидные щелочные термы, формирующиеся в кристаллических, осадочно-метаморфических и эффузивных породах. Это так называемый пиренейский тип терм. В СССР к этому типу относятся термальные воды некоторых артезианских бассейнов Малого Кавказа (Тбилисского, Причерноморского и др.)

3. Минерализованные термальные азотно-метановые воды хлоридного кальциево-натриевого типа, формирующиеся в осадочно-вулканогенных породах (Талышский тип).

4. Маломинерализованные термальные воды, часто кальциевого состава, формирующиеся в карбонатных

породах. К этому типу в пределах СССР относятся термальные воды Грузинской глыбы (Цхалгубо, Цаиши), а за рубежом — термальные воды Будапештского бассейна.

5. Термальные воды окраинных частей нефтегазоносных структур, формирующихся в песчано-глинистых породах. Это термы третичных отложений Северного Кавказа (Брагуинские, Горячеводские и пр.).

Среди названных типов вод наиболее изученными в отношении фтора являются маломинерализованные воды типов 1, 2 и 4. В более минерализованных водах из-за трудоемкости определения данные по фтору редки. В табл. 16 приведены сведения о распространении фтора в азотных термальных водах различных регионов. Из таблицы видно, что среди азотных терм наиболее высокая фтороносность характерна для термальных щелочных вод кристаллических пород. Анализы некоторых из этих вод приведены в табл. 17.

Термальные воды кристаллических пород являются типичными концентраторами фтора. В них наиболее наглядно проявляются особенности гидрогеохимии фтора в термах. Рассмотрим эти особенности. Азотные термальные воды кристаллических пород характеризуются невысокой минерализацией (обычно до 1 г/л), высокой щелочностью (рН до 9—10), значительной температурой (до 90—100°). По своему химическому составу эти воды обычно являются гидроркарбонатно (карбонатно)-натриевыми и сульфатными натриевыми. Характерной особенностью азотных термальных вод кристаллических пород является наличие в их составе значительных количеств кремнекислоты (до 100 и более мг/л) и минимальных количеств кальция. В газовом составе этих вод преобладает

Таблица 16

Содержания фтора в трещинно-жилвных и пластово-трещинных азотных термальных водах горноскладчатых областей (мг/л)

Типы азотных вод	Количество анализов	Содержание фтора		Источник с высоким содержанием фтора. Формула химического состава	pH	Температура, °C	Источник сведений
		Максимальное	Среднее				
I. Термальные воды кристаллических пород (акратотермы)							
Области термальных вод				Ходжа-Оби-Гарм			
Тянь-Шаньская . . .	36	26 8,2		$M_{0,45} \frac{HCO_{29}^3 F_{24} Cl_{22} SO_{20}^4}{(Na + K)_{95}}$	8,8 95		Данные автора
Памирская	16	22 10,7		Токуз-Булак $M_{0,35} \frac{SO_{35}^4 CO_{21}^3 F_{21}}{(Na + K)_{99}}$	7,8 70		» »
Байкало-Чарская . . .	35	10 8,6		Гусихинский и Гаргинский $M_{0,64} \frac{SO_{86}^4 HCO_8^3}{(Na + K)_{90} Ca_7}$	8,1 54		Данные автора; [21]
Восточно-Саянская	16	7 5,2		Нилова-пустынь $M_{0,99} \frac{SO_{86}^4 HCO_8^3}{(Na + K)_{75} Ca_{22}}$	8,1 43		Данные автора
Восточно-приморская	10	15 7,8		Сухой ключ $M_{0,2} \frac{CO_{28}^3 F_{27} SO_{20}^4 HCO_{17}^3}{(Na + K)_{93}}$	8 28		» »
Монгольская	5	26		Хучжирте $M_{0,35} \frac{CO_{35}^3 F_{28} SO_{17}^4}{(Na + K)_{100}}$	9,0 40		Проба представлена Г. С. Вартаняном
Балканская и Родопская	73	26 8,4		Казанлышки баня $M_{0,55} \frac{HCO_{47}^3 F_{19} SO_{19}^4}{(Na + K)_{94}}$	8,5 54,5		[320], [176]
Южно-Африканская		13,2		$M_{0,5} \frac{HCO_3}{Na}$	до 9,0 27-30		[391]
II. Термальные гидросульфидные воды кристаллических и осадочных пород (пиринейский тип)							
Тбилисский артезианский бассейн	15	2,5 1,6		Тбилиси, скв. 1 $M_{0,215} \frac{Cl_{42} HCO_{36}^3}{(Na + K)_{91}}$	9,4 47		Данные автора
Балканская обл.	15	12 6,5		Сапарева баня $M_{0,74} \frac{SO_{50}^4 Cl_{24} HCO_{20}^3}{(Na + K)_{97}}$	8,8 90		[176]

Типы азотных вод	Количество анали- зов	Содержание фтора Максимальное Среднее	Источник с высоким содержанием фтора. Формула химического состава	pH Температура, °C	Источник сведений
Боржомский бассейн .	8	$\frac{5.0}{1.0}$	Боржоми, скв. 35 $M_{0,37} \frac{CO_{56}^3 HCO_{22}^3 Cl_{20}}{(Na + K)_{95}}$	$\frac{9.4}{29}$	Данные автора
Причерноморский бас- сейн	22	$\frac{7.0}{1.6}$	Сулори $M_{0,35} \frac{CO_{59}^3 SO_{25}^4}{(Na + K)_{96}}$	$> \frac{9.4}{36}$	
III. Термальные азот- ные и азотно-метано- вые воды осадочно- вулканогенных пород (Талышский тип)	12	$\frac{4.0}{1.0}$	Верхний Ленкоранский $M_{4,5} \frac{Cl_{98}}{(Na + K)_{76} Ca_{24}}$	$\frac{7.8}{42}$	Данные автора
IV. Термальные воды карбонатных пород Будапештский бас- сейн	25	$\frac{3.5}{0.9}$	$M \frac{HCO_3}{Na - Ca}$		[424]
Грузинская глыба .	10	$\frac{0.7}{0.5}$	Цхалтубо $M_{0,82} \frac{SO_{38}^4 HCO_{35}^3 Cl_{25}}{Ca_{54} Mg_{24}}$	$\frac{7.3}{3.5}$	Данные автора

азот, содержание которого достигает 95—100 объемн. %.

Еще в работах А. Готье [379] было отмечено, что щелочные термальные воды кристаллических пород могут быть чрезвычайно обогащены фтором. Из табл. 16, 17 следует, что содержание фтора в щелочных термах кристаллических пород достигают 26—27 мг/л, но обычные содержания фтора в этих водах гораздо ниже. На рис. 5 видно, что наиболее распространенные содержания фтора в этих водах составляют 3—9 мг/л. Таким образом, амплитуда колебания содержаний фто-

ра в термах кристаллических пород весьма значительна. Содержания фтора в этих водах зависят от их химического состава, температуры и геохимических особенностей водовмещающих пород. В сущности, все эти причины взаимосвязаны, так как формирование подземных вод в зонах тектонических нарушений кристаллических пород определяет и их химический состав, и температуру. Для удобства в последовательности изложения эти причины нами искусственно разделены.

Изучению связи химического состава термальных вод с их фторо-

Химический состав наиболее фтороносных трещинно-жильных азотных термальных вод кристаллических пород (мг/л)

Компоненты и показатели	Тянь-Шань	Памир
	Ходжа-Оби-Гарм	Токуз-Булак
Температура, °С	95	65—70
Na ⁺ + K ⁺	124	98
Mg ²⁺	1	Не обн.
Ca ²⁺	5	3
Cl ⁻	45	5
SO ₄ ²⁻	55	81
HCO ₃ ⁻	100	46
CO ₂ ⁻	8	27
F ⁻	26	20
SiO ₂	90	—
pH	8,8	8,0
Общая минерализация	450	350
Формула химического состава	$M_{0,45} \frac{HCO_{29}^3 F_{24} Cl_{22} SO_{20}^4}{(Na + K)_{95}}$	$M_{0,35} \frac{SO_{38}^4 CO_{21}^3 F_{21} HCO_{17}^3}{(Na + K)_{97}}$
Источник сведений	Данные автора	

Компоненты и показатели	Тува	Приморье
	Уш-Бельдыр	Сухой клоч
Температура, °С	70	28
Na ⁺ + K ⁺	105	63
Mg ²⁺	—	Не обн.
Ca ²⁺	3	4
Cl ⁻	8	9
SO ₄ ²⁻	80	28
HCO ₃ ⁻	120	31,5
CO ₂ ⁻	—	25,0
F ⁻	18	15
SiO ₂	60	20
pH	7,8	8,5
Общая минерализация	394	200
Формула химического состава	$M_{0,39} \frac{HCO_{41}^3 SO_{35}^4 F_{20}}{(Na + K)_{97}}$	$M_{0,2} \frac{CO_{28}^3 F_{27} SO_{20}^4}{(Na + K)_{93}}$
Источник сведений	Данные автора	

Компоненты и показатели	Болгария		Монголия
	Казанлышки	Баня	Хучжирга
Температура, °С	54		42
Na ⁺ + K ⁺	153		59
Mg ²⁺	4		Не обн.
Ca ²⁺	—		» »
Cl ⁻	38		18
SO ₄ ²⁻	64		39
HCO ₃ ⁻	201		27
CO ₃ ²⁻	—		51
F ⁻	26		26—27
SiO ₂	—		130
pH	8,5		9,0
Общая минерализация	500		350
Формула химического состава	M _{0,5} $\frac{\text{HCO}_{47}^{\ominus} \text{F}_{19} \text{SO}_{19}^{\ominus}}{(\text{Na} + \text{K})_{94}}$		M _{0,35} $\frac{\text{CO}_{35}^{\ominus} \text{F}_{28} \text{SO}_{17}^{\ominus} \text{HCO}_{9}^{\ominus}}{(\text{Na} + \text{K})_{100}}$
Источник сведений	[320]		Проба предоставлена Г. С. Вартамяном

ностью посвящены многие работы. А. Готье и другие [379] на примере термальных вод Франции констатировали, что «бикарбонатные содовые воды» более богаты фтором, а кальций отрицательно влияет на фтороносность вод. Детальные исследования влияния натрия и кальция на фтороносность термальных вод были проведены Шоллером [423], Магоном [400], а также автором [161]. В связи с этим вряд ли имеет смысл детально разбирать влияние кальция и натрия на содержание фтора в термальных водах. Решение этого вопроса однотипно для большинства подземных вод, мы на нем уже неоднократно останавливались. Поэтому здесь ограничимся лишь графиком соотношения фтора и кальция в различных типах азотных термальных вод (рис. 13). На рис. 13 проведена линия PR_{CaF_2} при 100° С (содержания кальция и фтора, послужившие основанием для проведения этой линии, рассчитаны исходя

из $\text{PR}_{\text{CaF}_2} = 2 \cdot 10^{-10}$, которое в свою очередь получено путем пересчета из растворимости CaF_2 при 100° С равной 30 мг/л). На рисунке видна общая для маломинерализованных вод закономерность — ограничение содержания фтора линией PR_{CaF_2} . Наоборот, увеличение содержания натрия в водах и связанный с этим рост значений pH приводит к увеличению фтороносности вод. Поэтому наиболее высокие содержания фтора среди термальных вод приурочены к водам с монокатионным — натриевым составом. Влияние температуры термальных вод на фтороносность таково — максимальные содержания фтора приурочены к наиболее термальным ($T > 50^\circ \text{C}$) водам [161].

Далее разберем влияние геохимических особенностей водовмещающих пород на фтороносность термальных вод. Влияние это имеет косвенный и прямой характер. Косвенное влияние заключается в том, что формиро-

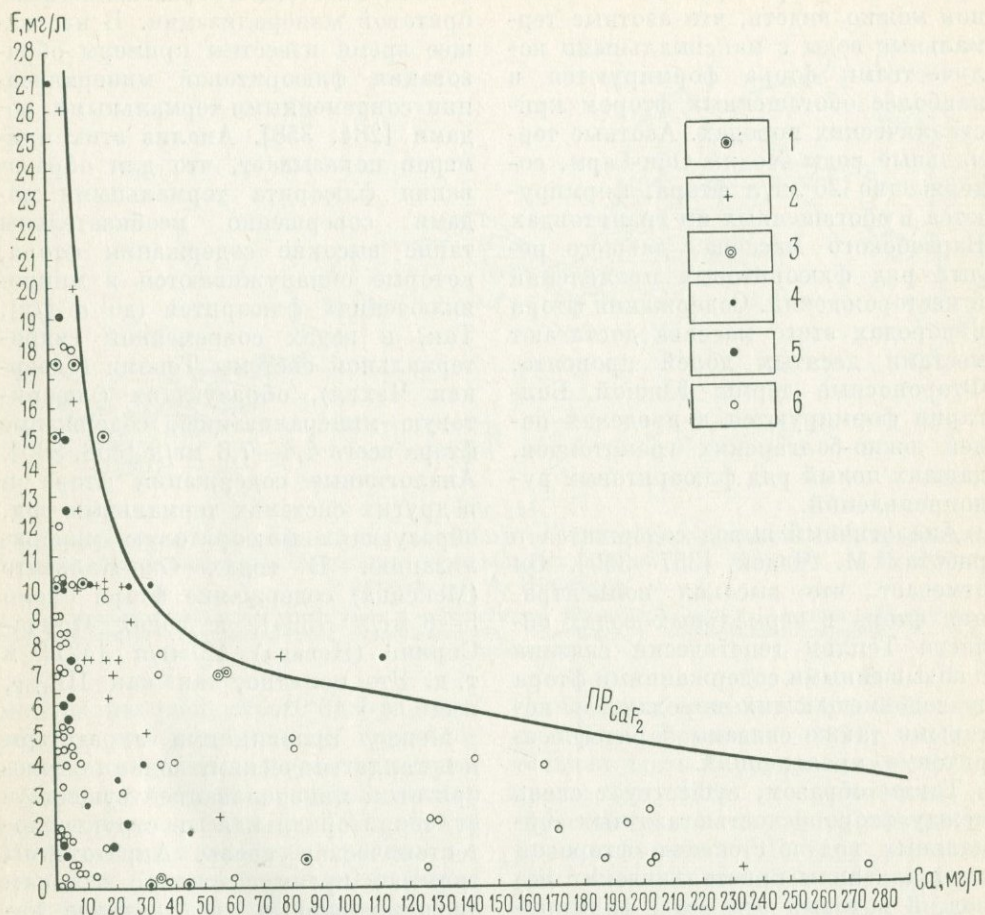


Рис. 13.

Связь между содержаниями фтора и кальция в азотных термальных водах кристаллических пород.

1 — Памир; 2 — Тянь-Шань; 3 — Саяны; 4 — Забайкалье; 5 — Приморье; 6 — Болгария.

вание вод в кристаллических породах (и секущих их разломах) определяет возникновение химического состава и температур, наиболее благоприятных для водной миграции и концентрирования фтора. Как показано Н. И. Хитаровым [293], в условиях высоких температур и давлений при выщелачивании кристаллических пород натрий по интен-

сивности перехода в раствор обогащает кальций, вследствие чего эти растворы приобретают натриевый состав и их рН соответственно увеличивается.

Кроме того, кристаллические породы непосредственно влияют на обогащение фтором термальных вод. Средние содержания фтора в этих породах] максимальные ($8 \cdot 10^{-2}\%$)

при этом на примере многих районов можно видеть, что азотные термальные воды с максимальными количествами фтора формируются в наиболее обогащенных фтором кристаллических породах. Азотные термальные воды Ходжа-Оби-Гарм, содержащие 26 мг/л фтора, формируются в обогащенных им гранитоидах Варзобского массива, давшего целый ряд флюоритовых проявлений и месторождений. Содержания фтора в породах этого массива достигают местами десятых долей процента. Фтороносные термы Южной Болгарии формируются в пределах полей южно-болгарских гранитоидов, давших целый ряд флюоритовых рудопроявлений.

Аналогичный вывод содержится в работах М. Чадек [357—360]. Он отмечает, что высокая концентрация фтора в термальных водах области Теплиц генетически связана с повышенными содержаниями фтора в водовмещающих породах, с которыми также связаны баритофлюоритовые проявления*.

Таким образом, существует связь между фтороносностью азотных термальных вод и степенью фторовой специализации кристаллических пород, в которых эти воды формируются. Больше того, детальное изучение связи фтороносных терм с фтороносными провинциями показало, что некоторые из таких терм (при соответствующих геологических ус-

ловиях) способны к образованию флюоритовой минерализации. В настоящее время известны примеры образования флюоритовой минерализации современными термальными водами [284, 358]. Анализ этих примеров показывает, что для образования флюорита термальными водами совершенно необходимы такие высокие содержания фтора, которые обнаруживаются в микровключениях флюоритов (до n г/л). Так, в водах современной гидротермальной системы Теплиц (Северная Чехия), образующих флюоритовую минерализацию, содержание фтора всего 4,4—7,6 мг/л [358, 360]. Аналогичные содержания фтора и в других системах термальных вод, образующих флюоритовую минерализацию. В водах Охо-Кальенте (Мексика) содержание фтора около 5—6 мг/л [394], в водах Понча-Спринг (Невада) 12 мг/л [421] и т. д. Это понятно, так как PP_{CaF_2} всего $4 \cdot 10^{-11}$.

Между провинциями акратотерм и металлогеническими зонами с флюоритовой минерализацией существует территориальная и структурно-тектоническая связь. Акратотермы тяготеют преимущественно к зонам дислоцированных в кайнозой каледонских, герцинских, киммерийских и лярामीйских структур. Это главным образом области сочленения ранее консолидированных структур с поясами альпийской складчатости (рис. 14). Но именно к этим областям, в которых наиболее интенсивно проявляется разрывная тектоника и образуются разломы глубокого заложения, приурочены и зоны с максимальной флюоритовой минерализацией [101, 104, 307, 308]. Полного соответствия между провинциями акратотерм и металлогеническими зонами с флюоритовой

* Вопрос о происхождении фтороносных азотных терм разбирать здесь мы считаем излишним. Многочисленными работами гидрогеологов показано, что эти воды формируются за счет инфльтрационных вод, проникающих в глубокие зоны земной коры, а основным источником фтора в этих водах являются процессы выщелачивания водовмещающих пород, которые интенсифицируются в условиях высокой температуры и щелочности вод [21, 161, 238].

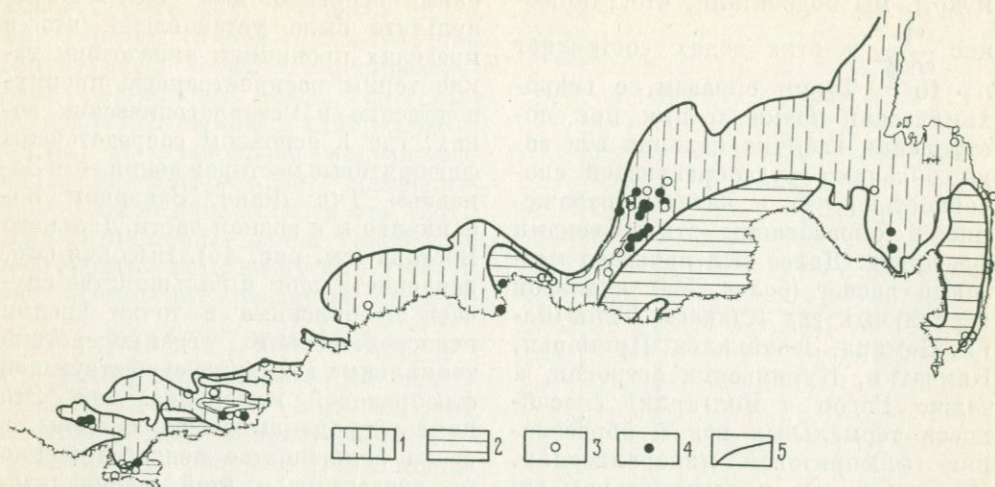


Рис. 14.

Распространение термальных вод, способных к образованию флюорита, в провинции азотных щелочных терм. Провинции минеральных вод по В. В. Иванову, А. М. Овчинникову, Л. А. Яроцкому

1 — провинция азотных щелочных терм; 2 — провинция углекислых вод; 3 — группы азотных термальных вод; 4 — группы азотных термальных вод, способных к образованию флюорита; 5 — границы провинций.

минерализацией, строго говоря, нет, потому что современные гидрогеологические условия не соответствуют металлогенической зональности, сформировавшейся в прошлые эпохи. В частности, в некоторых регионах с широким распространением флюоритовой минерализации (например, в Восточном Забайкалье, в Приморье и некоторых др.) распространены не акратотермы, а другие типы вод (углекислые и др.).

Теперь рассмотрим основной вопрос — способны ли с гидрогеохимической точки зрения современные акратотермы к образованию флюорита. Образование флюорита возможно в результате различных процессов, приводящих к увеличению концентраций кальция в системе, — это может быть взаимодействие терм с карбонатными породами, с подземными водами, обогащенными со-

единениями кальция, и т. д. По данным Г. Г. Грушкина [101], значительная часть мировых запасов флюорита (до 60%) сосредоточена в известняках или породах, контактирующих с ними. Поэтому рассмотрим возможность образования флюорита по карбонату кальция. Гидрохимическим условием замещения карбоната кальция флюоритом является выполнение неравенства

$$\frac{a_{\text{F}}^2}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} > \frac{\text{ПР}_{\text{CaF}_2}}{\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}}.$$

Учитывая данные работы [208], отношение $\frac{\text{ПР}_{\text{CaF}_2}}{\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}}$ при температурах вод до 100°C имеет значение в пределах $n \cdot 10^{-3}$. Используя данные химического состава термальных вод, образующих в настоящее время флюорит (Теплицы в Чехословакии, Большебанные источники на Камчатке

и др.), мы подсчитали, что отношение $\frac{a_{F_2^-}}{a_{CO_3^{2-}}}$ в этих водах составляет $n \cdot 10^{-2}$. Таким образом, с гидрохимической точки зрения при поступлении избытка кальция эти воды обладают рудообразующей способностью, что и находит отражение в образовании этими водами флюорита. Далее был проведен массовый расчет (более 500 анализов термальных вод Кавказа, Тянь-Шаня, Памира, Забайкалья, Приморья, Камчатки, Курильских островов, а также Родоп в Болгарии) способности термальных вод к образованию флюоритовой минерализации. Оказалось, что в региональном отношении воды, способные к образованию флюорита, наиболее распространены в зонах эпиплатформенного орогенеза, а внутри нее максимальной такой способностью характеризуются азотные щелочные термы массивов кристаллических пород*.

Мы проанализировали пространственное распространение таких акратотерм в связи с металлогениче-

* Воды, способные к образованию флюорита, конечно, не ограничены в своем распространении провинцией акратотерм зон эпиплатформенного орогенеза. Но в других структурно-тектонических зонах они распространены в гораздо меньшей степени. В частности, меньшее распространение таких вод в районах современного магматизма связано: а) со сдвигом равновесия в системах в сторону $CaSO_4$, поэтому, несмотря на значительные содержания фтора в отдельных типах этих вод (n г/л), из них образуется не CaF_2 , а $CaSO_4$; б) с увеличением отношений $\frac{PP_{CaF_2}}{PP_{CaSO_4}}$ и $\frac{PP_{CaF_2}}{PP_{CaSO_4}}$ с ростом температуры, вследствие чего для образования флюорита из сверхтермальных вод ($> 100^\circ C$) необходимы гораздо большие отношения $\frac{a_{F_2^-}}{a_{CO_3^{2-}} - (a_{SO_4^{2-}})}$.

скими особенностями СССР. В результате было установлено, что в пределах провинции акратотерм такие термы распространены преимущественно в металлогенических зонах, где в основном сосредоточены флюоритовые месторождения — в Западном Тянь-Шане, Западном Забайкалье и в южной части Дальнего Востока (см. рис. 14). Высокая фтороносность терм в большинстве случаев необъяснима с точки зрения непосредственного взаимодействия термальных вод с уже существующей флюоритовой минерализацией. Это иные гидродинамические системы, в своем большинстве непосредственно не связанные с этой минерализацией. Поэтому объяснять фтороносность термальных вод разрывом существующей в настоящее время флюоритовой минерализацией в большинстве случаев нет оснований.

При анализе распределения рудоносных акратотерм была обнаружена важная на наш взгляд закономерность, а именно — чем моложе флюоритовая минерализация в регионе, тем более широко распространены в нем термы, способные к рудообразованию (рис. 15). Например, такие термы широко распространены в Западном Забайкалье, где время образования флюоритовой минерализации достигает неогена [103], и в Родопах, где образование флюоритовой минерализации датируется кайнозойем [307]. Во фтороносных провинциях, где преобладает более древняя флюоритовая минерализация (Тянь-Шань), рудоносные термы более редки. Анализ случаев их появления в этих провинциях показывает, что в районах распространения таких терм часто распространена флюоритовая минерализация более молодого (чем преобладает в регионе) возраста. При-

мером может быть северный склон хр. Терской (Южно-Иссыккульская структурная зона), где распространены термальные воды, способные к рудообразованию (Алтын-Арасан и др.) и установлена марганцево-вольфрамо-флюоритовая минерализация кайнозойского возраста [281]. Другой пример — район Такобского месторождения (Гиссарский хребет), где происходит разгрузка акратотерм с высокими значениями $\frac{a^2F^-}{aCO_3^{2-}}$. По последним данным это месторождение имеет не палеозойский, а мезозойский возраст [202].

Теперь, рассмотрев принципиальную сторону вопроса о способности термальных вод к образованию флюоритовой минерализации, мы должны обратить внимание на две детали, которые необходимо учитывать при решении этого вопроса.

1. Была рассмотрена только одна сторона способности термальных вод к образованию флюорита, т. е. показано, что при избытке кальция действие этих вод может привести к образованию его минерализации. Другая, неразрешенная пока сторона этого вопроса — об источнике кальция. Очевидно, что его источником могут быть карбонатно-кальциевые породы, а также воды артезианских бассейнов, обогащенные кальцием (особенно минерализованные). Поэтому не случайно, что в зонах эпиплатформенного орогенеза флюоритовая минерализация тяготеет к региональным разломам, ограничивающим молодые депрессии, выполненные осадочными породами. Типичны в этом отношении Забайкальские флюоритовые месторождения [328, 307]. Такой подход к решению вопроса объясняет несовпадение состава микровключений во флюоритах [102] с составом термальных

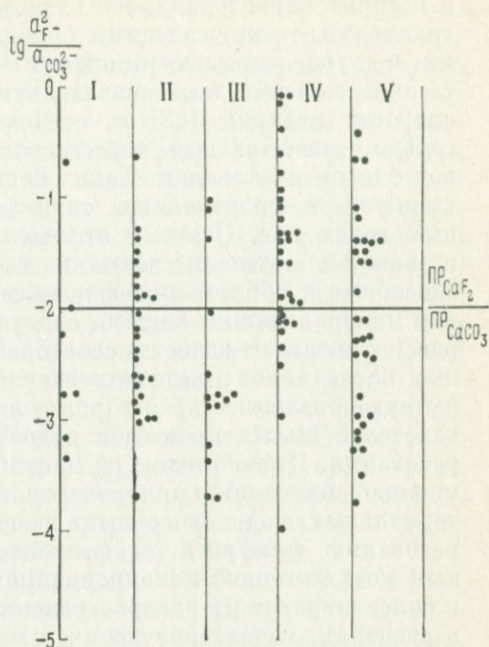


Рис. 15.

Значения $\frac{a^2F^-}{aCO_3^{2-}}$ в азотных щелочных термальных водах (акратотермах) различных регионов.

Палеозой-мезозойский возраст флюоритовой минерализации: I — Памир, II — Тянь-Шань; III — Саяны. Мезо-кайнозойский возраст флюоритовой минерализации: IV — Забайкалье; V — Родопы и Балканы.

вод, ибо основная роль последних (особенно их высокотемпературных предшественников) сводилась к привнесу фтора к кальциевым средам. Дальнейшая разработка этого вопроса должна быть основана на палеогеологических и палеогеохимических построениях.

2. Вряд ли можно рассматривать воды, подобные современным термальным, в качестве основных и типичных рудообразующих растворов, способных к образованию крупных месторождений. Для образования тех масс флюорита, которые известны в пределах месторождений

и которые характеризуются резкими границами с окружающими породами, в случае инфильтрационного метасоматоза необходимы значительные скорости реакций [88] и, следовательно, значительные пересыщения вод фтором и кальцием. Таких пересыщений в современных термальных водах нет. Поэтому эти воды, в какой-то степени все-таки еще способные к образованию флюоритовой минерализации, видимо, следует рассматривать в качестве своеобразных наследников предшествовавших им рудообразующих растворов и показателей былых процессов рудообразования. Именно этим, по нашему мнению, объясняется приуроченность термальных вод, способных к образованию флюорита, к фтороносным металлогеническим провинциям и более широкое их распространение в регионах, характеризующихся молодостью рудообразовательных процессов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ О ГЕОХИМИИ ФТОРА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Прежде всего надо отметить значительную амплитуду содержаний фтора в водах ($n \cdot 10^{-2}$ — $n \cdot 10^3$ мг/л). В связи с этим роль фтора в химическом составе подземных вод изменяется от значения микрокомпонента до ведущего макрокомпонента. В водах участков виллиомитсодержащих агпаитовых нефелиновых сиенитов фтор, так же как и хлор в водах галитсодержащих пород, становится основным анионом в химическом составе подземных вод. Количество фтора в водах зависит от геохимических особенностей водовмещающих пород, его форм миграции в этих водах и их химического состава.

Формы нахождения фтора в подземных водах разнообразны, они за-

Таблица 18

Формы нахождения фтора в подземных водах

pH	< 4—5	5—9	> 9
Вероятные формы	$\text{HF}(\text{H}_2\text{F}_2)$ SiF_6^{2-} AlF_n^{3-n} BF_n^{3-n}	AlF_n^{3-n} $\text{BF}_n(\text{OH})_n^{q-}$	F^-

висят от гидрогеохимических условий. В табл. 18 приведены наиболее вероятные формы нахождения фтора в водах в зависимости от их pH.

Из изложенного ясно, что большое влияние на концентрацию фтора в водах имеет кальций. Он образует с фтором наименее растворимое соединение, поэтому в большинстве случаев в условиях химического равновесия содержание фтора зависит от активностей кальция и определяется PP_{CaF_2} . Это связано с разрушением многих комплексных соединений фтора в присутствии высоких концентраций кальция. Правилу контроля количеств фтора произведением растворимости CaF_2 могут не подчиняться минерализованные кальциевые воды. Судя по данным И. Чадек [360], аналогичное явление характерно и для кислых вод.

Среди подземных вод горноскладчатых областей имеются несколько типов, выделяющихся своей фтороносностью.

1. Резкощелочные подземные воды агпаитовых нефелиновых сиенитов с виллиомитом (содержание фтора до 15 г/л).

2. Резкокислые термы районов современного вулканизма (содержание фтора десятки миллиграммов на литр, в некоторых случаях граммов на литр [400]).

3. Термальные воды кристаллических пород (содержание фтора до 26—27 мг/л).

4. Воды различных флюоритсодержащих месторождений (содержания фтора обычно до 7—8 мг/л).

5. Минерализованные воды галогенных отложений (содержание фтора до 22—25 мг/л).

В табл. 19 показаны относительные концентрации фтора в подземных водах.

Из табл. 19 следует, что максимальными относительными концентрациями фтора среди подземных вод обладают воды фторсодержащих месторождений и термальные воды кристаллических пород.

Ориентировочные расчеты показывают, что отдельные типы подземных вод способны к образованию флюоритовой минерализации. Такой способностью, в частности, обладают воды гипсовых шляп фтороносных солянокупольных структур, а также азотные щелочные термальные воды кристаллических пород. Учитывая, что способность к образованию флюорита подземными водами определяется не столько количеством в них

фтора, сколько соотношением его концентраций с концентрациями других анионов, видимо, можно полагать, что названными типами вод подземные воды, способные к образованию флюорита, не исчерпываются. При образовании флюорита грунтовыми водами происходит разубоживание водных ореолов рассеяния фторсодержащих месторождений и возникновение вокруг них солевых ореолов. Способность азотных термальных вод к образованию флюорита, помимо самого этого факта (чрезвычайно важного на наш взгляд), может быть использована для практической оценки перспектив районов распространения этих вод на флюоритовую минерализацию мезокайнозойского возраста.

Выводы о геохимии фтора в подземных водах имеют значение не только для районов фторсодержащих месторождений и горноскладчатых областей, но и для других структур земной коры. Известно региональное увеличение содержания фтора в подземных водах ряда платформенных структур — в водах Московской синеклизы, Днепровско-Донецкой впадины, юга Украины, Молдавии, Якутии. Фтороносные воды этих регионов развиваются на фоне обогащения вмещающих пород фтором при формировании в них вод с обычно высокими концентрациями натрия и элементов-комплексобразователей. Содержание фтора в водах зависит от его содержания в породах и от химического состава вод (особенно от соотношения в них натрия и кальция). Хотя такие фтороносные воды могут формироваться и вне конкретных месторождений фтора, сам факт регионального распространения этих вод следует рассматривать как показатель общих перспектив региона на фтор.

Таблица 19
Относительные концентрации фтора
в подземных водах

Типы вод	Содержание фтора, мг/л	Коэффициент волновой миграции	Коэффициент концентрации, % в воде/кларк
Морская вода	1,3	$5.5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Воды аггаитовых нефелиновых сиенитов	До 15000	До 150	До 1—5
Воды месторождений в кислых и осадочных породах	3—7	До 10	$n \cdot 10^{-2}$
Минерализованные воды галогенных пород	До 25	1—0,0n	$n \cdot 10^{-3}$
Термальные воды кристаллических пород	До 20—26	$n \cdot 10$	$n \cdot 10^{-1}$

ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ- КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕ- ЛЕЙ (НИОБИЙ, ТИТАН, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, БЕРИЛЛИЙ) В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

IV

НИОБИЙ

Гидрогеохимия ниобия была изучена нами на примере подземных вод массивов щелочных пород Кольского п-ова и Урала (Ловозерский, Вишневогорский, Ковдор, Вуори-Ярви, Африканда, Турий мыс и др.). Содержание ниобия в щелочных породах указанных массивов, по данным В. И. Герасимовского [69, 70], Е. М. Еськовой и др. [118], А. А. Кухаренко (1965 г.) и других, достигает 0,0n — 0,n%.

СПЕЦИФИКА АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ В ВОДАХ

Ранее существовали противоречивые суждения о распространении и миграционной способности ниобия в подземных водах. Н. В. Тихонова и И. А. Шрамко (1964 г.) отнесли ниобий к трудно мигрирующим элементам, образующим неустойчивые водные ореолы рассеяния. А. И. Перельман [229] и другие относят ниобий к слабым и очень слабым водным мигрантам. В то же время, по данным К. Е. Питыевой [233] и других, ниобий подвижен в маломинерализованных водах, и его содержания в них могут до-

стигать 100 мкг/л и более. Эти противоречия побудили нас обратиться к методикам определения ниобия в водах. Во многих случаях ниобий в водах определяется по методикам ВИТР, ТПИ, ЛТИ—ВИТР [196]. Все названные методы включают сорбционное соосаждение ниобия. Предыдущий анализ форм миграции элементов в водах (см. главу II) показал, что преобладающая часть ниобия в природных водах должна находиться в виде достаточно устойчивых комплексных соединений с неорганическими аддендами (F^- , CO_3^{2-} и др.), а также соединений с органическими веществами. Поэтому было сделано предположение, что значительная часть ниобия, связанная в комплексные соединения, может не определяться указанными методами, основанными на соосаждении. В связи с этим в обычную методику определения ниобия нами были введены операции по кислотному разложению комплексных соединений (см. главу I).

Сопоставление результатов определения ниобия разными методами (с разрушением комплексов и без их разрушения) проводилось на примере вод Ловозерского и Вишневогорского массивов нефелиновых сие-

нитов. По результатам 134 параллельных определений ниобия в водах Ловозерского массива было установлено, что:

а) содержания ниобия, полученные методом с кислотным разрушением комплексов, в подавляющем большинстве (в 84%) выше его содержания, полученных без кислотного разрушения комплексов;

б) обычным колориметрическим методом ниобий обнаруживался в водах только при его суммарных содержаниях более 5—10 мкг/л. Из 120 проб, где количества ниобия, определенные с кислотным разрушением комплексов, были менее 10 мкг/л, методом без разрушения комплексов он был определен только в 24 (т. е. в 20%);

в) чем меньше в водах ниобия, тем больше разница между определениями ниобия разными методами (табл. 20).

Аналогичные выводы были получены и на примере вод Вишневогорского массива. Из 30 проб, содержащих ниобий до 14 мкг/л, методом без разрушения комплексов он был обнаружен только в шести в количествах 1—2 мкг/л.

Эксперименты по установлению соединений ниобия, не определяемых без кислотного разрушения, показали, что в их состав входят соединения ниобия с органическим веществом, а также часть фторидных и карбонатных комплексов ниобия. Последний вывод был получен в результате определения ниобия разными методами в искусственно приготовленных растворах, содержащих эти комплексы.

ГИПЕРГЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД

Концентраторами ниобия в щелочных породах являются его собственные минералы: пирохлор (до 70% Nb_2O_5), эшинит и ниобоэшинит (25—40%), бетафит (32—37%) и другие, а также минералы-титанаты (лопарит 5—7% Nb_2O_5 и др.). Гипергенные изменения ниобийсодержащих минералов изучены достаточно полно [68, 257—259]. В табл. 21 приведен состав вторичных минералов, развивающихся по основному ниобийсодержащему минералам.

Из табл. 21 следует, что содержания ниобия у большинства вторичных минералов больше по сравнению с первичными минералами. В связи с этим многие авторы относят ниобий к неактивным или малоподвижным элементам в зоне гипергенеза. С точки зрения абсолютных концентраций ниобия в первичных и вторичных минералах этот вывод правилен. Но принципиально говоря, при анализе миграционной способности элементов в зоне гипергенеза необходимо учитывать не только соотношение между абсолютными содержаниями элементов, но и разную степень их подвижности (по отно-

Таблица 20

Различие в содержаниях ниобия, определенного разными методами

Валовое количество ниобия, мкг/л (метод с разрушением комплексов)	Средний процент разницы между определениями ниобия с кислотным разрушением комплексов и без их разрушения	Количество анализов
0—5	86	114
5—10	60	6
10—15	46.6	4
15—20	25	4
20—30	26	3
30—40	37.5	4
Более 40	34	5

Гипергенные минералы, развивающиеся по основным минералам ниобия
[68], [257—259]

Первичные минералы, формула	Содержания Nb ₂ O ₅ , %	Гипергенные минералы, формула	Содержания Nb ₂ O ₅ , %
Лопарит (Na, Ce, Ca) ₂ (Ti, Nb) ₂ O ₃	5,46—7,46	Ниобий содержащий лей- коксен (Ti, Fe, Nb) ₂ O ₂	20
Пироксоло (Na, Ca, TR) ₂ (Nb, Ta, Ti) ₂ (OH, F)O ₆	52—66	Гидропироксоло Nb ₂ O ₃ (OH) ₄	39,4
Ломоносовит Na ₂ (Ti, Nb) ₂ Si ₂ O ₉ · Na ₃ PO ₄	3—6	Мурманит Na ₂ (Ti, Nb) ₂ Si ₂ O ₉ · · nH ₂ O	6—7,7
Эпистолит (Na, Ca) _{2-x} (Na, Ti) ₂ Si ₂ O ₉ OH _x · · nH ₂ O Na ₃ PO ₄	22,2	Герасимовскит NbTi(OH) ₉	43,3
Эвксенит Y(Nb, Ti) ₂ (O, OH) ₆	20—33	Гидроокись ниобия Nb(OH) ₅	41,2

щению друг к другу). Действительно, обогащение вторичных минералов ниобием может быть связано не столько с его абсолютно малой подвижностью, сколько с его относительно меньшей подвижностью в зоне гипергенеза по сравнению с Na, F, SiO₂ и др. Дело в том, что вынос ниобия происходит с меньшей интенсивностью, чем вынос Na, F, SiO₂ и др., что, видимо, и приводит к относительной обогащенности ниобием остаточных минералов. Действительно, исследования, проведенные В. В. Бурковым и Е. К. Подпориной, показали, что коэффициент устойчивости ниобия* в корях выветривания разных регионов колеблется в пределах 0,81—0,87. Это свидетельствует о выносе части ниобия из кор выветривания.

Известно, что специфической особенностью массивов щелочных пород является развитие на некоторых из них кор выветривания, обога-

щенных ниобием и имеющих промышленное значение. Концентрирование ниобия в этих корях может достигать значительных масштабов (на целый порядок выше, чем в подстилающих породах).

РАСПРОСТРАНЕНИЕ НИОБИЯ В ВОДАХ МАССИВОВ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД

Подземные воды разных петрографических типов щелочных пород значительно различаются по своему химическому составу. В агпайтовых нефелиновых сиенитах (Ловозерский массив) в соответствии с высокой щелочностью этих пород (коэффициент агпайтоности >1 , $\frac{Na}{Ca}$ отношение до 10—20 [69]) формируются HCO₃(CO₃) — Na воды. На формирование химического состава вод Ловозерского массива большое влияние оказывает хорошо растворимый (42,0 г/л) виллиомит (NaF) — минерал, широко распространенный в некоторых типах пород массива (фойяиты и др.). На участках распространения этого минерала в глибо

* Коэффициент устойчивости представляет собой отношение абсолютной массы элемента в коре выветривания к его абсолютной массе в первичной неизменной породе.

ких горизонтах массива формируются обогащенные фтором и кремнеземом рудничные воды, которые в условиях минимальной интенсивности водообмена и испарительной концентрации метаморфизуются в рассолы фторсиликатного состава с резкощелочной (рН 12) реакцией [222]. Характерной особенностью минерализованных вод Ловозерского массива является обогащение их органическими веществами. Сумма органических веществ в этих водах колеблется от 3 до 600 мг/л и более (в пересчете на уксусную кислоту). Количество органических веществ в водах возрастает с ростом их щелочности и минерализации.

Воды щелочных пород миаскитового комплекса (Вишневогорский массив) имеют химический состав, приближающийся к нормальному для вод магматических пород ($\text{HCO}_3\text{—Ca—Na}$, $\text{HCO}_3\text{—Na—Ca}$), с некоторым отклонением в сторону увеличения натриевости и щелочности; рН этих вод обычно не превышает 7,5—8,5. Количество органических веществ в водах миаскитовых нефелиновых сиенитов ниже, чем в водах агпаитовых. Сумма органических кислот, рассчитанная по отношению к уксусной кислоте, в водах Вишневогорского массива не превышает 16,2 мг/л. И, наконец, воды карбонатитовых образований (Вуори Ярви, Ковдор и др.) обычно имеют $\text{HCO}_3\text{—Ca—Mg}$ состав; рН этих вод обычно менее 8. Характерной особенностью этих вод является повышение в них концентраций железа и сульфат-иона.

Сравнительно с водами агпаитовых нефелиновых сиенитов воды миаскитового щелочного комплекса и карбонатитов характеризуются минимальными количествами фтора (первые единицы мг/л) и практиче-

ским отсутствием карбонат-ионов.

Таким образом, наблюдается уменьшение роли натрия, фтора, карбонатов и органических веществ и увеличение роли кальция, а в связи с этим уменьшение щелочности вод в ряду: агпаитовые нефелиновые сиениты → миаскитовые нефелиновые сиениты → карбонатиты.

Распространение ниобия в водах массивов щелочных пород можно видеть на рис. 16. Оно различно в водах разных петрографических типов щелочных пород. Максимальные содержания характерны для вод агпаитовых нефелиновых сиенитов Ловозерского массива. Надо сказать, что в пределах Ловозерского массива существует вертикальная гидрогеохимическая зональность подземных вод, выражающаяся в увеличении в них содержаний натрия, а также их щелочности и минерализации с глубиной. Распределение ниобия в водах Ловозерского массива подчинено этой зональности. Совместно с изменением указанных параметров вод с глубиной их формирования происходит и возрастание содержаний ниобия. В связи с этим существует значительная разница между содержаниями ниобия в водах верхних и нижних горизонтов массива. В водах глубоких горизонтов массива независимо от геохимических типов водовмещающих пород с увеличением содержаний в них натрия, фтора, карбонат-иона, а также с возрастанием их щелочности и минерализации содержания ниобия возрастают до десятков и даже сотен микрограммов на литр. В табл. 12 были приведены некоторые анализы фтороносных ниобиевых вод Ловозерского массива. Воды с максимальным содержанием ниобия характеризуются резко повышенной щелочностью (рН до 12),

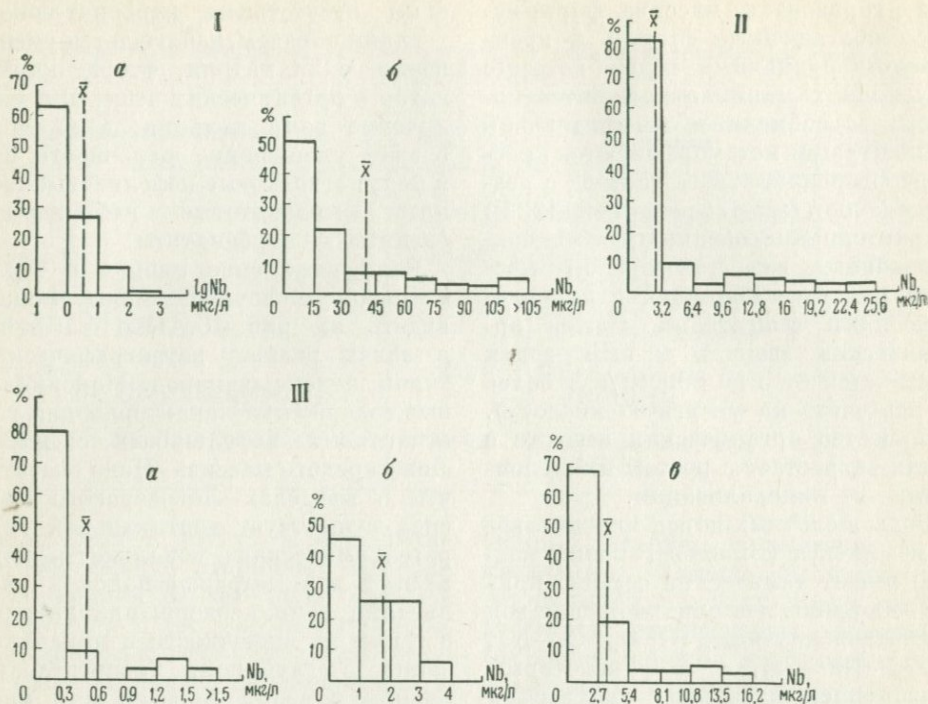


Рис. 16.

Гистограммы распределения ниобия в подземных водах массивов щелочных пород.

I — апатитовые нефелиновые сиениты: а — в целом по массиву ($n = 230$); б — рудничные воды ($n = 42$). II — миаскитовые нефелиновые сиениты ($n = 178$). III — ультраосновные щелочные породы и карбонаты: а — Африканда ($n = 33$); б — Туркий мыс ($n = 20$); в — Vuori Yarvi и Kovdor ($n = 64$).

а также значительными содержаниями фтор- и карбонат-ионов.

В водах Вишневогорского массива, массива миаскитовых нефелиновых сиенитов, обладающих меньшей щелочностью, фторидностью и карбонатностью, но имеющих значительно более высокие содержания кальция, концентрации ниобия гораздо меньшие. При этом в соответствии с относительным однообразием химического состава вод в вертикальном разрезе содержания ниобия в водах глубоких горизонтов (даже в глубоких горных выработках) близки к его содержаниям в водах верхних горизонтов. Анало-

гичные содержания ниобия и особенности его распределения характерны для ультраосновных щелочных пород и карбонатитов.

Таким образом, наиболее значительные абсолютные содержания ниобия характерны для высокощелочных вод, обладающих максимальной фторидностью и карбонатностью. Эти же воды обладают и максимальными относительными концентрациями ниобия (табл. 22).

Из табл. 22 следует, что коэффициент водной миграции (вычисленный по А. И. Перельману) последовательно уменьшается при переходе от апатитовых нефелиновых сиени-

Ряды водной миграции элементов

Массивы щелочных пород	Коэффициенты водной миграции				
	$n \cdot 10^2 - n \cdot 10$	$n \cdot 10$	$n \cdot 10^0$	$n \cdot 10^{-1}$	$< 1 \cdot 10^{-1}$
Ловозерский, нефелиновых сиенитов агпаитового типа	Cl, F	Na, Mg	Nb, PЗЭ, Al	Ti	Ca
Вишневогорский, нефелиновых сиенитов миаскитового типа	Cl	Na, Mg, Ca		Nb, Al, F	PЗЭ, Ti
Ультраосновных щелочных пород и карбонатитов					Nb, Ti

тов к карбонатитам, т. е. миграционная способность ниобия в водах последовательно падает в ряду: агпаитовые нефелиновые сиениты > миаскитовые нефелиновые сиениты > карбонатиты.

Таким образом, в щелочных обогащенных фтор- и карбонат-ионами водах ниобий обладает максимальной подвижностью и способен накапливаться в них до значительных концентраций. По нашему мнению, имеются две основные причины этого: а) различная возможность ниобия к комплексообразованию и в связи с этим различные формы его нахождения в водах разных типов щелочных пород и б) различная интенсивность осаждения ниобия гипергенными новообразованиями из вод разного химического состава.

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ НИОБИЯ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Из вышеизложенного (см. главу II) следует, что миграционная способность ниобия в подземных водах должна увеличиваться при образовании им фторидных, карбонатных и органических комплексов. На основании имеющихся данных можно

видеть наличие положительных корреляций между содержаниями в водах ниобия, с одной стороны, и F^- , $(CO_3^{2-} + HCO_3^-)$, выраженных через титруемую щелочность, — с другой (рис. 17). Известно, что корреляции элементов-комплексобразователей с определенными аддендами могут свидетельствовать о наличии между ними комплексных соединений. Но это неточный показатель, так как указанные корреляции могут быть следствием не прямых, а косвенных связей между компонентами. В связи с этим для решения поставленного вопроса было необходимо прямое определение форм нахождения ниобия в подземных водах.

По данным разнообразных химических исследований, ниобий в водных растворах может быть в виде коллоидов, гидрооксосоединений, ниобат-ионов, комплексных соединений с неорганическими аддендами, а также соединений с органическим веществом. Установить формы нахождения ниобия в природных водах достаточно трудно, вследствие его малых содержаний, а также многокомпонентности этих вод. Кроме того, в литературе практически отсут-

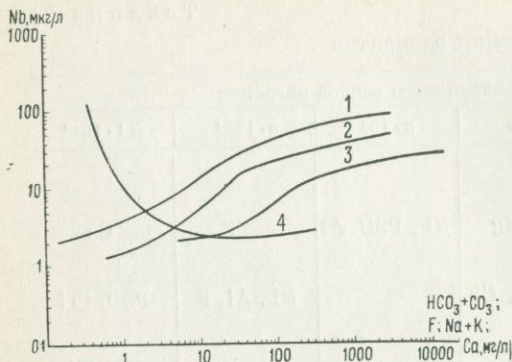


Рис. 17.

Зависимость средних содержаний ниобия от содержаний отдельных компонентов химического состава подземных вод массивов щелочных пород (по результатам 596 анализов).

1 — зависимость от F^- ; 2 — зависимость от $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$; 3 — зависимость от $\text{Na}^+ + \text{K}^+$,
 4 — зависимость от Ca^{2+} .

ствуют количественные данные о прочности комплексных соединений ниобия, так как химическое изучение его систем чрезвычайно сложная задача. Поэтому основной метод определения форм нахождения ниобия в природных водах пока экспериментальный. Нами была проведена серия экспериментальных работ, задачей которых являлось выяснение наличия коллоидной формы ниобия, определение знака заряда соединений, в которых происходит миграция ниобия в конкретных природных водах, изучение количества ниобия, связанного с органическим веществом, изучение роли и масштаб участия различных неорганических аддендов в образовании комплексных соединений ниобия.

Выяснение наличия коллоидной формы производилось путем диализа. Ниобий относится к числу элементов-гидролизатов. При гаммовых содержаниях

его гидролиз происходит до pH 7 (при высоких содержаниях ниобия его гидролиз начинается при pH 0,3—0,4). По мнению Д. Н. Пачаджанова [224, 225], гидролиз ниобия в водных растворах, так же как и других элементов-гидролизатов (Ti, Zr, Al и др.), может приводить к образованию полимерных гидрооксомолекул, размером до коллоидных частиц. Вследствие этого, по Д. Н. Пачаджанову [224], в водных растворах ниобия в равновесии может находиться несколько форм: мономерные ионы \rightleftharpoons полимеры \rightleftharpoons коллоиды.

Как правило, pH вод щелочных массивов более 6,5—7, поэтому существует вероятность протекания процесса гидролиза, полимеризации и образования коллоидов гидроокиси ниобия. Нами был произведен диализ вод Ловозерского массива (по методике, приведенной в главе I). Результаты диализа приведены в табл. 23, из которой видно, что процент диализа был равен 100%, т. е. коллоидная форма ниобия в испытуемых водах отсутствовала. Повидимому, это связано главным образом с малыми содержаниями ниобия в природных водах. Малые содержания ниобия определяют отсутствие процесса полимеризации и, следовательно, отсутствие коллоидов. Полимеризация — процесс, требующий относительно значительных концентраций элемента. Понятно, что химик, имеющие дело со значительными концентрациями ниобия (мг/л и более), могут обнаруживать коллоидные формы. В природных водах содержания ниобия гораздо меньше (обычно мкг/л и первые десятки мкг/л), и процесс полимеризации имеет меньшее значение, в связи с чем большая часть ниобия в них находится в ионной форме.

Таблица 23

Результаты диализа вод Ловозерского массива

Формула химического состава вод	Время диализа, сутки	рН			Содержание ниобия, мкг/л			Сумма
		исходный	внутренний	внешний	исходное	внутреннее	внешнее	
$M_{0,1} \frac{HCO_{35}^3 SO_{34}^4 F_{14}}{(Na+K)_{80} Mg_{12}}$	3	7,0	6,9	7,0	5,0	2,5	2,5	5,0
$M_{0,1} \frac{HCO_{50}^3 SO_{30}^4 F_{19}}{(Na+K)_{95}}$	2	7,8	7,7	7,7	5,0	2,5	2,5	4,0
$M_{0,1} \frac{F_{56} CO_{23}^3 HCO_{20}^3}{(Na+K)_{99,5}}$	2	9,5	9,4	9,4	16,0	7,5	7,5	15,0

Определение знака заряда ионов было произведено методом ионного обмена. Многочисленные литературные данные [12, 94] свидетельствуют о том, что в щелочных растворах существование ниобия в виде положительных ионов маловероятно. Поэтому был использован анионит АВ-17, обработанный синтетическим раствором, аналогичным испытуемым водам (но без ниобия). Воды Ловозерского массива, содержащие ниобий от 5 до 16 мкг/л, пропускались через колонку (100 мм бюретки), заполненную анионитом

(навеска 50 г). Результаты экспериментов приводятся в табл. 24. Таким образом, практически весь ниобий в испытуемых водах находился в анионной форме. Этими анионами могут быть соединения с органическими аддендами, а также ниобат-ионы.

Определение количества ниобия, связанного с органическим веществом, производилось методом экстракций органическими растворителями. Н. А. Тютиной [282, 283], А. К. Бабко, В. В. Лукачиной

Таблица 24

Результаты взаимодействия вод с анионитом АВ-17

№ опыта	Формула технического состава вод	рН		Содержание ниобия, мкг/м	
		исходный	конечный	исходное	конечное
1	$M_{0,1} \frac{HCO_{35}^3 SO_{34}^4 F_{14}}{(Na+K)_{80} Mg_{12}}$	6,9	6,5	5	Не обн.
2	$M_{4,2} \frac{F_{56} CO_{23}^3 HCO_{20}^3}{(Na+K)_{99,5}}$	9,5	9,0	16	Не обн.
3	$M_{65,7} \frac{F_{58} (CO^3 + HCO^3)_{40}}{(Na+K)_{99}}$	11,7	11—12	300	10

[14], Л. Г. Власовым, А. В. Лапичкиным [60] и другими была показана возможность образования соединений ниобия с органическим веществом. Сейчас это общеизвестный факт. Все изучавшиеся массивы расположены в гумидной зоне и, следовательно, имеется возможность миграции ниобия в виде соединений с органическим веществом. Объектом экспериментальных исследований являлись воды Ловозерского и Вишневогорского массивов нефелиновых сиенитов. Эксперименты были проведены непосредственно в полевых условиях химиками-аналитиками Н. С. Вороновой, Н. В. Балуховой и В. М. Жариковой. Для установления связи ниобия с определенными органическими веществами в соответствии с методикой, разработанной Е. Л. Быковой [134], производилось экстрагирование органических веществ изобутиловым спиртом и хлороформом с последующим определением ниобия в экстрактах. Изобутиловый спирт экстрагирует из вод часть гумусовых веществ, а хлороформ — смолы, би-

тумы и пр. Предварительные эксперименты по экстракции ниобия из искусственно приготовленных растворов, содержащих ниобат-ионы, а также карбонатные и фторидные комплексы ниобия, показали, что при отсутствии органических веществ ниобий теми же растворителями из вод не извлекается. Следовательно, экстракция ниобия из природных вод указанными растворителями возможна при наличии связи ниобия с органическим веществом.

В водах Ловозерского массива произведено 23 экстракции изобутиловым спиртом и хлороформом. Установлено, что из этих вод ниобий экстрагируется только изобутиловым спиртом*. Количество ниобия, извлекаемого этим растворителем, колебалось от 13 до 100% (от его валового количества). В максимальном числе случаев (60%) количество ниобия, связанного с органическим веществом, составляло 50% и более. Хлороформом ниобий из вод практически не извлекался. Следовательно, в водах Ловозерского массива больше половины ниобия было связано с гумусовым веществом. Результаты экстракций приводятся в табл. 25.

Совершенно неожиданными оказались результаты экстракций ниобия из вод Вишневогорского массива и массивов карбонатитов. Из самых различных генетических и химических типов вод этого массива было проведено 54 экстракции ниобия изобутиловым спиртом и 29 экстракций хлороформом. Из вод массивов карбона-

Таблица 25

Результаты экстракций ниобия из вод Ловозерского массива изобутиловым спиртом

Общее (валовое) количество ниобия, мг/л	Количество проб	Содержание ниобия	
		в экстракте, мг/л	связанного с органическим веществом, %
0—10	5	1—4 (2,6)	13—100 (45)
10—12	7	6—20 (10,4)	30—100 (57)
20—30	5	10—30 (21,8)	40—100 (77)
30—200	6	20—100 (44,0)	44—66 (50)

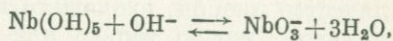
Примечание. Уменьшение количества ниобия, связанного с органическим веществом в интервале 30—200 мг/л, видимо, обусловлено конкурирующей ролью фтора.

* Экстракция производилась при естественных рН вод из расчета орг. : вода = 1 : 10 в течение часа. Экстракт выпаривали и обрабатывали при нагреве H_2SO_4 и HNO_3 для разрушения ниобийорганических соединений. Обработанный остаток растворяли в дистиллированной воде и далее определяли ниобий обычным методом.

титов было проведено 15 экстракций изобутилом и хлороформом. Ни в одном экстракте ниобий не был обнаружен. Это, по-видимому, следствие отсутствия связи ниобия с экстрагируемыми органическими веществами. Видимо, количества ниобия, связанные с органическим веществом, различны в водах разного химического состава. Известно, что вследствие значительной растворимости гуматов натрия гумусовые вещества обладают максимальной подвижностью в щелочных натриевых водах. Наоборот, с увеличением содержаний кальция в водах подвижность и активность гумусовых веществ снижаются вследствие малой растворимости гуматов кальция. Исходя из этого понятны как меньшие содержания органических веществ, так и их меньшая активность по отношению к ниобию в водах Вишневогорского массива и карбонатитов, имеющих высокие содержания кальция. Таким образом, роль органических веществ в водной миграции ниобия уменьшается по мере снижения щелочности вод и увеличения содержаний в них кальция.

Роль неорганических аддендов в образовании комплексных соединений и ниобия изучалась методом выщелачивания. Поскольку с органическим веществом связан не весь ниобий, а только его часть, то некоторое количество ниобия в водах должно находиться в виде неорганических форм. Такими формами могут являться комплексы с неорганическими аддендами (F^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-), а также ниобат-ионы. Ниобий — амфотерный элемент, при $pH > 7$ может происходить растворение его гидроокислов, при этом, по данным А. К. Бабко, В. В. Лукачиной и Б. И. Набиванец [12], в щелочных

растворах происходит диссоциация гидроокиси с образованием ниобат-иона:



т. е. в щелочных водах могут присутствовать ниобат-ионы. В то же время при наличии таких аддендов, как F^- и CO_3^{2-} , возможно образование комплексных соединений типа NbF_n^{5-2n} и $[Nb(CO_3)_n]^{5-2n}$ *.

В настоящее время эти комплексы (особенно карбонатные) мало изучены, неизвестны их константы нестойкости. Поэтому рассчитать количество того или иного комплекса в зависимости от концентраций аддендов пока не представляется возможным. В связи с этим оценка роли неорганических комплексов производилась нами косвенным путем. Были произведены эксперименты по выщелачиванию лопарита и пироклора искусственно приготовленными растворами, содержащими различные количества аддендов F^- и CO_3^{2-} . В соответствии с данными главы I основной экспериментов были следующие положения.

1. В присутствии аддендов, образующих с ниобием устойчивые комплексы, интенсивность его перехода из твердой фазы в воду должна увеличиваться, вследствие образования комплексных соединений. При этом чем ниже константа нестойкости этих соединений, тем интенсивнее должен переходить элемент-комплексобразователь в раствор и тем большее количество его комплексов будет в растворе.

2. Судя по константам нестойкости карбонатных и фторидных комплексов других элементов-гидролизатов,

* Здесь и далее предполагается, что в состав подобных соединений может входить не только Nb^{5+} , но NbO^{3+} .

карбонатные и фторидные комплексы ниобия должны обладать значительной прочностью. Поэтому определить количество ниобия, входящего в эти комплексы, можно только при кислотной обработке сухого остатка. В связи с этим, применяя различные методы определения ниобия (с разрушением комплексов и без разрушения — обычный метод ВИТР), можно по разнице приблизительно оценить количество ниобия, связанного в комплексы.

Была принята следующая методика экспериментов: навески лопарита и пирохлора весом 50 и 100 г загружали в стакан и заливали искусственно приготовленными растворами, содержащими различные количества аддендов. Растворы приготавливали путем растворения в дистиллированной воде солей Na_2CO_3 и NaF . Расчетные содержания анионов-аддендов изменяли от 5—10 мг/л до 1000 мг/л. Весовое отношение $\text{T} : \text{Ж}$ постоянно равнялось 1 : 5. Перемешивание производили механической мешалкой со скоростью 500 об/мин. Время перемешивания 3 ч. После перемешивания раствор фильтровали и центрифугировали. Результаты выщелачивания лопарита и пирохлора карбонатными и фторидными растворами приводятся в табл. 26 и на рис. 18.

Из данных, представленных в таблице и на рис. 18, следует.

1. С ростом содержаний F^- и CO_3^{2-} интенсивность выщелачивания ниобия из лопарита и пирохлора значительно возрастает. Следует отметить, что в данном случае увеличение интенсивности выщелачивания ниобия из минералов нельзя объяснить увеличением щелочности растворов, так как фторидно-нагривые растворы имеют околонейтральную реакцию. В связи с этим причина интен-

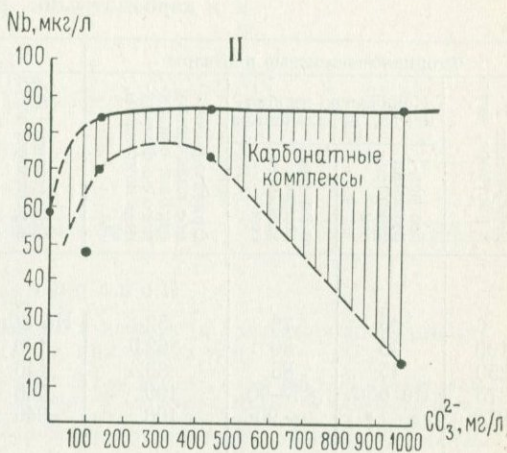
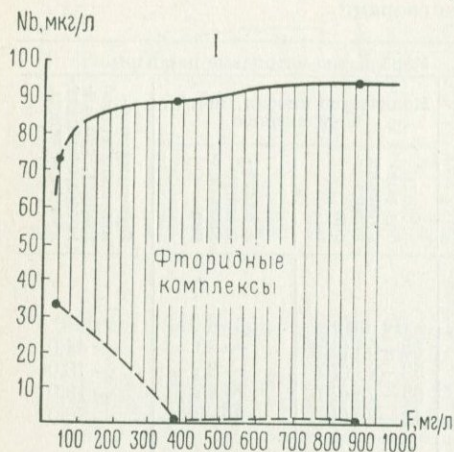
сификации перехода ниобия из минералов в воду может быть связана с комплексобразованием.

2. С ростом содержаний F^- и CO_3^{2-} количество ниобия, связанного в комплексы, возрастает, но в карбонатных растворах даже при значительных содержаниях карбоната остается часть ниобия, не связанного в прочные комплексы. Неясно, какая форма преобладает в оставшейся части, определенной без кислотного разрушения комплексов. По-видимому, это ниобат-ионы и слабоустойчивые комплексы. Тем не менее по результатам экспериментов можно сделать вывод, что при высоких содержаниях F^- и CO_3^{2-} часть ниобия в водах должна находиться в виде фторидных и карбонатных комплексов.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что в водах щелочных массивов миграция ниобия осуществляется в разных формах, главными из которых являются ниобийорганические соединения, фторидные и карбонатные комплексы, ниобат-ионы. Соотношение между этими формами зависит от состава и количества неорганических аддендов и органических веществ подземных вод. В водах Ловозерского массива агпаитовых нефелиновых сиенитов, обогащенных органическим веществом и неорганическими аддендами, формы миграции ниобия по их значимости и количеству связываемого ниобия располагаются в следующий ряд: ниобий, связанный с органическим веществом $>$ фторидные комплексы, карбонатные комплексы $>$ ниобат-ионы.

В водах Вишневогорского массива миаскитовых нефелиновых сиенитов и в водах карбонатитовых массивов соотношение между формами миграции ниобия уже иное. Вследствие крайне незначительных содержаний

а



б

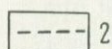
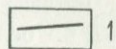
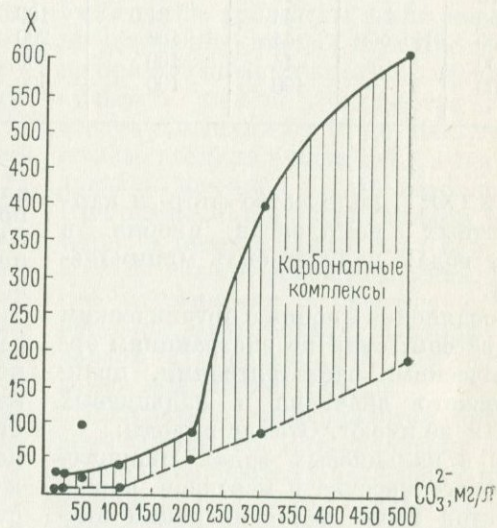
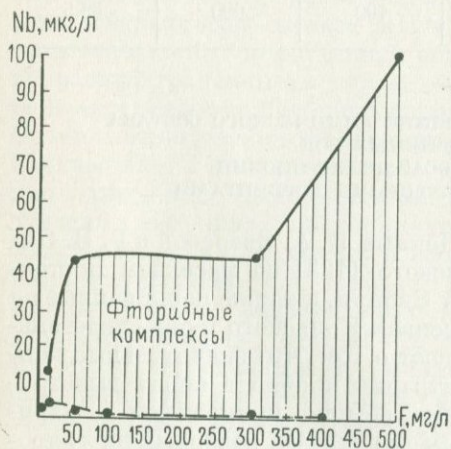


Рис. 18.

Формы нахождения ниобия во фторидно-натриевых (I) и карбонатно-натриевых (II) растворах по результатам выщелачивания: а — лопарита и б — пироксфора.

1 — с кислотным разрушением комплексов; 2 — без разрушения комплексов.

**Результаты выщелачивания лопарита и пироклора фторидными
и карбонатными растворами**

Фторидно-натриевые растворы				Карбонатно-натриевые растворы			
Содержание F в растворе, мг/л	Количество ниобия, мгк/л, определенное		Ориентировоч- ное количество ниобия, связан- ного во фторид- ные комплексы, %	Содержание CO ₂ в растворе, мг/л	Количество ниобия, мгк/л, определенное		Ориентировоч- ное количество ниобия, связан- ного в карбонат- ные комплексы, %
	без раз- рушения комплек- сов	с разру- шением комплек- сов			без раз- рушения комплек- сов	с разру- шением комплек- сов	
Л о п а р и т							
6	35	73	52	Не обн.	Не опр.	53—60	—
100	30	80	62,5	100	35—55 (45)	~ 80	~ 44,0
250	15	85	82,4	146	52—88 (70)	~ 85	~ 18,0
375	Не обн.	85—90	100	446	65—75 (70)	~ 85	~ 18,0
875	» »	~ 90	100	946	13—23 (18)	~ 85—90	~ 80,0
П и р о к л о р							
10	4	12	66,6	10	4	20	80
50	4	44	91,0	100	4	40	90
100	Не обн.	44	100	200	52	80	35
300	» »	44	100	300	89	400	78
500	» »	100	100	500	190	600	68,5

F⁻ и CO₃²⁻, количество фтор- и карбонатных комплексов ниобия в этих водах должно быть минимальным.

Соединения ниобия с органическим веществом, судя по экстракциям органическими растворителями, практического значения в кальциевых водах не имеют. Отсюда выводы:

а) в кальциевых водах Вишневогорского массива и массивов карбонатитов среди форм миграции ниобия должны преобладать более простые формы — вероятно, гидроокисные соединения и ниобат-ионы;

б) формы миграции элементов в природных водах изменяются в связи с изменением химического состава этих вод и так же, как этот химический состав, подвержены зональности.

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
ПОДЗЕМНЫХ ВОД
НА ОСАЖДЕНИЕ НИОБИЯ
ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ**

Данные Е. А. Зверевой и Г. В. Писемского [123] по массивам Восточной Сибири, а также наши данные по массивам Кольского п-ова свидетельствуют о том, что значительные концентрации ниобия в корках выветривания обычно приурочены к окристым продуктам, содержащим гидроокислы железа. В настоящее время сведений об осаждении ниобия природными сорбентами в литературе очень мало, при этом, насколько нам известно, совершенно отсутствуют сведения об осаждении природных форм миграции ниобия.

Для изучения осаждаемости природных форм ниобия из вод нами

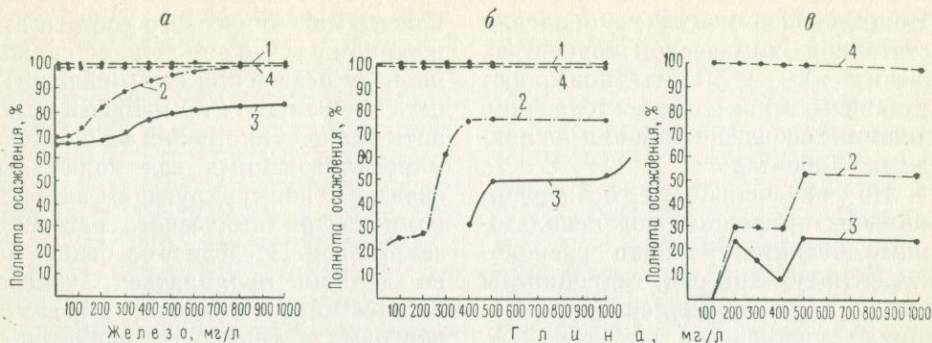


Рис. 19.

Полнота осаждения ниобия гидроокислами железа (а), монтмориллонитом (б) и каолинитом (в) из природных вод.

1 — воды карбонатитов (рН 7,5, Nb 15 мкг/л, $F^- < 1$ мг/л, CO_3^{2-} — не обн.); 2 — воды агпайтовых нефелиновых сиенитов (рН 9,8, Nb 40 мкг/л, F^- 875 мг/л, $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ 700 мг/л); 3 — воды агпайтовых нефелиновых сиенитов (рН 11,8, Nb 400 мкг/л, F^- 10 г/л, $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ 2,5 г/л); 4 — искусственно приготовленные растворы сульфата ниобия (Nb 100 мкг/л).

были проведены простейшие эксперименты по его осаждению из вод рядом природных сорбентов. В качестве таких сорбентов были использованы гидроокислы железа и глины (монтмориллонит и каолинит), обычно распространенные в корах выветривания массивов щелочных пород*. Объемы осадителей были ограничены количествами, характерными для природных вод. Была принята следующая методика экспериментов: осаждение вели однократно в статических условиях (в стаканах емкостью 1 л) из ниобиевых растворов (содержания ниобия от 10—15 до 400 мкг/л) вод агпайтовых нефелиновых сиенитов и карбонатитов, различающихся по химическому составу (рН, а также концентрации F^- и CO_3^{2-} ионов указаны на рис. 19).

* Был использован аскангельский монтмориллонит (Na—Ca с емкостью ~110 мг/экв на 100 г) и просянский каолинит (Ca—Mg с емкостью 5—5,5 мг/экв на 100 г). Эти глины и данные о них были любезно нам предоставлены Л. И. Кульчицким.

Для сравнения с природными водами были также проведены эксперименты по осаждению ниобия из искусственно приготовленных кислых растворов сульфата ниобия. Количества сорбентов изменяли от 10 до 1000 мг/л, железо вводили в виде $FeCl_3$ с последующей доводкой рН до исходного. При осаждении ниобия глинами растворы в течение одного часа перемешивали механической мешалкой. После отстаивания в течение суток растворы фильтровали, центрифугировали и определяли в них оставшееся количество ниобия.

Результаты экспериментов приведены на рис. 19. Для сравнения способности сорбентов к осаждению ниобия мы представили результаты экспериментов несколько необычно — на графиках показана связь между полнотой осаждения ниобия и количеством сорбентов. Это удобно для железа, так как его количество в водах колеблется в значительных пределах. Соответственно и результаты осаждения ниобия на глинах выражены аналогичным образом.

Наши эксперименты не обладали достаточной химической точностью. Поэтому их результаты позволяют установить только общие тенденции в динамике осаждения ниобия на природных сорбентах.

1. По интенсивности осаждения ниобия из природных вод использованные осадители можно расположить в следующий ряд: гидроокислы железа > монтмориллонит > каолинит.

2. Полнота осаждения ниобия закономерно уменьшается с возрастанием щелочности, минерализации вод и содержаний в них фтора, карбонатов и натрия. Из околонеutralных гидрокарбонатных кальциевых вод карбонатитов и искусственно приготовленных растворов ниобия, лишенных фтор- и карбонат-ионов, полное осаждение было достигнуто минимальным количеством сорбентов (10—100 мг/л). Наоборот, из щелочных вод, обогащенных фтор- и карбонат-ионами, при однократном осаждении ниобий полностью не был осажден даже максимальным количеством сорбентов (до 1000 мг/л).

Уменьшение полноты осаждения ниобия из природных вод при увеличении их щелочности, минерализации и возрастании концентраций фтор- и карбонат-ионов может быть связано с разными причинами.

В первую очередь это, видимо, разные формы нахождения ниобия в водах. В предыдущем разделе было показано, что формы нахождения ниобия различны в водах разного химического состава. При увеличении концентраций фтора, карбонат-ионов и органических веществ увеличивается количество закомплексованного ниобия. Поскольку комплексообразование способствует увеличению растворимости соединений ниобия (с компонентом сорбента и с ком-

понентами химического состава вод), в данном случае оно должно снижать полноту осаждения его (правило Панета — Фаянса) *. Уменьшение полноты осаждения ниобия из щелочных минерализованных вод может быть связано с конкурирующим влиянием компонентов химического состава подземных вод. Последнее особенно сильно должно проявляться, конечно, в более минерализованных водах агпаитовых нефелиновых сиенитов. И, наконец, существенное значение имеет снижение способности глин к осаждению анионов в щелочных средах.

Установление фактов различной полноты осаждения ниобия из вод разного химического состава (независимо от объяснения этих фактов) имеет важное значение для решения вопросов формирования водных ореолов массивов щелочных пород и формирования в их пределах обогащенных ниобием кор выветривания. Исходя из особенностей гидрогеохимических сред разных типов щелочных пород, по интенсивности осаждения ниобия в корах выветривания комплексы щелочных пород и связанных с ними образований располагаются в следующий ряд: карбонатиты > щелочной комплекс пород миаскитового типа > агпаитовые нефелиновые сиениты.

Из результатов экспериментов также понятны причины разной миграционной способности ниобия в водах различных типов щелочных пород.

* Влияние комплексообразования на сорбционное осаждение элементов-комплексообразователей труднорастворимыми осадками в настоящее время недостаточно изучено. Известно эмпирическое правило. Полнота сорбции элемента зависит от степени координационной насыщенности комплексного иона, образуемого этим элементом. Чем более координационно насыщен комплексный ион, тем меньше (при прочих равных условиях) его способность увлекаться осадком [235].

Увеличение миграционной способности ниобия в водах агпайтовых нефелиновых сиенитов связано, с одной стороны, со значительной концентрацией в этих водах неорганических аддендов (F^- , CO_3^{2-}) и органических веществ, которые путем комплексообразования ниобия способствуют его переходу из пород в воду. С другой стороны, — это следствие меньшей интенсивности осаждения ниобия гипергенными новообразованиями из щелочных обогащенных аддендами вод. Наоборот, обогащенные кальцием воды карбонатов являются средами, наиболее благоприятными для водной миграции ниобия. Вследствие незначительных концентраций F^- , CO_3^{2-} (и, видимо, органических веществ) комплексообразование ниобия в них ограничено. Это определяет меньшую интенсивность перехода ниобия из пород в подземные воды и его низкую миграционную способность в них. Последнее особенно связано с соосаждением ниобия гидроокислами железа, а также глинистыми образованиями.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ О ГЕОХИМИИ НИОБИЯ В ВОДАХ НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Будучи типичным элементом-гидролизатом, ниобий в подземных водах проявляет склонность к образованию гидроокисных соединений. Поэтому в случае отсутствия достаточных для комплексообразования концентраций аддендов основным состоянием ниобия в околонейтральных подземных водах являются гидроокисные соединения ($Nb(OH)_n^{5-n}$ или $NbO(OH)_n^{3-n}$), склонные к образованию полимерных форм. В щелочных средах эти соединения способны преобразовываться в ниобат-ионы (типа NbO_3^-). При увеличении концен-

траций аддендов в водах вытесняются ионы OH^- из координационной сферы ниобия ионами аддендов (F^- , CO_3^{2-} и др.). При этом разрушаются полимерные формы. Таким образом, комплексные соединения ниобия представляют собой системы типа $Nb^{5+}-OH^--A^{n-}$ [14]. Поскольку наиболее высокие концентрации необходимых для комплексообразования ниобия аддендов (F^- , CO_3^{2-} , органические вещества гумусового характера) свойственны щелочным водам и количества их увеличиваются с ростом щелочности вод, то соответственно возрастают и содержания ниобия в водах. Поэтому максимальные содержания ниобия характерны для наиболее щелочных фтороносных вод.

Минимальные содержания ниобия характерны для кислых вод. Это связано с разными причинами. До pH осаждения гидроокиси железа (pH 3—4) выпадение ниобия из вод связано главным образом с гидролитическими процессами. Это известно из работ по химии и технологии ниобия [226], а также подтверждено нашими экспериментами по выщелачиванию минералов ниобия кислыми (pH < 3) водами. При pH > 3—4 (до 8) в случае отсутствия достаточных концентраций аддендов (а в таких водах их всегда недостаточно) основным процессом осаждения ниобия из вод является его сорбционное осаждение гидроокислами железа, а также глинами. Поэтому областью преобладающей водной миграции ниобия являются щелочные среды. Комплексообразование ниобия в этих условиях предохраняет его от осаждения гипергенными новообразованиями, при этом склонность ниобия к осаждению этими новообразованиями уменьшается с ростом концентраций аддендов в водах. Отсюда

понятно, что все процессы, результатом которых является снижение концентрации аддендов, приводят к осаждению ниобия из вод. К таким процессам прежде всего относятся:

1) возрастание содержаний кальция, связывающего F^- , CO_3^{2-} -ионы, а также органические вещества в плохорастворимые соединения;

2) снижение рН вод — при этом происходит разрушение CO_3^{2-} -иона, вследствие сдвига карбонатного равновесия в сторону HCO_3^- и CO_2 .

Указанные процессы с максимальной интенсивностью протекают в пределах массивов карбонатитов и массивов нефелиновых сиенитов, воды которых обогащены кальцием (миаскитовый тип). Поэтому подвижность ниобия в водах этих массивов минимальна, что находит отражение в обогащении им кор выветривания этих массивов.

ТИТАН

В настоящее время преобладает мнение о крайне низкой миграционной способности титана в природных водах. Это подтверждается многими особенностями геохимии титана в зоне гипергенеза: относительной устойчивостью его минералов, обогащением остаточных гипергенных минералов титаном, накоплением его в глинах кор выветривания и т. д. При этом предполагается, что поскольку титан — типичный элемент-гидролизат (ионный потенциал 6,25, рН гидролиза < 2 , $PR_{Ti(OH)_2} < 10^{-29}$ *, его миграция может осуществляться только в кислых водах. Действительно, кислые (особенно вулканические) воды могут быть чрезвычайно обога-

щены титаном [125, 126, 127]. Относительно других химических типов вод — околонефтральных и особенно щелочных — предполагается, что в таких водах содержания титана вследствие его гидролиза должны быть ничтожны. Поэтому до недавнего времени данные о титане в этих водах были немногочисленны.

Значительные материалы по распространению титана в природных водах собраны в последнее время П. А. Удодовым с сотрудниками. Некоторая часть этих материалов опубликована в работе П. А. Удодова, И. П. Онуфриенок и Ю. С. Парилова [286]. Этими авторами было показано, что несмотря на широкое распространение (83,8% встречаемости из 3346 проб), титан является весьма слабым мигрантом в водах. Некоторые данные о распространении титана в отдельных типах природных вод имеются в работах А. П. Виноградова [56], М. Н. Яковлевой (1958 г.), Н. А. Сапрыкиной (1963 г.) и др. Но, к сожалению, в большинстве работ, где приводятся сведения о титане в природных водах, его распространение рассматривается практически вне связи с их общим химическим составом. Это в сущности долгое время затрудняло решение вопросов геохимии титана в водах, хотя знание этой геохимии могло бы способствовать не только разработке гидрогеохимического метода поисков, но и решению ряда дискуссионных вопросов гипергенного рудообразования и, в частности, решению вопросов бокситообразования. Дело в том что в дискуссиях обычно не учитывается, что титан не только элемент-гидролизат, но и элемент-комплексобразователь, и его водная миграция не может быть ограничена только кислыми средами. Как было сказано ранее, комплексо-

* По данным разных авторов $PR_{Ti(OH)_2}$ колеблется от 10^{-29} до $6,3 \cdot 10^{-49}$ [179, 449].

Таблица 27

Содержания титана в первичных и вторичных его минералах [68]

Первичные гипогенные минералы	TiO ₂ , %	Гипергенные минералы	TiO ₂ , %
Лопарит	38,5—41,5	Рутил, брукит, анатаз . . .	86,9—95
Пиррохлор	8,4	Рутил, брукит, анатаз . . .	87—95
Перовскит	52—56	Мурманит	22,9—31,4
Ломоносовит	19,7—24,4	Герасимовскит, ниобо-анатаз	23,4—24,4
Эпистолит	14,6	Рутил, брукит, анатаз, ниобо-анатаз	87—95
Минералы группы лабунцовита и ненадквечита . . .	12		

образование может резко сдвигать рН гидролиза элементов-комплексобразователей в щелочную сторону*.

В данном разделе мы хотели бы расширить представления о геохимии титана в подземных водах, полагая, что это будет иметь значение для дальнейшей разработки гидрогеохимического метода поисков и для решения ряда вопросов бокситообразования. Основным материалом для написания раздела послужили результаты изучения геохимии титана в грунтовых водах массивов щелочных пород Кольского п-ова и Урала (Ловозерский, Хибинский, Вишневогорский, Африканда, Ковдор, Вуори Ярви и др.), которые, как известно, обогащены титаном.

Гипергенные изменения этих минералов изучены достаточно полно. В зоне гипергенеза они преобразуются в более устойчивые минералы по следующей типовой схеме: ильмено-

* Сомнение в правомочности широко распространенного мнения о том, что титан не может мигрировать в околонейтральных водах, ранее неоднократно высказывалось В. А. Калюжным [139] и др. На основании изучения гипергенных изменений титановых минералов он подчеркивал возможность миграции титана в этих водах в виде комплексных соединений.

рутил, ильменит, лопарит → лейкоксен → анатаз, брукит → рутил.

В табл. 27 показаны содержания титана в первичных и вторичных минералах титана. Относительное обогащение гипергенных минералов титаном привело многих исследователей к мысли о малой подвижности титана в зоне гипергенеза. Сейчас это общепризнанное суждение. Оно подтверждается целым рядом работ, посвященных корам выветривания массивов щелочных пород.

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИТАНА В ВОДАХ

В настоящее время общепринята количественная колориметрическая методика определения титана, основанная на взаимодействии четырехвалентного титана в слабкокислой среде (рН 2—3) с динатриевой солью хромотроповой кислоты [196]. Судя по работам, посвященным химии титана [292, 353], его комплексные соединения с некоторыми природными аддендами (F⁻ и др.) должны обладать значительной устойчивостью (константы нестойкости комплексных соединений $n \cdot 10^{-6}$), поэтому в обычную методику определения титана нами были введены опе-

Результаты параллельного определения титана в водах с кислотным разрушением комплексов и без их разрушения

Массивы щелочных пород	Общее количество проб	Количество проб, в которых обнаружен титан ($\frac{\text{количество}}{\%}$)		Количество титана, определенное	
		без кислотного разрушения	с кислотным разрушением	без кислотного разрушения	с кислотным разрушением
Ловозерский	6	$\frac{6}{100}$	$\frac{6}{100}$	6—10	260—400
Вишневогорский	5	$\frac{5}{40}$	$\frac{5}{100}$	Не обн. — 2	71—100
Африканда	32	$\frac{9}{28}$	$\frac{32}{100}$	Не обн. — 6	Не обн. — 400

рации по кислотному разрушению комплексов (см. главу I). Введение этих операций оказалось оправданным. Количества титана, определенные после кислотного разрушения комплексов, обычно оказывались в несколько раз большими, чем в случае определения без их разрушения (табл. 28).

Кислотная обработка сухих остатков внесла некоторые осложнения в определение титана. В связи со значительным кларком титана попадание механической взвеси в сухой остаток сильно искажало результаты анализов и лишало их воспроизводимости (по экспериментам И. В. Батуринской при наличии взвеси ошибка могла достигать 2000%), поэтому относительная воспроизводимость в определениях титана была нами достигнута только после освобождения от механической взвеси путем фильтрования всех проб (фильтр «синяя лента»). Что же касается влияния коллоидной фракции титана на его определение с кислотной обработкой сухого остатка, то при обычных для

подземных вод содержаниях титана ($n - n \cdot 100$ мкг/л) она не должна иметь существенного значения, так как переход мономерных форм гидроксида титана в полимерные происходит при гораздо больших содержаниях титана (порядок $n - n \cdot 10$ мг/л).

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ДИАПАЗОНЫ МИГРАЦИИ ТИТАНА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Пользуясь указанным аналитическим методом, мы обнаружили, что титан постоянно присутствует в грунтовых водах массивов щелочных пород (табл. 29). При этом в водах некоторых типов массивов (особенно агпайтовых) его содержания могут быть весьма значительными (до 2 мг/л). Распределение титана в водах некоторых массивов щелочных пород можно видеть на рис. 20.

Сопоставление наших данных по распространению титана в околонефтяных и щелочных водах с литературными данными показало, что для титана характерно закономерное изменение его содержаний в водах

Содержания титана (мкг/л) в грунтовых водах массивов щелочных пород

Массивы	Типы вод			
	поверхностные и аллювиальные	грунтово-трещинные	трещинно-жилвные	глубоких горных выработок
Ловозерский	Не обн. — 40 (10)	1—40 (5,8)	6—50 (20,9)	25—2000 (1270)
Вишневогорский (миаскиты, фениты) . .	8—280 (92)	10—700 (112)	7—70 (27)	—
Турый мыс (ультраосновные щелочные породы)	2—80 (10,6)	3—14 (7,5)	—	—
Африканда (ультраосновные щелочные породы)	Не обн. — 120 (18,6)	Не обн. — 400 (56)	—	—
Ковдор (карбонаты)	Не обн. — 180 (38)	2—240 (78)	—	—
Вуори-Ярви (карбонаты)	Не обн. — 19 (4,7)	2—252 (73)	2—10 (5,3)	—

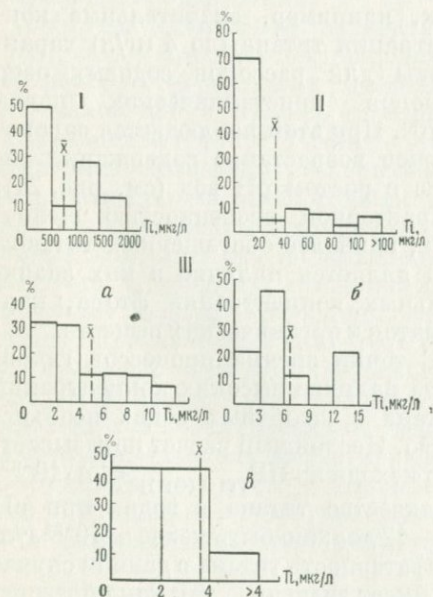


Рис. 20.

Гистограммы распределения титана в подземных водах массивов щелочных пород.

I — апатитовые нефелиновые сиениты — рудничные воды ($n = 22$); II — миаскитовые нефелиновые сиениты ($n = 70$); III — карбонатиты и ультраосновные породы: а — Вуори Ярви ($n = 29$); б — Ковдор ($n = 20$); в — Турый мыс ($n = 18$).

с изменением гидрогеохимических условий. Последние в суммарном виде могут быть выражены через pH. В табл. 30 и на рис. 21 показано изменение содержания титана в водах с разными значениями pH.

Из этих иллюстраций видно, что существуют два типа гидрогеохимических сред (или диапазонов), в которых наблюдается усиление миграционной способности и увеличение

Таблица 30

Содержание титана (мкг/л) в подземных водах (по результатам 238 анализов)

Значения pH	Содержание титана *	Коэффициент водной миграции
0,2	5000—23 000	0,0 n
2,1—4,0	280—2000	
4,1—6,0	Не обн. — 240 (44)	< 0,01
6,1—8,0	Не обн. — 400 (34)	
8,1—10,0	2—500 (82)	$\geq 0,05$
10,1—12,0	900—2000 (1350)	

* В скобках даны средние значения.

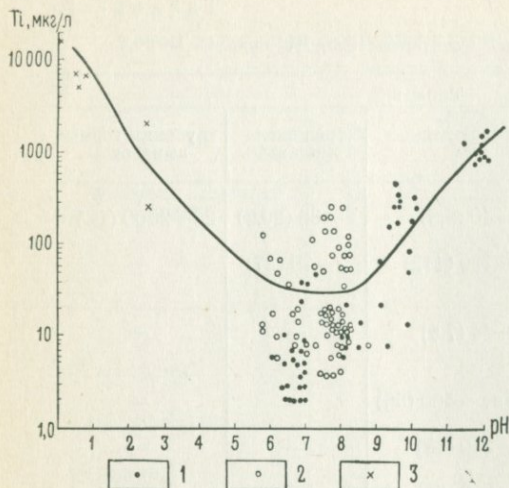


Рис. 21.

Связь содержания титана с pH подземных вод (по И. В. Батуриной).

1 — воды агпайтовых нефелиновых сиенитов; 2 — воды мшаситовых нефелиновых сиенитов; 3 — кислые воды (по данным Зеленова, Борисенкова и др.).

концентраций титана в водах: кислые и щелочные.

Распространение титана в кислых водах охарактеризовано во многих работах, касающихся геохимии резкокислых термальных вод вулканических областей [35, 125—127]. Судя по указанным работам, количество титана в кислых водах возрастает до 5—23 мг/л и более. Заметим, что высокие концентрации титана не ограничены кислыми водами только вулканических областей. Обогащение титаном кислых вод носит более общий характер. Например, значительные концентрации титана характерны для кислых вод сульфидных месторождений. Так, в кислых (pH 2) сульфатных водах Кедабекского колчеданного месторождения количество титана достигает 2 мг/л (воды для анализа предоставлены нам А. М. Эленбогеном).

Причины увеличения подвижности титана в кислых водах понятны (миграция в виде Ti^{4+} или TiO_2^{2+} , образующих хорошо растворимые соединения с сульфат-ионом*), поэтому мы на них детально не останавливаемся. Отметим лишь, что коэффициент водной миграции титана в кислых водах (вычисленный по А. И. Перельману) достигает 0,04 и более.

Неожиданно высокие концентрации титана были обнаружены нами в щелочных водах. Так, в резкощелочных (pH 11—12) рудничных водах глубоких горизонтов Ловозерского массива содержания титана достигают 2 мг/л (см. табл. 12). Наличие высоких концентраций титана в щелочных водах не ограничено только массивами щелочных пород. Так, например, значительные концентрации титана (до 4 мг/л) характерны для рассолов содовых озер районов кристаллических пород [170]. При этом наблюдается закономерное возрастание содержания титана с ростом pH вод (см. рис. 21). Характерной особенностью щелочных, наиболее обогащенных титаном вод является наличие в них значительных концентраций фтора, карбонатов и органических веществ.

С точки зрения процессов гидролиза наличие высоких концентраций титана в щелочных водах необъяснимо. Несложный расчет показывает, что исходя из $PP_{(TiO(OH)_2)} < n \cdot 10^{-29}$, количество титана в водах при pH 11—12 должно быть менее $n \cdot 10^{-22}$ г/л. Амфотерность титана в данном случае не имеет значения, так как образова-

* Помимо указанных форм титана в кислых водах, содержащих высокие концентрации H_2SO_4 (0,1—8 моль/л), возможно образование комплексных соединений титана $TiOSO_4$ с константой нестойкости $5,9 \cdot 10^{-3}$ и $[TiO(SO_4)_2]^{2-}$ с константой $1,3 \cdot 10^{-2}$ [15].

Таблица 31

Результаты экстракций титана изобутиловым спиртом и хлороформом из вод массивов щелочных пород

Интервалы содержания Тi, мкг/л	Среднее содержание Тi в интервале, мкг/л	Среднее содержание F, мг/л	Среднее количество титана, экстрагируемого изобутиловым спиртом		Количество экстракций изобутиловым спиртом	Среднее количество титана, экстрагируемого хлороформом		Количество экстракций хлороформом
			мкг/л	% от вала		мкг/л	% от вала	
0—10	4,7	0,1	1,33	32	21	1,45	27,8	17
10—100	26,2	52,5	2,42	9,5	11	0,83	3,0	5
100—1000	407	4112	50,2	14	9	14,8	5,04	6
≥ 1000	1225	12 688	11,2	0,96	6	0	0	5

ние титанатов в термодинамических условиях природных вод практически невозможно. Поэтому единственное объяснение концентрирования титана в щелочных водах — в комплексообразовании.

Судя по химической литературе [353], среди компонентов природных вод наиболее вероятными аддендами для титана могут служить органические вещества и фтор. В связи с этим нами были проведены эксперименты по выяснению масштабов связи титана с органическим веществом подземных вод, а также по выяснению роли его фторидных комплексов в щелочных водах. Изучение связи титана с органическим веществом было проведено методом экстракций. Для установления связи титана с определенными органическими веществами эти вещества экстрагировали изобутиловым спиртом и хлороформом*. Предварительные эксперименты по экстракции титана указанными

* Экстрагировали при естественных рН вод из расчета орг.: вода 1:10 в течение часа. Экстракт выпаривали и обрабатывали серной и азотной кислотой (при нагреве) для разрушения органических соединений. Обработанный остаток растворяли в дистиллированной воде и далее определяли в нем титан.

растворителями из искусственно приготовленных растворов, содержащих четырехвалентный титан (или титанил), а также его фторидные комплексы, показали, что экстракция неорганического титана указанными органическими растворителями не превышает 20%. Следовательно, экстракция титана в количествах более 20% от его вала могла быть расценена в пользу наличия связи титана с экстрагируемыми органическими веществами. Здесь надо специально отметить, что при экстракции указанными органическими растворителями, видимо, экстрагируются не все органические вещества, присутствующие в подземных водах, поэтому результаты экстракций могут расцениваться в виде некоторого общего показателя тесноты связи титана с органическим веществом подземных вод. Результаты экстракций приведены в табл. 31. Значимость титаноорганических соединений среди его форм миграции различна в разных интервалах содержания титана (см. табл. 31). Они имеют значение преимущественно при малых содержаниях титана (в интервале до 100 мкг/л). При более высоких содержаниях более вероятна связь титана в его комплексных

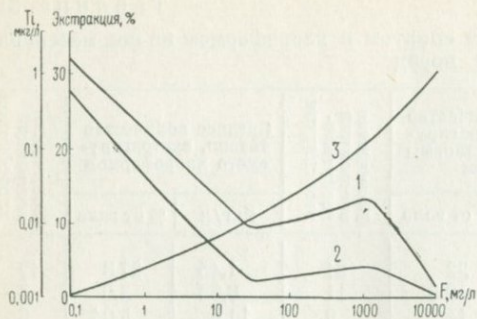


Рис. 22.

Результаты экстракций титана из вод изобутиловым спиртом (1) и хлороформом (2) в зависимости от содержания титана (3) и фтора в водах Ловозерского массива (по экспериментам И. В. Батуриной).

соединениях с неорганическими аддендами и в частности с фтором. Косвенными показателями этой связи являются уменьшение количества титана, связанного с органическими веществами при увеличении концентраций фтора в водах (см. табл. 31), а также постоянно наблюдаемое возрастание содержания титана в водах при увеличении их фтороносности (рис. 22). Видимо, комплексные соединения титана с фтором (и др. неорганическими аддендами) более устойчивы, чем комплексы с органическим веществом.

В настоящее время неизвестны константы нестойкости большинства фторкомплексов, а тем более карбонатных комплексов титана, поэтому роль этих комплексов была оценена косвенным путем — методом выщелачивания титансодержащих минералов (пироксид, лопарит) искусственно приготовленными растворами, содержащими различные количества фтора и карбонат-иона*. Основой

* Была принята следующая методика эксперимента: навески минерала весом 50 г загрузили в стакан и заливали растворами NaF и Na₂CO₃, содержащими

экспериментов, как и в случае с ниобием, были следующие положения.

1. Если титан образует устойчивые комплексные соединения с фтором и CO₃²⁻, то в присутствии фтора и карбонат-ионов интенсивность его перехода в воду должна увеличиваться вследствие образования этих комплексов.

2. Применяя различные методы определения титана в растворах с разрушением комплексов и без их разрушения, можно по разности ориентировочно определить количества титана, связанного в комплексы.

Результаты экспериментов, которые были проведены И. В. Батуриной, приведены на рис. 23. Из рисунка видно, что с ростом содержания F⁻ и CO₃²⁻ интенсивность выщелачивания титана из минералов возрастает. Особенно интенсивное разложение минералов происходит в случае выщелачивания их фторидными растворами. При этом характерно, что при содержаниях фтора более 5—10 мг/л весь титан в растворе находится в виде фторкомплексов. Интенсивность перехода титана в карбонатные растворы гораздо меньшая; при этом в растворе даже при максимальных содержаниях титана остается значительная часть титана, не связанная в прочные комплексы. Мы объясняем это меньшей (по сравнению с фторидными) устойчивостью карбонатных комплексов титана, поэтому среди неорганических аддендов решающее значение в миграции титана в подземных водах имеют

различные количества фтора и карбонатов (от 10 до 1000 мг/л). Весовое отношение T : Ж постоянно равнялось 1 : 5; перемешивали механической мешалкой со скоростью 500 об/мин. Время перемешивания 3 ч. После перемешивания растворы фильтровали и центрифугировали.

фторидные ионы. Полученные результаты, конечно, можно только осторожно переносить на природные (особенно щелочные) воды, так как вследствие их многокомпонентности (и особенно вследствие значительных концентраций OH^- -ионов) образование монокомплексов в них маловероятно. В щелочных природных водах вероятнее существование смешанных комплексов типа $\text{Ti}(\text{F}, \text{OH})_n^{4-n}$ или $\text{TiO}(\text{F}, \text{OH})_n^{2-n}$. Но это не меняет существа результатов экспериментов, показавших большую роль неорганических комплексов среди форм нахождения титана в щелочных водах. Комплексообразование с неорганическими аддендами предохраняет титан от гидролиза в щелочных водах и способствует его водной миграции. Поэтому коэффициент водной миграции титана в щелочных водах относительно высок — до 0,05 и более.

И, наконец, нам осталось разобрать особенности геохимии титана в водах с околонеутральными средами. Содержания титана в них резко снижаются и обычно не превышают 100—300 мкг/л. Соответственно снижается и коэффициент водной миграции титана ($\leq 0,01$). Это понятно. В околонеутральных водах нет высоких концентраций фтора (и других неорганических аддендов), комплексообразование в этих водах не имеет существенного значения, поэтому их агрессивность по отношению к титансодержащим минералам низка, а условия для водной миграции гораздо менее благоприятны, чем в щелочных водах. Наличие в этих водах органических веществ не меняет положения, так как, судя по аналогичным экстракциям изобутиловым спиртом и хлороформом, соединения титана с органическим веществом в околонеутральных водах по-прежнему не имеют

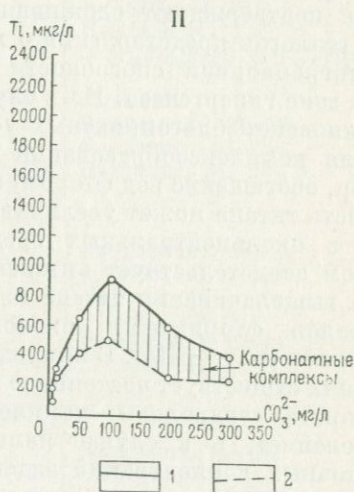
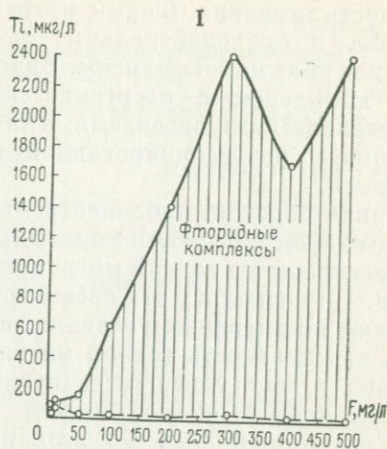


Рис. 23.

Формы нахождения титана во фторидно-натриевых (I) и карбонатно-натриевых (II) растворах (эксперименты И. В. Батуриной по выщелачиванию лопарита).

Определения титана: 1 — с кислотным разрушением комплексов; 2 — без разрушения комплексов.

решающего значения. Поэтому, несмотря на широкое распространение органических веществ в околонеутральных водах и значительные средние содержания титана в породах, концентрации титана в этих водах ограничены, а его миграционная спо-

способность невелика. Формы миграции титана в околонейтральных водах для нас пока не совсем ясны. Видимо, это комплексы с неорганическими и органическими аддендами, а также мономеры недиссоциированной гидроксиды.

Таким образом, околонейтральные среды характеризуются минимальной интенсивностью водной миграции титана. Но поскольку эти среды преобладают в природных условиях, в целом интенсивность водной миграции титана в зоне гипергенеза незначительна (обычный коэффициент водной миграции $0,00n$). И в этом наши данные подтверждают сложившиеся среди геологов представления о низкой миграционной способности титана в зоне гипергенеза. Но в случае возникновения благоприятных условий для комплексообразования (например, обогащение вод фтором) подвижность титана может увеличиваться и в околонейтральных средах. Об этом свидетельствует интенсификация выщелачивания титана из его минералов фторидными околонейтральными растворами. В природных условиях существует постоянное противоборство «гидролиз — комплексообразование», и в случае наличия достаточных концентраций аддендов равновесие сдвигается в правую сторону.

В заключение сообщим о значениях Ti/Al отношения в околонейтральных и щелочных водах. Известно, что этот титановый модуль имеет значение для познания генезиса бокситов. Статистический анализ нашего материала показал, что независимо от химических типов вод в подавляющем большинстве случаев Ti/Al отношение в водах колеблется в пределах $0,001—0,005$, т. е. оно на целый порядок меньше аналогичного отношения в породах. Это свидетель-

ство постоянно меньшей, чем у алюминия, миграционной способности титана в околонейтральных и щелочных водах.

Подытоживая изложенное в настоящем разделе, мы должны сделать следующие выводы о гидрогеохимии титана.

1. В природных условиях зоны гипергенеза существуют два типа гидрогеохимических сред, в которых происходит усиление водной миграции титана — кислые и щелочные.

2. Усиление водной миграции титана в щелочных водах обусловлено его комплексообразованием.

3. Минимальная подвижность титана характерна для околонейтральных вод. Но в случае наличия благоприятных условий для комплексообразования с неорганическими аддендами, особенно с фтором, водная миграция титана должна усиливаться.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В основу раздела положены результаты изучения геохимии редкоземельных элементов и иттрия* в подземных водах массивов щелочных пород, а также в водах пегматитовых и редкоземельно-сульфидных гидротермальных месторождений, связанных с гранитоидными породами.

Массивы щелочных пород и связанные с ними образования обычно обогащены редкоземельными элементами. Например, по данным В. И. Герасимовского, Ю. А. Балашова и др. [69], среднее содержание $\Sigma PЗЭ$ в породах Ловозерского массива агпайтовых нефелиновых сиенитов составляет $2400 \cdot 10^{-4}\%$, при этом в от-

* Для удобства изложения мы условно относим итрий к группе редкоземельных элементов и рассматриваем его совместно с лантаноидами под индексом PЗЭ.

Состав гипергенных новообразований, формирующихся по гипогенным редкоземельным минералам [68], [258], [302]

Первичные минералы, % TR ₂ O ₃	Гипергенные минералы, % TR ₂ O ₃	
	Промежуточные стадии	Конечные стадии
Ниобо-титанаты, титанаты, титано-силикаты, силикаты		
Лопарит, 35 (Na, Ce, Ca) ₂ [Ti, Nb] ₂ O ₃		Лейкоксен
Чевкинит, 47, 3 Ce ₄ Fe ₂ Ti ₃ [Si ₂ O ₇]O ₈		Лейкоксен бастнезит, 74,8 CeFCO ₃
Ринколит, 18, 6—20 CeNa ₂ Ca ₄ Ti[Si ₄ O ₁₅]F ₃	Гидроринколит, 23—25	Вудьяврит, 20—26 Ce _m Ti _n Si _p (O, OH) _q · 2H ₂ O Рабдофанит, 64, 8 CePO ₄ · H ₂ O
Эвдиалит, 10, 2 (Na, Ca) ₅ (Zr, Fe, Mn)Si ₆ N ₁₈ · (O, OH, Cl)		Цирфессит, 2, 12 Zr _m Fe _n Si _p (O, OH) _q · H ₂ O
Ортит, 27, 4 (CeCa) ₂ (FeAl) ₃ [SiO ₄][Si ₂ O ₇](O, OH)	Гидроортит	Лимонит Вудьяврит, 20—26 Бастнезит, 70—75 Лантанит, 54, 2
Фосфаты		
Монацит, 69, 7 CePO ₄		Рабдофанит, 64, 8 CePO ₄ · H ₂ O
Ксенотим, 61, 4 YPO ₄		Черчит, 48 YPO ₄ · 2H ₂ O
Беловит (Ce, Na, Sr)[PO ₄] ₃ (OH)		Рабдофанит, 64, 8 CePO ₄ · H ₂ O
Фториды и фторкарбонаты		
Флюцерит, 70 CeF ₃		Бастнезит, 70—75 CeFCO ₃
Иттрофлюорит, 15—17 (Y, Ca)F _{2+x}		
Паризит Ce ₂ Ca(CO ₃) ₃ F ₂	Бастнезит, 75 CeFCO ₃	Церианит, 80 CeO ₂
Бастнезит, 75 CeFCO ₃		Рабдофанит, 64, 8 CePO ₄ Лантанит, 54, 21 Ce ₂ (CO ₃) ₃ · 8H ₂ O Церианит, 80 CeO ₂

дельных типах пород этого массива (в урритах средней зоны) оно достигает 8300 · 10⁻⁴%. Основными концентраторами РЗЭ в агапитовых нефелиновых сиенитах являются ниобо-

титанаты, титано-силикаты, а также минералы циркония. Легкие лантаноиды концентрируются преимущественно в ниобо-титанатах, титано-силикатах (лопарит, ринколит, сфен

и др.) и фосфатах, а тяжелые лантаноиды и иттрий в цирконосиликатах, особенно эвдиалите.

В пределах гидротермальных редкоземельных сульфидных месторождений редкоземельная минерализация связана с кислыми и субщелочными интрузивными породами. Редкоземельные минералы в пределах месторождений территориально ассоциируют с галенитом, пиритом, молибденитом и другими сульфидами. Среди редкоземельных минералов известны как цериевые (монацит CePO_4 50—68% Σ РЗЭ, паризит $\text{CeCa}(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$ до 56% Σ РЗЭ, флюоцерит CeF_3 70—75% Σ РЗЭ, так и иттриевые (итрофлюорит $(\text{Y}, \text{Ca})\text{F}_{2+x}$ с Σ РЗЭ 15—17%, ксенотим YPO_4 до 60% Σ РЗЭ, и др.). Монацит и особенно флюоцерит существенно обогащены лантаном. Редкоземельная минерализация в пределах рассматриваемого типа месторождений парагенетически ассоциируется с ториевой минерализацией. Этот парагенезис выражается в постоянном присутствии тория в редкоземельных минералах, а также в наличии среди минералов месторождений ториевых минералов (ферриторит и др.).

ГИПЕРГЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ

Сведения о гипергенных изменениях некоторых минералов РЗЭ приведены в табл. 32.

Из табл. 32 следует, что содержания РЗЭ в гипергенных минералах, образующихся по первичным, значительно колеблются, причем наблюдается как их уменьшение, так и увеличение. Поэтому в работах минералогов и геохимиков можно встретить различные суждения о миграционной способности РЗЭ в зоне

гипергенеза. На основании изучения вторичных минералов и распределения РЗЭ в корках выветривания Е. И. Семенов, Е. А. Зверева, Г. В. Писемский [123, 258] пришли к выводу, что подвижность РЗЭ в целом в зоне гипергенеза незначительна, при этом элементы цериевой группы (по сравнению с иттриевой) обладают меньшей миграционной способностью. В отношении церия этот вывод понятен, так как в условиях кислородной обстановки зоны гипергенеза происходит окисление $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$. Последний имеет рН гидролиза < 2 , и следовательно, должен стремиться к осаждению. В то же время Е. И. Семенов [258] пишет, что в некоторых случаях происходит и вынос элементов цериевой группы. Об этом же свидетельствуют данные, приведенные в работе Ю. А. Балашова, М. Д. Дорфмана и Н. В. Туранской [16]. При изучении составов редкоземельного эвдиалита и замещающего его цирфессита этими авторами было отмечено уменьшение содержаний церия в цирфессите. Таким образом, минералогические данные еще не дают решения вопроса о миграционной способности РЗЭ (особенно цериевой группы) в зоне гипергенеза.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ВЕРОЯТНЫЕ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

В настоящее время известно три основных метода количественного определения РЗЭ в природных водах.

1. Спектральный метод определения РЗЭ из сухих остатков вод. Чувствительность определения РЗЭ колеблется от 0,000n % для иттербия до 0, n—0,0n % для церия и лан-

Таблица 33
Содержания иттрия и редкоземельных элементов в различных типах природных вод

Типы вод	Химический состав	pH	Минерализация, г/л	Содержания элементов, мкг/л				Коэффициент водной миграции
				Y	Yb	La	Ce	
Грунтовые воды Массивов апаитовых нефелиновых сиенитов	HCO ₃ (CO ₃)—F—Na	6,8—10	0,0n—n	1,4—27,1	0,2—3,2	6,2—213,2	27,9—417,8	0, n—n
				До 10—15	—	—	—	
				—	—	—	—	
Пегматитовых полей гранитоидов	HCO ₃ —Ca—Na	6—7,5	0,0n—0, n	До 10—15	—	—	—	0,0n
				—	—	—	—	
				—	—	—	—	
Редкоземельно-полимераллических месторождений	HCO ₃ —SO ₄ —Ca	5,8—8,0	0,1—0,6	—	—	—	—	0,0n—0, n
				—	—	—	—	
				—	—	—	—	
Азотные термальные воды Массивов кристаллических пород Тянь-Шаня	HCO ₃ (CO ₃)—Na SO ₄ —HCO ₃ —Na	8—9	0, n	—	—	—	—	0, n—n
				—	—	—	—	
				—	—	—	—	
Углекислые термальные воды Памира	HCO ₃ —Na	6—7	1—4	—	—	—	—	0,0n
				—	—	—	—	
				—	—	—	—	
Воды соляных содовых озер Памира	Cl—CO ₃ —Na	8,6—10,0	32—133	—	—	—	—	0,0n—0,00n
				—	—	—	—	

тана. Метод модифицирован для подземных вод Л. Г. Логиновой (ИМГРЭ).

2. Фотометрический метод с арсеназо III. Определение производится также из сухих остатков вод (для концентрирования РЗЭ). Чувствительность определения 0, n—n мкг/л в навеске. Метод модифицирован для подземных вод Л. Л. Галкиной [65].

3. Нейтронно-активационный метод. В настоящее время он наиболее широко используется американскими исследователями для определения РЗЭ в различных природных образованиях, в том числе и в природных водах [241]. В СССР аналогичный метод разработан и опробован А. А. Абдуллаевым и А. П. Ким [1]. Чувствительность метода, по их данным, колеблется для разных лантаноидов в пределах 10^{-7} — 10^{-11} г/мл.

В своих исследованиях мы использовали два первых метода. Содержания РЗЭ, обнаруженные нами в различных типах подземных и поверхностных вод, показаны в табл. 33, а конкретные анализы вод, содержащих РЗЭ, приведены в табл. 34. Из этих таблиц видно, что амплитуда содержаний РЗЭ в природных водах весьма значительна — от долей микрограммов на литр до $n \cdot 100$ мкг/л. Далее рассмотрим особенности распределения РЗЭ в отдельных геохимических типах подземных вод.

Щелочные подземные воды апаитовых нефелиновых сиенитов. Вопрос о существовании и миграции РЗЭ в щелочных подземных водах достаточно важен, так как наиболее значительные концентрации РЗЭ приурочены к щелочным породам, которые, с одной стороны, являются геохимическими концентраторами РЗЭ, а с другой, — источником этих элементов для формирования остаточных и осадочных месторождений РЗЭ.

Химический состав подземных и поверхностных вод,

Компоненты и показатели	Подземные воды массива агапайтовых нефелиновых сиенитов (воды горных выработок)		
	1 (53)	2 (50)	3 (40)
Na ⁺ +K ⁺	208	162	73
K ⁺	—	—	—
Mg ²⁺	1,6	1	1
Ca ²⁺	6	He обн.	He обн.
Cl ⁻	4	7	4
SO ₄ ²⁻	2	52	8
HCO ₃ ⁻	218	161	72
CO ₃ ²⁻	50	35	6
F ⁻	75	37,5	30
∑ PЭЭ	0,6642	0,463	0,5619
Y	0,0163	0,0163	0,0106
Yв	0,0021	0,0015	0,0013
La	0,2633	0,0275	0,2119
Ce	0,3825	0,4178	0,3383
Ce	23,6	25,6	31,9
Y	—	—	—
pH	9,9	>9,4	9,0
Температура, °C	—	—	—
Минерализация	627	509,5	229,5
Формула химического состава	M _{0,62} $\frac{F_{43}HCO_{36}CO_{17}}{(Na+K)_{95}}$	M _{0,5} $\frac{HCO_{36}F_{27}CO_{16}}{(Na+K)_{97}}$	M _{0,23} $\frac{F_{48}HCO_{36}CO_{6}}{(Na+K)_{97}}$

Компоненты и показатели	Термальные воды Памира		
	азотные	углекислые	углекисло-азотные
Na ⁺ +K ⁺	173	898	78
K ⁺	—	—	—
Mg ²⁺	1	23	11
Ca ²⁺	10	112	217
Cl ⁻	57	89	18
SO ₄ ²⁻	184	122	70
HCO ₃ ⁻	167	2530	812
CO ₃ ²⁻	6	—	—
F ⁻	17,5	1,0	1,0
∑ PЭЭ	0,015	0,015	0,017
Y	—	—	—
Yв	—	—	—

Таблица 34

содержащих иттрий и редкоземельные элементы (мг/л)

	Подземные воды редкоземельно-полиметаллических месторождений (воды горных выработок)			
	4 (172)	1 (147)	2 (148)	3 (149)
	52	7	3	He обн.
	—	—	—	—
	1,5	19	4	7
	0,8	63	17	34
	4,6	4	4	4
	2	22	50	52
	60	265	6	65
	9	—	—	—
	18	1,4	He обн.	1,1
	0,5543	0,022	0,143	0,046
	0,0196	—	—	—
	0,0007	—	—	—
	0,1958	0,001	<0,001	—
	0,3382	0,001	<0,001	—
	17,2	—	—	—
	9,1	7,7	6,3	7,0
	—	—	—	—
	178	400	100	180
	M _{0,2} $\frac{HCO_{40}F_{38}CO_{12}}{(Na+K)_{91}}$	M _{0,4} $\frac{HCO_{37}SO_{4}}{Ca_{63}Mg_{30}}$	M _{0,1} $\frac{SO_{63}HCO_{8}}{Ca_{63}Mg_{24}}$	M _{0,18} $\frac{SO_{47}HCO_{45}}{Ca_{73}Mg_{27}}$

Продолжение табл. 34

	Воды соляных (содовых) озер Памира		
	1	2	3
	30308	24683	14311
	1880	1230	635
	21	137	23
	He обн.	37	He обн.
	25300	17100	8600
	10590	9393	8547
	7481	20646	2152
	7902	2084	5102
	2	1,2	1,5
	0,448	0,240	0,234
	—	—	—
	—	—	—

Компоненты и показатели	Термальные воды Памира		
	азотные	углекислые	углекислоазотные
La	—	—	—
Ce	—	—	—
Y	—	—	—
pH	8,7	6,7	6,3
Температура, °C . .	64	37,5	37
Минерализация . .	690	3807	1274
Формула химического состава	$M_{0,7} \frac{SO_4^{11}HCO_3^{30}}{(Na+K)_{92}}$	$M_{3,8} \frac{HCO_3^3SO_4^4}{(Na+K)_{84}}$	$M_{1,27} \frac{HCO_3^3SO_4^4}{Ca_{71}(Na+K)_{23}}$

В связи с этим установление особенностей водной миграции РЗЭ в щелочных водах необходимо как для разработки гидрогеохимических методов поисков, так и для решения вопросов экзогенного рудообразования. Поэтому нами было проведено специальное изучение геохимии РЗЭ в водах Ловозерского массива агпаитовых нефелиновых сиенитов, характеризующегося повышенными содержаниями РЗЭ (особенно цериевой группы) и относительно широким распространением щелочных вод. Особенностью распределения РЗЭ в агпаитовых нефелиновых сиенитах является преобладание в их составе элементов цериевой группы [69]. Среднее отношение $\frac{\sum Ce}{\sum Y}$ в различных петрографических разностях этих пород колеблется от 1,6 в породах III интрузивной фазы до 21 в породах II интрузивной фазы. Состав подземных вод агпаитовых нефелиновых сиенитов $HCO_3(CO_3) - F - Na$ при минимальном количестве кальция и сульфат-иона. В соответствии с высокой щелочностью пород (преобладание в составе отдельных разностей

пород нефелина) эти воды обычно имеют щелочную реакцию; их pH изменяется от 6,6—7 в верхних горизонтах до 10—12 в нижних.

У нас были достаточно веские основания ожидать высокие концентрации РЗЭ в щелочных грунтовых водах агпаитовых нефелиновых сиенитов. Из химии РЗЭ известно, что они являются не только элементами-гидролизатами, но и элементами-комплексообразователями [249]. Предварительный анализ возможностей комплексообразования РЗЭ позволил установить среди них наиболее сильные комплексообразователи. Мы уже отмечали (см. главу II), что комплексообразующая способность элементов-комплексообразователей (с преобладанием ионного типа связи) увеличивается с ростом их электроотрицательностей, падением основности и уменьшением ПР гидроксидов (табл. 35).

Следовательно, способность РЗЭ к комплексообразованию должна увеличиваться в ряду: $La^{3+} < Ce^{3+} < Y^{3+} < Yb^{3+} < Ce^{4+}$.

Для определения РЗЭ нами было отобрано 30 проб подземных грунтовых вод Ловозерского массива.

Воды соляных (содовых) озер Памира		
1	2	3
—	—	—
—	—	—
—	—	—
9,0—9,8	8,6	9,8
—	—	—
81652	74085	38835
$M_{81,6} \frac{Cl_{54}CO_{20}^3SO_{17}^4}{(Na+K)_{100}}$	$M_{74} \frac{Cl_{44}HCO_{31}^3SO_{18}^4CO_7^3}{(Na+K)_{99}}$	$M_{38,7} \frac{Cl_{39}SO_{28}^4CO_{27}^3}{(Na+K)_{100}}$

Большая часть этих проб принадлежит участкам, породы которых обогащены РЗЭ. Определение РЗЭ было проведено Л. Г. Логиновой (ИМГРЭ) из сухих остатков вод количественно спектрально на приборе ДФС-13 с решеткой 600 мм при ширине щели спектрографа 0,01 мм. Для определения использовались синтетические эталонные порошки, близкие по составу к испытуемым водам и содержащие различные количества РЗЭ. Почернение аналитических линий и фон спектра пробы измерялись на микрофотометре МФ-2 (табл. 36).

Точность применявшегося количественного спектрального метода определения РЗЭ в сухих остатках

вод ~15%. Из большого числа РЗЭ в водах агпаитовых нефелиновых сиенитов Л. Г. Логиновой количественно были обнаружены La, Ce, Yb, Y. Сумма РЗЭ в отдельных пробах вод достигала 500—600 мкг/л, при этом максимальные содержания РЗЭ были обнаружены в щелочных (pH > 9) и минерализованных (минерализация 1—3 г/л) водах. Спектральный метод из сухих остатков не позволил количественно определить РЗЭ в наиболее щелочных (pH 10—12) и минерализованных (минерализация 3—50 г/л) водах горных выработок Ловозерского массива, но полуколичественное определение, проведенное различными методами (спектральный, колориметрический,

Таблица 35

Физико-химические параметры некоторых РЗЭ

Показатели	La ³⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Yb ³⁺	Y ³⁺
Электроотрицательность, ккал/г-атом	147	150—160	190	152	160
pH гидролиза	7,5—8	7,0—7,5	< 2	6—6,5	6,5—7,0
ПР гидроокиси	< n · 10 ⁻²¹	< n · 10 ⁻²²	n · 10 ⁻⁴⁸	n · 10 ⁻²⁷	< n · 10 ⁻²⁴

Аналитические линии и интервалы определяемых концентраций РЗЭ

Элемент	Длина волны аналитической линии, А°	Интервал определения, %	Элемент	Длина волны аналитической линии, А°	Интервал определения, %
Лантан	3245,1	0,01—0,38	Тербий	3219,99	0,0125—0,2
	3337,5	0,01—0,19		3293,1	0,0125—0,2
Церий	3221,2	0,03—1	Диспрозий	3319,9	0,008—0,125
	3201,7	0,04—2			
Самарий	3218,6	0,032—0,25	Гольмий,	3456,0	0,0016—0,05
	3365,9	0,032—0,25	Тулий	3131,26	0,0016—0,025
Гадолиний	3010,1	0,006—0,19	Иттербий	3289,39	0,0002—0,01
	2999,0	0,012—0,75	Иттрий	3242,28	0,0025—0,024

весовой), показало, что сумма РЗЭ в этих водах достигает первых миллиграммов на литр.

Это было подтверждено последующим количественным хроматографическим определением Σ РЗЭ в сухом остатке наиболее щелочных и минерализованных вод (лаборатория ИМГРЭ, аналитик З. Т. Катаева).

В составе РЗЭ подземных вод агпайтовых нефелиновых сиенитов резко преобладают элементы цериевой группы — отношение $\frac{\Sigma \text{La} + \text{Ce}}{\Sigma \text{Y} + \text{Yb}}$ обычно > 20 (и до 270), что в общем согласуется с общей обогащенностью водовмещающих пород этими элементами. Указанное отношение увеличивается с ростом pH вод (максимальные значения отношения приурочены к водам с $\text{pH} > 8$), т. е. при увеличении щелочности вод относительная обогащенность их церием и лантаном возрастает.

Это было подтверждено количественным раздельным определением РЗЭ в наиболее щелочных ($\text{pH} > 10$) минерализованных рудничных водах Ловозерского массива. В сухом остатке этих вод хроматографическим методом было обнаружено 0,06% РЗЭ при следующих содержа-

ниях отдельных РЗЭ (в %): La_2O_3 21,5; Ce_2O_3 46,3; Pr_2O_3 4,7; Nd_2O_3 19,3; Sm_2O_3 3,4; Gd_2O_3 2,0; Y_2O_3 2,4; Dy_2O_3 0,2; Er_2O_3 0,2; Yb_2O_3 0,2; $\frac{\Sigma \text{Cl}}{\Sigma \text{Y}} = 32,4$ (лаборатория ИМГРЭ, аналитик З. Т. Катаева).

Относительные концентрации РЗЭ в водах агпайтовых нефелиновых сиенитов значительны (табл. 37).

Обнаруженные в щелочных водах агпайтовых нефелиновых сиенитов содержания РЗЭ значительно превышают те, которые должны быть в этих водах исходя из произведения растворимости гидроокисей и карбонатов (ПР гидроокисей РЗЭ $< n \cdot 10^{-21}$. ПР карбонатов также ничтожны). По данным Н. Иорданова и Х. Хаверова [390], рL карбонатов РЗЭ колеблется в пределах 30,7—33,5. Исходя из указанных цифр, в карбонатных щелочных водах уже при содержаниях CO_3^{2-} более 60 мг/л, количество лантана должно быть значительно меньше 0,1 мкг/л*. По-

* Я. Д. Фридман, Р. И. Сорочан и Д. Д. Сарбаев [290] приводят иные данные рL карбонатов РЗЭ: 22,9—27,97. Но и в этом случае расчетные содержания отдельных РЗЭ в щелочных карбонатных водах должны быть ничтожны.

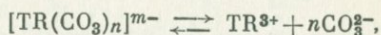
Относительные концентрации РЗЭ в водах массивов щелочных пород и пегматитовых полей гранитоидов

Элементы	Максимальные содержания, мкг/л		Коэффициент концентрации в водах		Коэффициент водной миграции	
	Ловозерский массив	пегматитовые поля	Ловозерский массив	пегматитовые поля	Ловозерский массив	пегматитовые поля
Ce	382,5	Не обн. До 10,0	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-6}$	n	$n \cdot 10^{-2}$
La	263,3		$n \cdot 10^{-3}$		n	
Yb	3,2		$n \cdot 10^{-4}$		n	
Y	27,1		$n \cdot 10^{-4}$		n	

скольку в природных условиях РЗЭ практически не являются амфотерными, их гидроксиды в щелочных водах не растворяются. Таким образом, с обычных позиций наличие значительных количеств РЗЭ в щелочных водах необъяснимо.

Объяснение этому может быть найдено только в комплексообразовании. О составе комплексных соединений РЗЭ в щелочных водах можно судить по косвенным данным. Учитывая химический состав подземных вод агпаитовых нефелиновых сиенитов, наиболее вероятными аддендами для комплексобразования РЗЭ в этих водах являются CO_3^{2-} и F^- . рК карбонатных комплексов РЗЭ³⁺ достигает 9—11 [289, 296, 371]. Оксо- и фтор-комплексы РЗЭ³⁺ гораздо менее устойчивы (рК для большинства элементов порядка 3—5). Другие анионы подземных вод SO_4^{2-} и HCO_3^- также не могут быть конкурентами названным аддендам (рК сульфатных и гидрокарбонатных комплексов РЗЭ³⁺ 2—4 [334]). Значительная устойчивость карбонатных комплексов в сочетании со значительными концентрациями CO_3^{2-} в щелочных водах позволяет предполагать, что основным аддендом для комплексных соединений РЗЭ в щелочных водах

агпаитовых нефелиновых сиенитов должен быть карбонат-ион*. Поскольку карбонатные комплексы диссоциируют по общей конечной схеме:



или

$$[\text{TR}(\text{CO}_3)_n]^{m-} = K[\text{TR}][\text{CO}_3]_n^m,$$

то

$$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{TR}(\text{CO}_3)_n]^{m-}}{[\text{TR}][\text{CO}_3]_n^m}.$$

Следовательно, в случае верности нашего предположения между концентрациями РЗЭ и карбонат-ионов должна быть положительная корреляция. Действительно, в щелочных водах агпаитовых нефелиновых сиенитов всегда существует корреляция как РЗЭ с CO_3^{2-} -ионом, так и с факторами, благоприятными для возрастания содержаний карбонатов в водах (рис. 24). Поскольку концентрации CO_3^{2-} -иона в водах возрастают с ростом рН (вследствие смещения карбонатного равновесия), то с ростом рН возрастают и содержания

* В наиболее щелочных водах (рН > 9), имеющих высокие содержания фосфора (до 100—150 мг/л), видимо, существенное значение должны приобретать фосфатные комплексы РЗЭ. Известно, что рК_{CaPO₄} достигает 18,5.

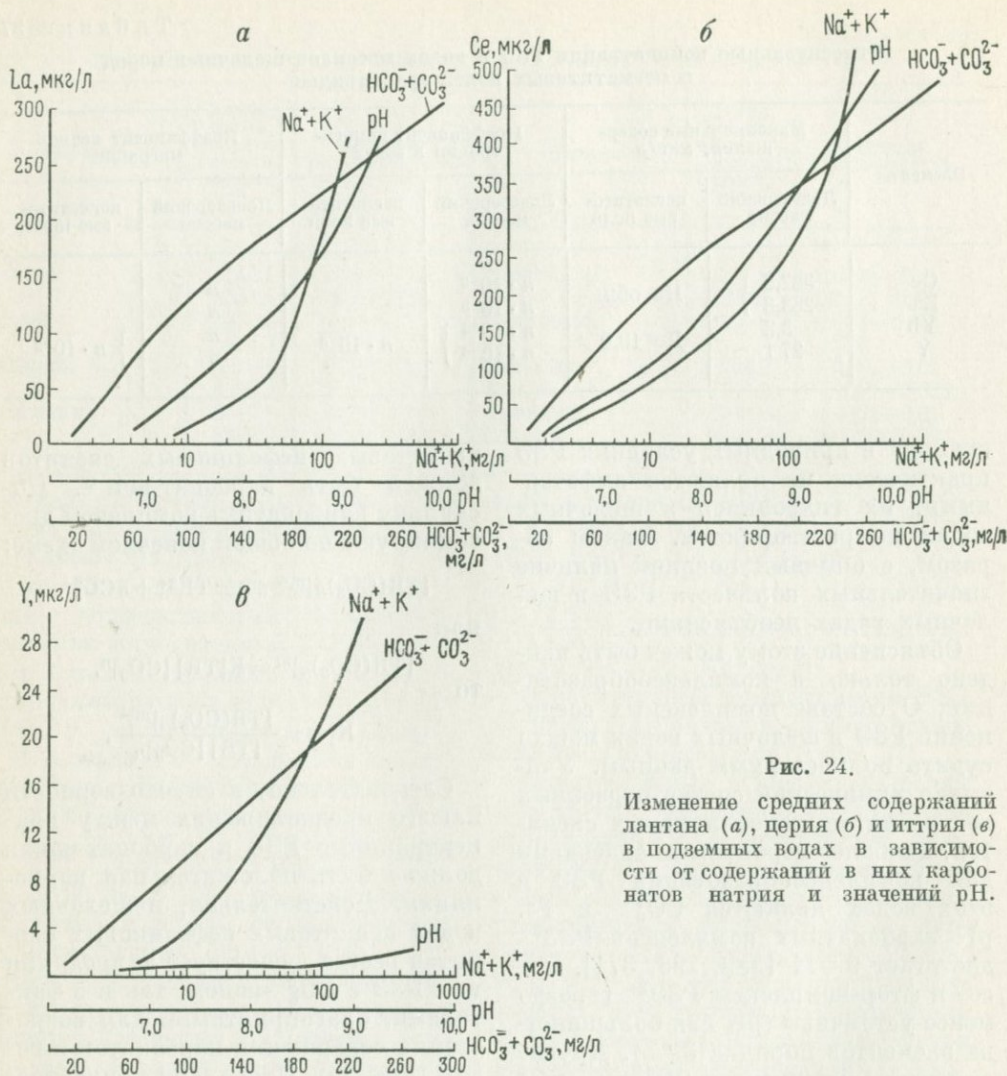


Рис. 24.

Изменение средних содержаний лантана (а), церия (б) и иттрия (в) в подземных водах в зависимости от содержаний в них карбонатов натрия и значений pH.

РЗЭ в водах (см. рис. 24) *. Рассматривая состояния РЗЭ в водах агпай-

* Последующими исследованиями установлено, что СРЗЭ в щелочных водах зависит и от соотношения натрия и калия в них — общее количество РЗЭ возрастает при увеличении содержаний калия и уменьшении Na/K соотношения в водах.

товых нефелиновых сиенитов, особенно резкощелочных, характеризующихся сложным и многокомпонентным анионным составом, видимо следует говорить не только о простых карбонатных комплексах, но и о смешанных фтороксокарбонатных комплексах типа $[\text{TR}(\text{CO}_3)_n(\text{F}, \text{OH})_m]^q$.

Комплексообразование предохраняет РЗЭ от полного гидролиза в щелочных водах, вследствие чего эти элементы приобретают в них заметную миграционную способность. Коэффициенты водной миграции РЗЭ (расчитанные по А. И. Перельману) в щелочных водах агпайтовых нефелиновых сиенитов достигают 0, *n* — *n*.

Поскольку $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ и CO_3^{2-} (совместно с фтором и кремнеземом) составляют основу химического состава подземных вод агпайтовых нефелиновых сиенитов, то в этих водах содержания РЗЭ увеличиваются с ростом их минерализации (рис. 25).

Подземные воды гидротермальных редкоземельно-полиметаллических пегматитовых месторождений. В этих месторождениях преобладают элементы итриевой группы. Подземные воды рассматриваемых месторождений обычно имеют $\text{HCO}_3(\text{SO}_4)\text{—Ca}$ состав и околонейтральную реакцию (рН 5,8—8). Их минерализация колеблется в пределах *n*·10—*n*·100 мг/л.

Определение РЗЭ в подземных водах месторождений было проведено двумя методами: массовое определение РЗЭ фотоколориметрическим методом с арсеназо III (Л. Л. Галкиной в САИГИМС и И. К. Кирюхиной во ВСЕГИНГЕО); раздельное опреде-

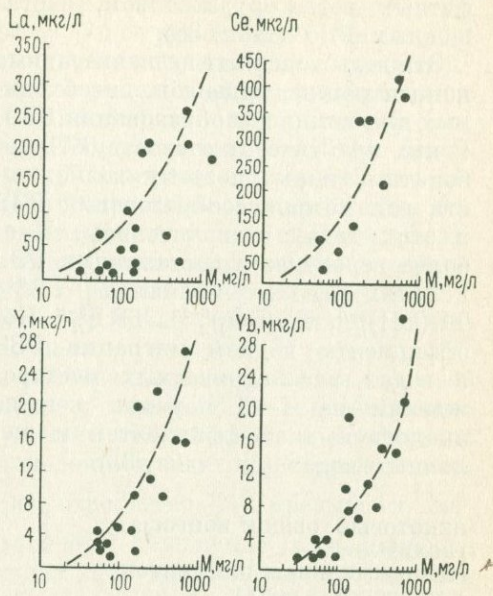


Рис. 25.

Связь между содержаниями РЗЭ и минерализацией (М) вод Ловозерского массива агпайтовых нефелиновых сиенитов.

ление РЗЭ внутри их суммы (Л. Г. Логиновой) количественным спектральным методом. Было установлено, что Σ РЗЭ в водах месторождений достигает *n*·10 — *n*·100 мг/л (максимум 283 мг/л в водах редкоземельно-полиметаллических месторождений) при обычных содержаниях *n* мг/л. Максимальные содержания РЗЭ обнаружены в слабокислых сульф-

Таблица 38

Содержания редкоземельных элементов в подземных водах гидротермального редкоземельно-сульфидного месторождения

(по материалам Н. Г. Петровой)

Тип вод	ΣTR , мг/л	SO_4 , мг/л	Количество проб
Воды горных выработок	5—283 (56,0)	3—106 (35,5)	14
Грунтово-трещинные	4,0—19,7 (13,0)	2—87 (27,0)	18
Поверхностные	5—14,8 (5,6)	2—65 (15,1)	36

фатных водах рудных зон, обогащенных РЗЭ (табл. 38).

Эти воды содержат незначительные концентрации аддендов, необходимых для комплексообразования РЗЭ. В них практически отсутствуют карбонатные ионы, поэтому возможности для комплексообразования РЗЭ в этих водах незначительны. Наиболее вероятными состояниями РЗЭ в этих водах являются TR^{3+} , $TR(OH)_n^{3-n}$, $TR(SO_4)_n^{3-2n}$, TRF_n^{3-n} . Коэффициенты водной миграции РЗЭ в водах рассматриваемых месторождений на 1—2 порядка меньше аналогичных коэффициентов в щелочных водах (см. табл. 33).

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

В настоящее время из большого числа РЗЭ в подземных водах нами количественно уже определены La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Y, Dy, Eu, Yb. Будучи типичными элементами гидролизатами, РЗЭ при pH природных вод выше их pH гидролиза проявляют склонность к образованию гидроокисных соединений. Поэтому в случае отсутствия достаточных для комплексообразования концентраций аддендов основным состоянием РЗЭ в водах должны являться гидроокисные соединения. При увеличении концентраций аддендов в водах происходит вытеснение OH^- из координационной сферы TR^{3+} ионами аддендов (CO_3^{2-} , F^- и др.). Таким образом, комплексные соединения РЗЭ в природных водах представляют собой системы $TR^{3+} - OH^- - A^{n-}$. Гипотеза о комплексной форме миграции РЗЭ в настоящее время имеет уже широкое распространение [18, 244]. Результаты наших исследований по изучению гео-

химии РЗЭ в подземных водах подтверждают эту гипотезу. Но за признанием большой роли карбонатных ионов (т. е. ионов широко распространенных в природных водах) в образовании комплексных соединений РЗЭ должен последовать очевидный вывод о том, что РЗЭ должны быть широко распространены в природных водах, особенно карбонатных, тем более что средние содержания этих элементов в породах земной коры значительны ($n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-3}\%$). Увеличение концентраций карбонатных ионов в природных водах посредством комплексообразования должно увеличивать селективную агрессивность этих вод по отношению к РЗЭ в любых породах и способствовать их удержанию и накоплению в водах. Но поскольку увеличение концентраций CO_3^{2-} , определяемое карбонатным равновесием, может происходить в самых разнообразных типах подземных и поверхностных вод, то увеличение содержания РЗЭ в щелочных карбонатных водах должно быть обычным явлением даже при их формировании в породах с кларковыми концентрациями РЗЭ. Нами было изучено распространение РЗЭ в щелочных водах различных генетических типов — в частности в водах озер аридной зоны и термальных водах массивов кристаллических пород. Действительно, щелочные карбонатные воды различных генетических типов всегда обогащены РЗЭ. Например, весьма значительные Σ РЗЭ ($n \cdot 100$ мкг/л) были обнаружены в $Cl-CO_3-Na$ (обогащенных калием) минерализованных (до 50—100 г/л) водах озер аридной зоны, дренирующих массивы кристаллических пород. Аналогичное увеличение содержания РЗЭ было обнаружено в трещинно-жильных щелочных термальных водах кри-

сталлических пород — акратотермах $\text{HCO}_3(\text{CO}_3)$ — Na состава (см. табл. 33, 34).

В подземных водах происходит разделение РЗЭ, т. е. существует изменение соотношений между отдельными РЗЭ (в их сумме) при изменении кислотности-щелочности условий подземных вод. На возможность разделения РЗЭ в водах зоны гипергенеза ранее на основании общего обзора их химических свойств обращали внимание Ю. А. Балашов и А. П. Лисицын [18]. Сейчас даже по немногочисленным данным видно увеличение миграционной способности и значимости церия в сумме РЗЭ с ростом рН вод. Поясним это положение. Известно [179], что в щелочных водах окисление $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ происходит наиболее легко. Окислительно-восстановительный потенциал реакции окисления гидрата окиси церия около +0,3 в [314], поэтому в составе соединений церия в подземных щелочных водах, характеризующихся окислительно-восстановительной обстановкой, должны преобладать соединения, содержащие Ce^{4+} . Последний, как было подчеркнуто ранее, среди обнаруживаемых в природных водах РЗЭ обладает максимальной способностью к комплексообразованию. Окисляясь до Ce^{4+} , по своим физико-химическим свойствам церий становится аналогом ряда элементов IV группы (Th, Zr), комплексные соединения которых обладают гораздо большей устойчивостью по сравнению с элементами III группы (по электроотрицательности Ce^{4+} даже превышает названные элементы IV группы), в связи с чем по устойчивости комплексных соединений он должен превышать не только соседние РЗЭ_{се}, но и РЗЭ_у. Поэтому с ростом щелочности вод (по мере возрастания в них

концентраций CO_3^{2-} иона) церий, образуя более устойчивые с этим ионом комплексные соединения, по интенсивности перехода в подземные воды и накопления в них обгоняет другие РЗЭ, в том числе и РЗЭ_у. В водах Ловозерского массива это находит отражение в возрастании относительного (в процентном выражении) количества церия в сумме РЗЭ с ростом рН этих вод (рис. 26). И хотя содержания иттрия также возрастают с ростом рН (см. рис. 26), в интегральном выражении его процент в сумме РЗЭ соответственно уменьшается. В связи с этим же в щелочных водах Ловозерского массива отношение $\frac{\sum \text{Ce}}{\sum \text{Y}}$ превышает аналогичное отношение в водовмещающих породах, в этих водах оно обычно > 20. Рассматривая соотношение церия и иттрия в щелочных водах Ловозерского массива, мы имеем дело со случаем, крайне благоприятным для роста отношения $\frac{\sum \text{Ce}}{\sum \text{Y}}$, так как щелочные воды формируются в породах, где $\sum \text{РЗЭ}_{\text{се}} > \sum \text{РЗЭ}_{\text{у}}$. Но детальные исследования соотношения цериевых и иттриевых земель в щелочных водах показали, что высокие отношения $\frac{\sum \text{Ce}}{\sum \text{Y}}$, превышающие аналогичные отношения в породах, характерны не только для вод агпаитовых нефелиновых сиенитов. В частности, в изучавшихся нами совместно с Л. Л. Галкиной, Н. Г. Петровой, И. В. Батуриной щелочных водах озер Восточного Памира, область питания которых сложена гранитоидами, $\frac{\sum \text{Ce}}{\sum \text{Y}}$ составляет 9—10, что намного превышает эти отношения в гранитоидах (2,1—4,6). Таким образом, высокие отношения $\frac{\sum \text{Ce}}{\sum \text{Y}}$ в щелочных водах,

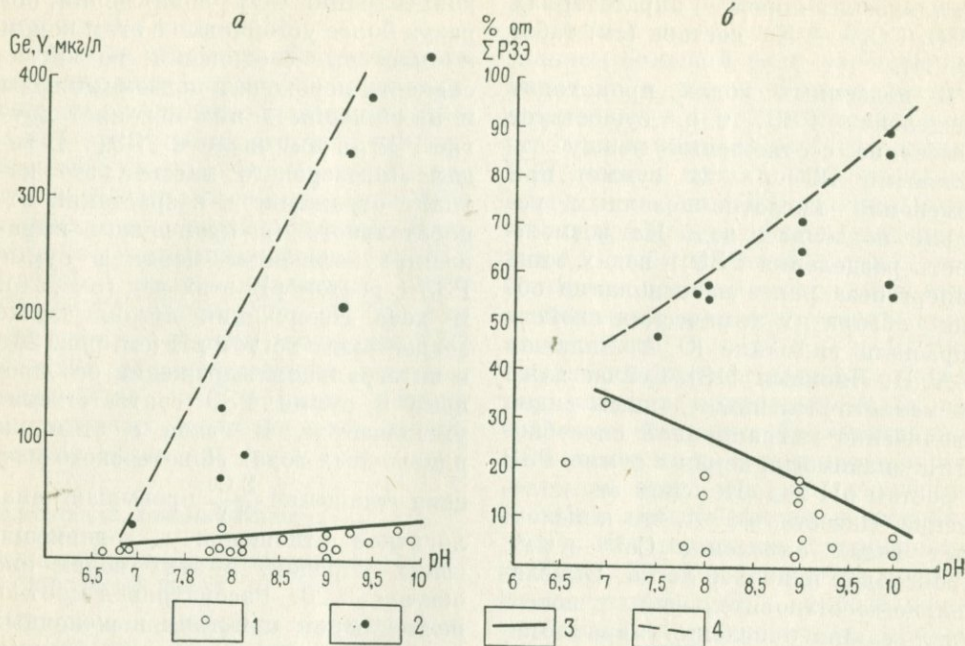


Рис. 26.

Изменение концентраций церия и иттрия (*a* — в мкг/л, *б* — в % от суммы РЗЭ) при возрастании pH вод.

Концентрации: 1 — иттрия; 2 — церия. Линии, ограничивающие концентрации: 3 — иттрия; 4 — церия.

превышающие аналогичные отношения в водовмещающих породах и свидетельствующие об увеличении интенсивности миграции цериевых земель в щелочных водах, видимо, общее явление.

В кислых средах для окисления $Se^{3+} \rightarrow Se^{4+}$ необходимы гораздо большие значения окислительно-восстановительного потенциала (по В. Латимеру [179] и В. В. Щербине [314], более +1 в). Поэтому появление Se^{4+} в слабокислых и даже околонейтральных средах менее вероятно. В связи с этим в слабокислых и околонейтральных водах церий по своей комплексообразующей способности, как и многие легкие РЗЭ, должен уступать тяжелым РЗЭ и обладать

худшей по сравнению с иттрием миграционной способностью. Подтверждение этому мы находим в необнаружении церия (при чувствительности определения $n \cdot 10^{-2}\%$) в слабокислых и околонейтральных водах редкоземельно-сульфидных месторождений, хотя они и содержат целый ряд цериевых минералов (монацит, паризит, флюоцерит и др.).

В природных водах наблюдается тесная корреляция РЗЭ с торием (рис. 27). Мы связываем это как с гипогенным парагенезисом РЗЭ—Th, так и с близкими формами нахождения этих элементов в природных водах, вследствие чего общие закономерности распределения этих элементов в водах близки. Е. С. Бур-

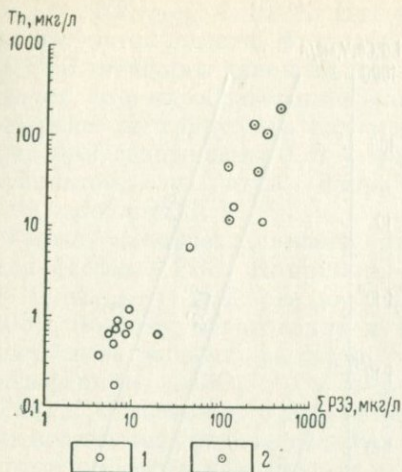


Рис. 27.

Связь между содержаниями редкоземельных элементов и тория в природных водах.

1 — подземные воды редкоземельных месторождений; 2 — воды содовых озер аридной зоны.

ксер [40], В. В. Щербина, Ш. А. Абакиров [318], а также А. А. Дроздовская и Ю. П. Мельник [109], изучавшие гипергенную геохимию тория, показали значительную роль карбонатных комплексов среди его форм миграции в природных водах. По их данным, максимум подвижности тория (так же как и РЗЭ) характерен для кислых и щелочных сред. В кислых и околонейтральных водах при отсутствии достаточных концентраций аддендов его миграция осуществляется в виде Th^{4+} и гидрооксокомплексов $\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}$. В щелочных водах основным состоянием тория являются его карбонатные (и, видимо, фторкарбонатные) комплексы. Таким образом, изложенное свидетельствует о чрезвычайной близости гидрогеохимических особенностей РЗЭ и тория.

В связи с широким распространением РЗЭ в природных водах, особенно в водах месторождений этих элементов, рассмотрим возможность образования некоторых редкоземельных минералов в термодинамических и физико-химических условиях подземных вод зоны гипергенеза.

Флюоцерит CeF_3 . Предполагаем, что образование флюоцерита происходит по схеме $\text{Ce}^{3+} + 3\text{F}^- = \text{CeF}_3$. По данным Г. Б. Наумова, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковского [208], а также Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста [67], стандартные энергии соединений этой реакции при 298°K равны $\Delta G_{\text{CeF}_3}^\circ = -382,7$ ккал/моль; $\Delta G_{\text{Ce}^{3+}}^\circ = -161,5$ и $\Delta G_{\text{F}^-}^\circ = -66,08$ ккал/моль. Находим, что ΔG° реакции равно $-23,0$ ккал/моль, т. е. образование флюоцерита в стандартных условиях возможно. Рассмотрение реакции в условиях природных концентраций церия и фтора показало, что образование флюоцерита возможно при концентрациях церия и фтора, существующих в подземных водах нефелиновых сиенитов ($\text{Ce } n \cdot 100$ мкг/л, $\text{F } n \cdot 10$ мкг/л). По данным разных авторов, PP_{CeF_3} колеблется в пределах $n \cdot 10^{-15}$ — $n \cdot 10^{-18}$ (если использовать ΔG° рассмотренной реакции $\text{PP}_{\text{CeF}_3} = n \cdot 10^{-17}$). На рис. 28* приведено поле

* Учитывая многокомпонентность химического состава подземных вод, здесь и далее подобные рисунки можно рассматривать только как иллюстрацию порядка содержания компонентов, при которых вероятно образование соединений. Возможность образования того или иного соединения из подземных вод определяется не только его произведением активности, но и соотношениями между активностями конкурирующих ионов, участвующих в соединениях с одноименными катионами и анионами.

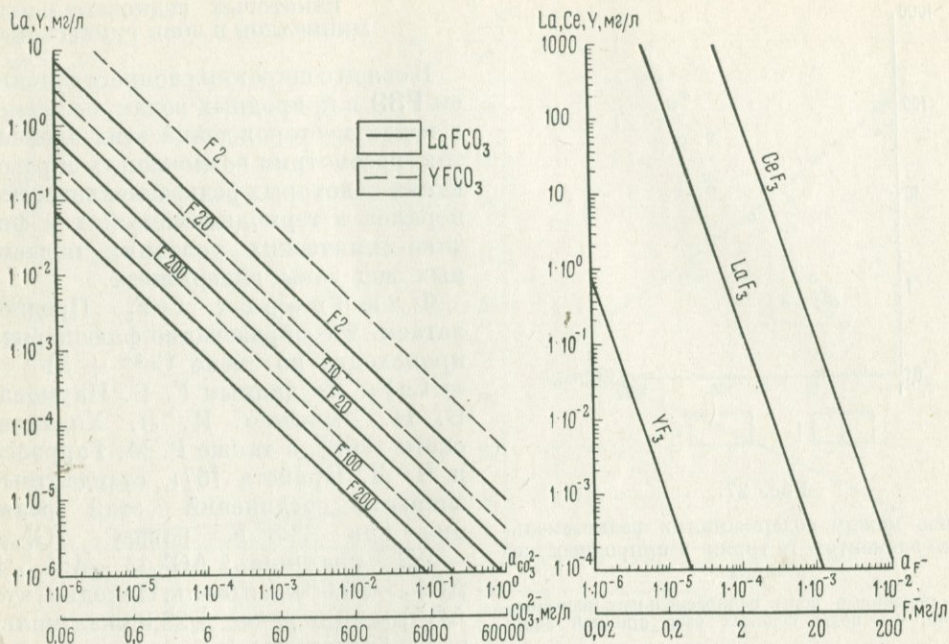


Рис. 28.

Диаграмма устойчивости фторкарбонатов (а) и фторидов (б) РЗЭ (расчетные данные для условий равенства концентраций и активностей при 25° С).

устойчивости флюоцерита в системе $\text{Ce}^{3+} - \text{F}^-$, исходя из его максимального ПР, равного $1 \cdot 10^{-15}$, т. е. даны максимальные содержания церия и фтора, при которых возможно образование флюоцерита.

Фторид иттрия. Если образование фторида иттрия происходит по схеме $\text{Y}^{3+} + 3\text{F}^- = \text{YF}_3$, то ΔG_{298}° реакции равно $-31,36$ ккал/моль, а $p_{\text{L}_{\text{YF}_3}} \sim 23$ ($\Delta G_{\text{YF}_3}^\circ - 393,7$; $\Delta G_{\text{Y}^{3+}}^\circ - 164,1$; $\Delta G_{\text{F}^-}^\circ - 66,08$ ккал/моль [67], [208]). Исходя из этих цифр образование фторида иттрия может идти при минимальных природных концентрациях иттрия и фтора ($\text{Y} n - n \cdot 10$ мкг/л; $\text{F} n - n \cdot 10$ мг/л). Поле устойчивости YF_3 в системе $\text{Y}^{3+} - \text{F}^-$ (исходя из ПР $_{\text{YF}_3}$, $1 \cdot 10^{-23}$) приведено на рис. 28.

Фторид лантана. По данным Д. И. Рябчикова и В. А. Рябухина [249], при 25° С ПР $_{\text{LaF}_3}$, $1,4 \cdot 10^{-18}$. Поле устойчивости LaF_3 в системе $\text{La}^{3+} - \text{F}^-$ (исходя из указанной цифры) показано на рис. 28.

Приведенные данные об условиях образования фторидов в простых системах $\text{TR}^{3+} - \text{F}^-$ свидетельствуют о том, что их образование возможно в условиях концентраций редкоземельных элементов и фтора, существующих в подземных водах месторождений.

Аналогичным образом мы подошли к оценке условий образования фторкарбонатов РЗЭ. Их произведения растворимости известны. По данным Я. Д. Фридмана и С. Д. Горохова [291], ПР $_{\text{LaCO}_3 \cdot \text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}}$ 0,6.

$\cdot 10^{-14}$, $\text{PR}_{\text{УСО}_2\text{F}} 4 \cdot 10^{-14}$. Из диаграммы устойчивости фторкарбонатов РЗЭ, представленной на рис. 33, следует, что их образование вполне возможно из грунтовых вод месторождений, содержащих $0, n - n$ мг/л карбонатов, n мг/л фтора и $n \cdot 100$ мкг/л РЗЭ.

Также малорастворимыми являются фосфаты РЗЭ. Например, при 25°C $\text{pL}_{\text{CePO}_4} 21,3$, $\text{pL}_{\text{LaPO}_4} 22,43$ [208]. Поэтому образование в зоне гипергенеза водных фосфатов типа рабдофанита $\text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, черчита $\text{YPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ возможно при минимальных количествах редкоземельных элементов и фосфора в подземных водах.

БЕРИЛЛИЙ

Совсем недавно предполагали, что бериллий является немигрирующим в подземных водах элементом. Такое предположение было основано главным образом на устойчивости основных минералов бериллия в зоне гипергенеза (берилл, хризоберилл, бертрандит, фенакит, эвклаз). Мнение о неподвижности бериллия в подземных водах долгое время трудно было опровергнуть из-за отсутствия достаточно чувствительных методик его определения в водах. Исходя из кларка бериллия ($0,000 n\%$), чувствительность определения бериллия в водах должна быть $0,00 n - 0,0 n$ мкг/л. Такие чувствительности определения бериллия в водах были получены лишь в конце 50-х годов. До наших исследований сведения о геохимии бериллия в подземных водах ограничивались единичными данными о его распространении в подземных водах [38, 72, 186, 233, 286]. Было установлено, что в водах районов бериллийсодержащих месторождений обнаруживается бериллий в количествах $0, n - n$ мкг/л. Это позволило многим исследователям

сделать вывод о возможности применения гидрогеохимического метода для поисков месторождений бериллия. Наши многолетние исследования в различных рудных районах [163] показали, что при существующей чувствительности метода определения ($\sim 0,05$ мкг/л) бериллий относительно часто обнаруживается как в водах бериллиевых месторождений, так и в водах других месторождений (особенно в районах бериллиеносных провинций). При этом было установлено, что в определенных гидрогеохимических условиях содержания бериллия в водах возрастают до десятков и даже сотен микрограммов на литр. Отсюда нами был сделан вывод, что бериллий не такой уж плохой мигрант, как это предполагалось раньше. Аналогичные выводы были сделаны недавно минералогами и геохимиками. А. И. Гинзбург и В. Т. Шацкая [78], а также Н. А. Григорьев [95—97] обнаружили существование гипергенных фосфатов и арсенатов бериллия. Эти факты в сочетании с развитием вторичных ореолов вокруг бериллиевых месторождений указанные авторы расценили как свидетельство миграции бериллия в зоне окисления месторождений. Таким образом, к настоящему времени было накоплено достаточное количество данных, свидетельствующих о миграции бериллия в подземных водах.

Нами были проведены детальные исследования по изучению геохимии бериллия в подземных водах ряда районов. Эти исследования включали как полевые исследования в районах различных генетических типов месторождений бериллия (пегматитовых, пневматолитогидротермальных и гидротермальных), так и экспериментальные, для объяснения существования и причин наблюдаемых распре-

делений бериллия в водах. В процессе исследований бериллий в водах постоянно определяли колориметрическим методом с морином [243]. Чувствительность метода 0,05—0,1 мкг/л. Поскольку бериллий является типичным элементом-комплексобразователем, в методику определения введены операции по кислотному разрушению его комплексных соединений. Специфика этих операций является общей для всех элементов - комплексобразователей (см. главу I). Постоянному введению этих операций предшествовало сопоставление результатов параллельных определений бериллия методами с разрушением комплексов и без их разрушения. Это сопоставление было проведено на примере вод Уральского массива миаскитовых нефелиновых сиенитов. По результатам 130 параллельных определений бериллия в водах этого массива было установлено, что:

а) во всех случаях, где был определен бериллий, его содержания, полученные после кислотного разрушения, оказались большими. Средняя разница между определениями составляла 55%;

б) разрушение комплексов позволило определить бериллий в 50% проб, где с помощью обычной методики (без разрушения комплексов) он не был обнаружен.

Таким образом, введение в методику определения бериллия операций по кислотному разрушению комплексов было совершенно необходимо.

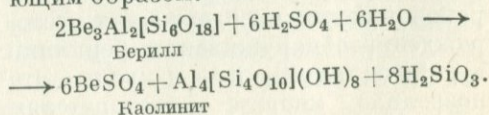
ИЗМЕНЕНИЕ ОСНОВНЫХ МИНЕРАЛОВ БЕРИЛЛИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ УСЛОВИЯХ

По своей устойчивости в зоне гипергенеза среди минералов бериллия можно выделить две группы:

а) силикаты (берилл, берtrandит,

фенакит, эвклаз и др.) и б) минералы, содержащие железо, марганец и серу в низких валентностях (гельвин, даналит и гентгельвин).

До недавнего времени считали, что силикаты бериллия абсолютно устойчивы в зоне гипергенеза. Это суждение было опровергнуто экспериментами С. Дусэ [364]. Им было показано, что при взаимодействии берилла с кислыми водами бериллий переходит в раствор. Установлено, что максимальное разложение бериллиевых силикатов происходит в случае наличия на месторождениях пирита и флюорита. Образующаяся при окислении пирита серная кислота увеличивает агрессивность вод по отношению к силикатам (известно, что именно H_2SO_4 применяется для выщелачивания бериллиевых силикатов в его технологии). Для оценки интенсивности перехода бериллия в подземные воды в условиях, близких к природным, нами совместно с В. М. Жариковой были проведены простейшие эксперименты по выщелачиванию бериллиевых руд. Условия экспериментов были следующие: бериллиевую руду, содержащую 0,5% бериллия, выщелачивали однократно в статических условиях природной водой, подкисленной серной кислотой до pH 1—2 при весовом T : Ж = 1 : 10. После перемешивания, отстаивания в течение суток и фильтрования в растворе было обнаружено 800 мкг/л бериллия. Таким образом, кислые воды интенсивно выщелачивают бериллий из бериллийсодержащих минералов. Схему сернокислотного выщелачивания силикатов бериллия можно представить следующим образом.



Выщелачивание бериллиевых силикатов также интенсифицируется в случае наличия в рудах флюорита в парагенезе с пиритом. При действии серной кислоты на флюорит по схеме $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$ образуется плавиковая кислота, которая способствует растворению бериллиевых силикатов. Это связано не только с простым увеличением агрессивности вод по отношению к силикатам, но и с образованием устойчивых комплексных соединений бериллия с фтором. Случаи интенсификации разложения бериллиевых минералов при наличии в рудах большого количества флюорита описаны А. И. Гинзбургом и В. Т. Шацкой [78].

Бериллиевые минералы, содержащие железо, марганец и серу в низких валентностях (минералы группы гельвин, даналит, гентгельвин), разлагаются в зоне гипергенеза несколько лучше. Они окисляются и покрываются пленкой Fe—Mn гидроокислов. Процесс окисления этих минералов сопровождается разрушением кристаллической решетки и извлечением из нее бериллия.

Надо специально подчеркнуть, что источником бериллия для подземных вод могут являться не только его собственные минералы, но и многие другие бериллийсодержащие минералы, в том числе и порообразующие [97]. Распределение бериллия в последних в значительной степени определяется металлогеническими особенностями регионов. В бериллиеносных металлогенических провинциях содержание бериллия в порообразующих минералах (например, в плагиоклазах) может увеличиваться на один-два порядка. В связи с этим гипергенное преобразование порообразующих минералов гранитоидов приводит к выносу берил-

лия подземными водами. Коэффициент устойчивости бериллия в корках выветривания всегда много ниже единицы. По данным В. В. Буркова и Е. К. Подпориной [39а], он колеблется от 0,85 до 0,53.

ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ БЕРИЛЛИЯ В ГРУНТОВЫХ ВОДАХ БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Гипергенное преобразование бериллийсодержащих минералов приводит к обогащению бериллием подземных вод, взаимодействующих с этими минералами. Наиболее распространенные содержания бериллия в грунтовых водах вне его месторождений (фоновые содержания) обычно составляют сотые доли микрограмма на литр, или ниже чувствительности определения ($< 0,05$ мкг/л). Большие содержания бериллия в грунтовых водах в подавляющем большинстве случаев обусловлены или взаимодействием вод с бериллиевой минерализацией или их формированием в пределах массивов бериллиеносных гранитоидов. Распределение бериллия в подземных водах бериллийсодержащих месторождений можно видеть на рис. 29, а пределы его абсолютных содержаний в табл. 39.

Как видно из табл. 39, содержания бериллия в грунтовых водах месторождений могут быть значительны. Наибольшие количества бериллия (до $n \cdot 100$ мкг/л) были обнаружены в водах гидротермальных месторождений, характеризующихся наличием кислых вод, а также в водах пневматолито-гидротермальных месторождений, обладающих повышенными содержаниями фтора. Минимальными содержаниями бериллия характеризуются воды пегматитовых

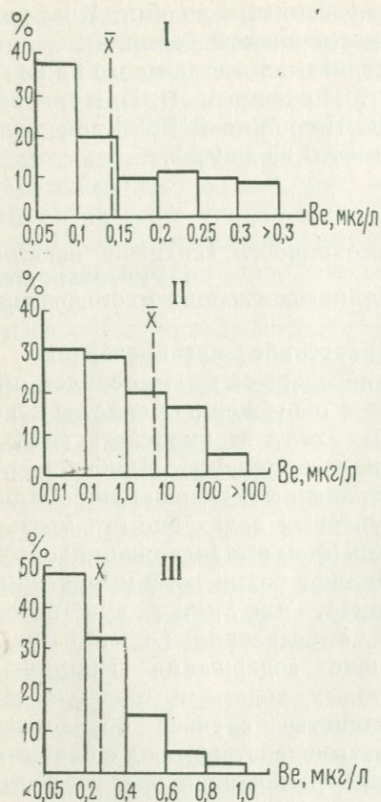


Рис. 29.

Гистограммы распределения бериллия в подземных водах месторождений редких элементов.

I — пегматиты ($n = 52$), II — пневматолито-гидротермальные и гидротермальные месторождения ($n = 72$); III — мicasитовые нефелиновые сиениты ($n = 74$).

месторождений, имеющие околонеутральные среды и низкие содержания фтора (< 1 мг/л). Для выяснения причин такой зависимости содержания бериллия в водах от их химического состава остановимся на возможных формах нахождения бериллия в подземных водах.

Существование бериллия в подземных водах возможно как в виде простого катиона Be^{2+} , так и в виде

комплексных соединений (оксо-, фтор-комплексные и др.) [215, 275]. В случае отсутствия достаточных концентраций аддендов основным состоянием бериллия в околонеутральных водах являются его оксосоединения и, видимо, их полимерные производные типа $[Be_n(OH)_n]^{n+}$ (судя по литературе, наиболее вероятен $Be_3(OH)_3^{3+}$). В присутствии достаточных концентраций аддендов (F^- , CO_3^{2-} и др.) образуется целая гамма комплексных соединений*.

Из числа аддендов подземных вод наибольшая вероятность образования комплексов характерна для бериллия с фтором. Эти комплексы обладают значительной устойчивостью (см. главу II), достаточно полно изучены.

Понятно, что при увеличении концентраций аддендов (например, фтора) степень закомплексованности бериллия должна возрастать. Это хорошо видно на рис. 30, где на основе расчетов показана роль различных фторкомплексов (в процентном выражении) в водах, содержащих бериллий и фтор. Из рис. 30 видно, что в таких водах формы нахождения бериллия последовательно изменяются при увеличении содержания фтора. При малых содержаниях фтора основными формами бериллия являются его катионы, гидрооксокомплексы, а также положительные фторкомплексы низших порядков. При увеличении содержания фтора в водах образуются отрицательные фторкомплексы бериллия. Образование последних должно способствовать водной миграции бериллия, так как

* В литературе имеются сведения о природных комплексных соединениях бериллия с органическим веществом [192], но возможность образования таких соединений в подземных водах пока неясна.

Содержания бериллия и фтора в водах бериллийсодержащих месторождений

Типы месторождений	Химический состав	рН	Содержание	
			бериллия, мкг/л	фтора, мг/л
Пегматитовые	HCO ₃ -Ca	5-7	0, n	0, n
	HCO ₃ -Ca	7-8	0, n	0, n
	HCO ₃ -Ca, SO ₄ -Ca	6-8	0, n	0, n
Пневматолито-гидротермальные	HCO ₃ -Ca	5-7	0, n - n · 10	0, n - n
	HCO ₃ -Ca, SO ₄ -Ca	1-6	n - n · 100	0, n - n · 10
Гидротермальные	HCO ₃ -Ca	6-8	0, n	0, n - n
	HCO ₃ -Na, CO ₃ -Na	6-12	0, n	n - n · 1000
F-Si-Na				
HCO ₃ -Ca				

основная масса рыхлых гипергенных (глинистых) образований имеет отрицательный заряд. Это предположение было проверено нами совместно с Н. Г. Петровой экспериментально. Условия экспериментов были следующие: осаждение бериллия каолинитом и монтмориллонитом вели одно-

кратно в статических условиях (в стаканах емкостью 1 л) *. Используемые

* Был использован аскангельский монтмориллонит (Na-Ca с емкостью ~110 мг-экв на 100 г) и просянский каолинит (Ca-Mg с емкостью 5-5,5 мг-экв на 100 г). Эти глины и данные о них были любезно нам предоставлены Л. И. Кульчицким.

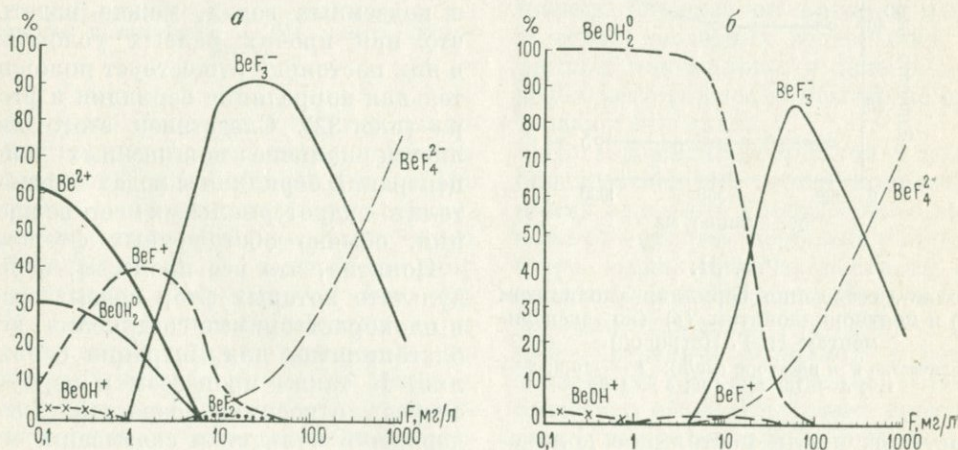


Рис. 30.

Соотношение форм бериллия в системе Be²⁺ - F⁻ (20° С).

а - рН 5; б - рН 6,5.

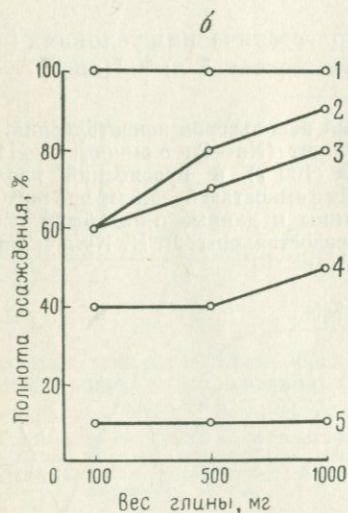
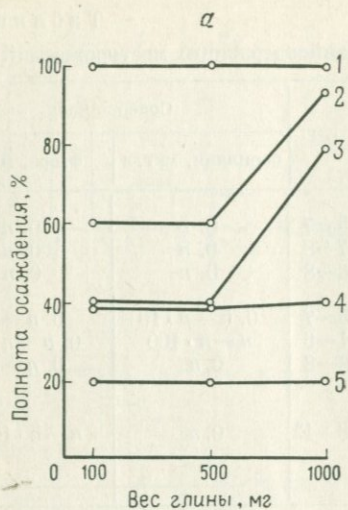


Рис. 31.

Полнота осаждения бериллия каолинитом (а) и монтмориллонитом (б) (по экспериментам Н. Г. Петровой).

Количество F в растворе (мг/л): 1 — < 0,2; 2 — 1,0; 3 — 10; 4 — 100; 5 — 1000.

растворы имели постоянное количество бериллия (100 мг/л) и различные количества фтора (от 0 до 1000 мг/л). Фтор вводили в виде NaF. Количество сорбента изменяли от

100 до 1000 мг/л. Раствор перемешивали, отстаивали в течение суток, фильтровали, центрифугировали и определяли в нем оставшееся количество бериллия. Результаты экспериментов приведены на рис. 31. Из рисунка видно, что при увеличении концентрации фтора полнота осаждения бериллия неуклонно снижается. Может быть несколько причин этого, и в первую очередь образование упоминавшихся отрицательных комплексов бериллия. Видимо, немалое значение имеет и конкурирующее влияние натрия (фтор вводили в виде NaF). Но независимо от объяснения, уменьшение полноты осаждения бериллия в присутствии соединений фтора очевидно*. Таким образом, теоретические и экспериментальные данные свидетельствуют о значительном влиянии фтора на гипергенную миграцию бериллия. Оно проявляется в увеличении агрессивности подземных вод в присутствии HF, образовании фторкомплексов и т. д. Обращаясь к фактическому материалу по распространению бериллия в подземных водах, можно видеть, что при прочих равных условиях в них постоянно существует положительная корреляция бериллия и фтора (рис. 32). Следствием этого является наличие повышенных концентраций бериллия в водах пневматолито-гидротермальных месторождений, обычно обогащенных фтором.

Понятно, что все процессы, в результате которых фтор связывается в плохо растворимые соединения, неблагоприятны для миграции бериллия. К таким процессам в первую очередь относится возрастание содержания кальция и связывание им

* Здесь остался невыясненным вопрос об устойчивости бериллия в глинах и о его количествах, способных к ионному обмену.

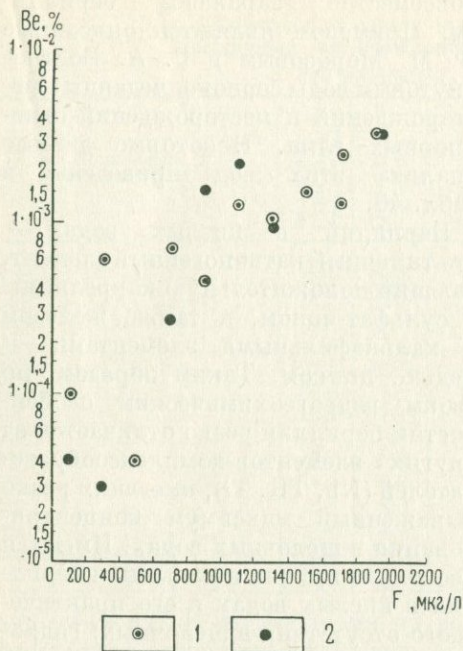


Рис. 32.

Связь между содержаниями бериллия и фтора в подземных водах пневматолиго-гидротермального месторождения (по данным В. З. Рубейкина).

1 — спектральный анализ сухих остатков; 2 — анализ концентратов с CdS (метод ЛТИ — ВИТР).

фтора во флюорит и другие плохо-растворимые гипергенные новообразования — алюмофториды и др. Поэтому в подземных водах обычно наблюдается обратная зависимость бериллия и фтора, с одной стороны, и кальция — с другой (рис. 33). В связи с этим в общей схеме горизонтальной гидрогеохимической зональности благоприятность для водной миграции бериллия уменьшается по мере перехода от маломинерализованных грунтовых вод выщелачивания к более минерализованным кальциевым водам зоны континентального засоления. Особенно неблаго-

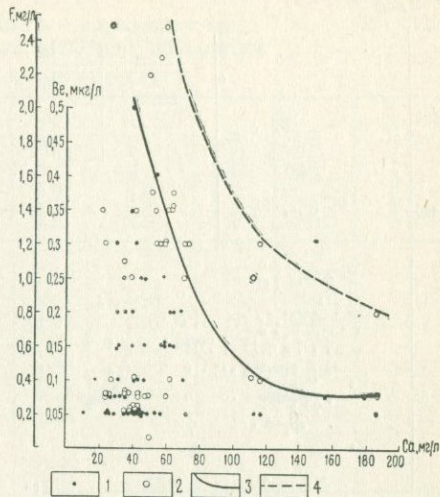


Рис. 33.

Влияние кальция на содержания бериллия и фтора в подземных водах бериллиево-редкоземельного месторождения (по материалам Н. Г. Петровой).

Содержания: 1 — бериллия; 2 — фтора. Линия, ограничивающая содержания: 3 — бериллия; 4 — фтора.

приятные условия для водной миграции бериллия характерны для кальциевых ландшафтов аридной зоны. В водах последних содержания бериллия минимальны и даже в пределах месторождений обычно не превышают 0,7 мг/л.

Но содержание бериллия в водах определяется не только концентрациями аддендов. Гораздо более важной особенностью бериллия является четко выраженная зависимость его концентраций от кислотно-щелочных условий подземных вод. Дело в том что содержание бериллия в водах зависит от pH вод (рис. 34). Статистическое обобщение всего имеющегося у нас материала по содержанию бериллия в водах (~700 анализов), показало, что величина pH 7,5—8 является тем пределом, выше которого бериллий в минимальных кон-

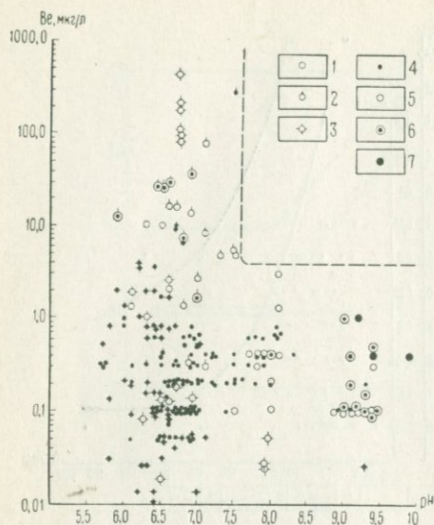


Рис. 34.

Зависимость содержаний бериллия от рН и фтороносности подземных вод.

1 — подземные воды массивов щелочных пород; 2 — подземные воды пегматитовых и пневмато-литно-гидротермальных месторождений; 3 — угле-кислые воды Центрального Кавказа и Чеш-ского массива. Содержание фтора в водах (мг/л): 4 — менее 1; 5 — 1—10; 6—10—100; 7 — бо-лее 100.

центрациях обнаруживается очень редко. Это общее свойство гидрогеохимии бериллия, подтвержденное нами в результате специального изучения геохимии разных генетических типов подземных вод (щелочные термы гранитоидов, щелочные озера на кристаллических породах, резко щелочные фтор-силикатные воды бериллиеносных нефелиновых сиенитов). Малые содержания бериллия в щелочных водах подтверждены и данными других исследователей, пользовавшихся спектральными методами анализа [21, 233].

Наоборот, околонейтральные и особенно кислые воды могут содержать весьма высокие концентрации бериллия (десятки и сотни мкг/л). В бериллиеносных провинциях кислые воды

повсеместно заражены бериллием. Примером являются описанные В. М. Морозовым и Г. А. Вострокнутовым воды серноколчеданных месторождений и месторождений огнеупорных глин. Некоторые данные анализа этих вод приведены в табл. 40.

Бериллий в кислых водах — это типичный катионогенный элемент, дающий положительную корреляцию с сульфат-ионом, а также железом и халькофильными элементами — медью, цинком. Таким образом, по своим гидрогеохимическим особенностям бериллий резко отличается от других элементов-комплексобразователей (Nb, TR, Ti), имеющих резко выраженный максимум концентрирования в щелочных водах. Имеются несколько причин накопления бериллия в кислых водах и его практического отсутствия в щелочных: гидролиз комплексных соединений бериллия, образование фосфатов бериллия, осаждение его гидроокислами железа.

Гидролиз комплексных соединений бериллия. Гидролиз природных концентраций бериллия начинается с рН $\sim 5-6$. Произведение растворимости его гидроокиси, по данным различных авторов, колеблется от $2 \cdot 10^{-18}$ до $2 \cdot 10^{-26}$ [215]. Исходя из этих цифр, процесс образования гидроокиси даже при малых концентрациях бериллия должен был бы приводить к практическому удалению его из подземных вод при рН $\sim 6-7$ (см. рис. 3). Но в природных водах этого не наблюдается. Как мы уже отмечали, резкий спад содержаний бериллия в этих водах начинается позже. Видимо, комплексобразование, препятствуя гидролизу бериллия, сдвигает диапазон его наиболее интенсивного проявления в щелоч-

Химический состав (мг/л) кислых грунтовых вод различных месторождений бериллиеносной провинции (по данным Г. А. Вострокнутава)

Компоненты и показатели	Железные руды Алабасного типа	Огнеупорные глины (I)	Бериллиевые руды	Железные руды	Каменные угли	Огнеупорные глины (II)	Огнеупорные глины (III)	Серно-кислые руды
Na ⁺ + K ⁺	289	1825	2.3	100.3	—	747	39.1	—
Ca ²⁺	212	196	120	398	446	196	350	21.2
Mg ²⁺	39	5.7	12.2	113.5	140	57	169.5	54.2
Cl ⁻	1.7	7.4	49.7	51	11.5	27	688	—
SO ₄ ²⁻	2235	4227	165	1600	3417	2238	1425	3525
HCO ₃ ⁻	36.6	73	140.3	12.2	Не обн.	12	—	Не обн.
Be	0.520	0,083	0,047	0,134	0,047	0,027	0,020	0,022
Fe ³⁺	—	80	Не обн.	—	—	62	320	—
Fe ²⁺	150	100	0.8	1.5	—	1	2	1200
Cu	>4	0.8	—	0.12	0.002	0.001	2.0	80.0
Zn	25	8.0	—	1.5	0.003	4.0	50.0	50.0
pH	<4	4.7	6.8	4	4.8	<4	4.0	<4
Минерализация	3263	5331	0.420	2230.8	4015	3278	2974	—

ную сторону. В то же время из результатов изучения фактического распространения бериллия в природных водах ясно, что комплексы бериллия разрушаются, не выдерживая возрастания щелочности. В связи с этим возникает вопрос — до какой же щелочности сдвигается рН гидролиза бериллия в природных водах при разных концентрациях аддендов.

В настоящее время для бериллия известен порядок величин констант нестойкости многих его комплексов. Поэтому указанный вопрос можно решить расчетным путем, исходя из констант нестойкости его комплексных соединений и концентраций отдельных аддендов. Для расчета были взяты воды, содержащие бериллий и фтор. Константы нестойкости фтор-комплексов бериллия, по данным разных авторов, имеют близкие, но несколько различающиеся значения, поэтому в настоящее время с помощью расчетов нельзя точно определить границы существования тех

или иных форм бериллия в природных водах, тем более, что в этих водах вследствие многокомпонентности должны существовать не простые комплексы элемента (с одним аддендом), а смешанные (с несколькими аддендами). Тем не менее с помощью расчетов возможно показать общие тенденции в изменении форм нахождения бериллия, а также направление и ориентировочные пределы протекания тех или иных процессов. Для расчета воспользуемся методикой, охарактеризованной в главе I. В водном растворе, содержащем бериллий и фтор, общее количество бериллия равно сумме концентраций его комплексов и гидроокисных соединений:

$$\sum \text{Be} = [\text{Be}^{2+}] + [\text{BeF}^+] + [\text{BeF}_2] + [\text{BeF}_3^-] + \\ + [\text{BeF}_4^{2-}] + [\text{BeOH}^+] + [\text{Be}(\text{OH})_2]$$

Суммарные константы нестойкости фтор- и оксокомплексов приведены в работе А. В. Новоселовой и Л. Р. Ба-

дановой [215], а также в «Справочнике химика» (1964 г.).

$$\frac{[\text{Be}^{2+}][\text{F}^-]}{[\text{BeF}^+]} = k_1 = K_1 = 5,1 \cdot 10^{-5},$$

$$\frac{[\text{BeF}^+][\text{F}^-]}{[\text{BeF}_2]} = k_2 \text{ или}$$

$$\frac{[\text{Be}^{2+}][\text{F}^-]^2}{[\text{BeF}_2]} = k_1 k_2 = K_2 = 5,1 \cdot 10^{-7},$$

$$\frac{[\text{BeF}_2][\text{F}^-]}{[\text{BeF}_3^-]} = k_3 \text{ или}$$

$$\frac{[\text{Be}^{2+}][\text{F}^-]^3}{[\text{BeF}_3^-]} = k_1 k_2 k_3 = K_3 = 5,1 \cdot 10^{-12},$$

$$\frac{[\text{BeF}_3^-][\text{F}^-]}{[\text{BeF}_4^{2-}]} = k_4 \text{ или}$$

$$\frac{[\text{Be}^{2+}][\text{F}^-]^4}{[\text{BeF}_4^{2-}]} = k_1 k_2 k_3 k_4 = K_4 = 4,2 \cdot 10^{-17},$$

$$\frac{[\text{Be}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{BeOH}^+]} = k'_1 = K'_1 = 3,3 \cdot 10^{-8},$$

$$\frac{[\text{BeOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Be}(\text{OH})_2^0]} = k'_2 \text{ или}$$

$$\frac{[\text{Be}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{[\text{Be}(\text{OH})_2^0]} = k'_1 k'_2 = K'_2 = 1,7 \cdot 10^{-18}.$$

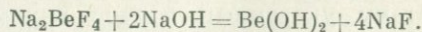
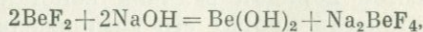
Исходное уравнение для расчета следующее:

$$\sum \text{Be} = [\text{Be}^{2+}] \left[1 + \frac{[\text{F}^-]}{K_1} + \frac{[\text{F}^-]^2}{K_2} + \frac{[\text{F}^-]^3}{K_3} + \frac{[\text{F}^-]^4}{K_4} + \frac{[\text{OH}^-]}{K'_1} + \frac{[\text{OH}^-]^2}{K'_2} \right].$$

В последнем выражении, принимая суммарное количество бериллия за 100% и решая выражение в квадратных скобках, при разных рН путем подстановки различных концентраций фтора, получим процентное соотношение присутствующих во фтороносных водах комплексов и процент бериллия, подвергшегося гидролизу.

Результаты расчета приведены на рис. 35. Из рисунка видно, что: а) при увеличении содержаний фтора гидролиз основной части бериллия все более сдвигается в щелочную сторону; б) при обычных для природных вод содержаниях фтора < 5—10 мг/л влияние процесса гидролиза на его фторкомплексы начинает ощущаться с рН 6,5—7,0. При рН 8,0—8,5 для существования значительных количеств бериллия в водах необходимы содержания фтора более 20—25 мг/л; в) при рН 9,0—9,5 существование бериллия в водах возможно только при очень высоких содержаниях в них фтора (> 500 мг/л).

Полученные расчетные данные принципиально совпадают с результатами экспериментальных исследований по химии бериллия во фторсодержащих средах. А. В. Новоселовой и другими [213, 215] показано, что при действии NaOH на растворы фторбериллатов осаждение гидрокси бериллия происходит начиная с рН 7,5. Механизм гидролиза бериллия во фторсодержащих растворах не совсем ясен. А. В. Новоселова и Л. П. Бацанова [215] пишут, что, по данным А. К. Sen-Gupta, гидролиз бериллия происходит в две стадии:



Другие авторы, например И. В. Танаев и Е. П. Щеглова [276], дают несколько иные схемы гидролиза фторкомплексов бериллия.

Резюмируя изложенное о гидролизе фторкомплексов бериллия, отметим, что при рН 9—10 гидролиз бериллия даже в концентрированных фтороносных водах уже заканчивается, поэтому в них возможно наличие только незначительных ко-

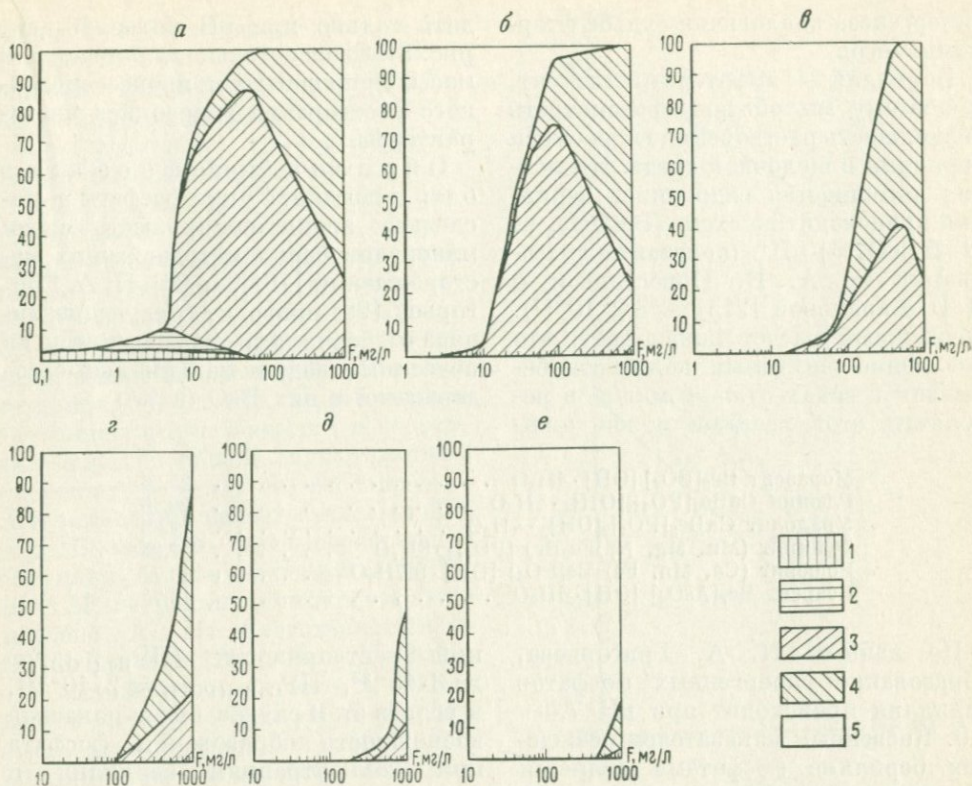


Рис. 35.

Поля устойчивости форм бериллия во фтороносных водах в зависимости от pH (расчетные данные для 25° С).

a — pH 6; *b* — pH 7; *c* — pH 8; *d* — pH 9; *e* — pH 10. Формы нахождения бериллия: 1 — Be^{2+} ; 2 — BeF^+ ; 3 — BeF_2 ; 4 — BeF_3^- ; 5 — $\text{Be}(\text{OH})_2$.

лиществ бериллия*. Это было подтверждено нашими исследованиями щелочных массивов. Установлено, что фторсиликатные щелочные (pH > 10) воды, формирующиеся в бериллийсодержащих агпитовых нефелиновых сиенитах, содержат бериллий в количествах всего 0,2 мкг/л (см. табл. 39). Следует отметить, что в щелочных водах, помимо фтор-

комплексов, должны быть и другие комплексы бериллия, например карбонатные — типа $\text{Be}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, гидрокарбонатные и др. [83]. В настоящее время константы неустойчивости этих комплексов неизвестны, поэтому сказать что-либо определенное о роли этих комплексов в миграции бериллия в щелочных природных водах пока не представляется возможным. Но так как в наиболее карбонатных щелочных водах бериллий также практически не обнаруживается, можно думать, что судьба карбонатных комплексов бериллия в зоне

* Изложенные положения о гидролизе соединений бериллия в подземных водах подтверждают обнаружение минерала бехота ($\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$) в измененных породах пегматитов [365].

гипергенеза аналогична судьбе фтор-комплексов.

Бериллий — амфотерный элемент, и поэтому мы обязаны рассмотреть возможность растворения гидроокиси бериллия в щелочной среде. Кислотная диссоциация гидроокиси бериллия происходит по схеме $(\text{Be}(\text{OH})_2) \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{HBeO}_2^- + \text{H}^+$ (константа диссоциации по А. В. Новоселовой и Л. П. Бацановой [215] — $3,2 \cdot 10^{-17}$). Несложный расчет показывает, что появление ощутимых количеств бериллия в водах ($0, n - n$ мкг/л) в результате этой реакции можно ожи-

дать только при рН более 10 (см. рис. 3). Следовательно, для основной массы природных вод процесс щелочного растворения гидроокиси не характерен.

Образование фосфатов бериллия. Такие фосфаты в последнее время обнаружены среди минералов бериллийсодержащих месторождений [78, 95, 96]. Н. А. Григорьев [96] приводит следующие минералы бериллия, осаждающиеся из подземных вод, и максимальные содержания в них BeO (в %):

Моразит $\text{Be}_3[\text{PO}_4][\text{OH}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25.26
Глюцин $\text{CaBe}_4[\text{PO}_4]_2[\text{OH}]_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	29.46
Уралолит $\text{CaBe}_3[\text{PO}_4]_2[\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	19.63
Фейхит $(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Na})\text{Fe}_2\text{Be}_2[\text{PO}_4]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7.26
Ротерит $(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{Be}[\text{PO}_4][\text{OH}] \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$	13.74
Беарсит $\text{Be}_2[\text{AsO}_4][\text{OH}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16.75

По данным Н. А. Григорьевой, образование гипергенных фосфатов бериллия происходит при рН 7,5—8,0. Косвенным показателем осаждения бериллия фосфатами является обычно наблюдаемая в околонейтральных и щелочных водах бериллиевых месторождений отрицательная корреляция между бериллием и фосфором (по расчетам И. В. Батуринской эта корреляция выражается значимым коэффициентом корреляции: 0,34 при $n = 29$). Используя термодинамические константы фосфатов [184, 208, 67], мы определили для 25°C произведения растворимости простого фосфата бериллия $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$ и кальциевого $\text{CaBe}_2(\text{PO}_4)_2$. Надо отметить, что ΔG_{298}° отдельных компонентов, образующих фосфаты бериллия, у разных авторов имеют разные значения, поэтому произведения растворимости фосфатов, вычисляемые из ΔG_{298}° реакции, имеют также разные значения. Здесь мы приводим максимальные значения произведе-

ний растворимости ($\text{Pr}_{\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2} \approx 3 \cdot 10^{-25}$, $\text{Pr}_{\text{CaBe}_2(\text{PO}_4)_2} \approx 2 \cdot 10^{-27}$), и если в этом случае будет показана возможность образования фосфата при концентрациях бериллия и фосфора, существующих в подземных водах, то при меньших значениях произведений растворимости эта возможность будет еще более вероятной. Исходя из приведенных цифр мы рассчитали поля устойчивости фосфатов бериллия (рис. 36). Из рис. 36 видно, что потребные для образования фосфатов бериллия количества бериллия и фосфора резко снижаются в случае образования кальциевых фосфатов бериллия. При этом с ростом содержания кальция количества бериллия и фосфора, необходимые для образования фосфатов, неуклонно снижаются. Отсюда следует, что наиболее интенсивное образование фосфатов бериллия должно происходить на участках распространения подземных вод с повышенными содержаниями кальция.

Осаждению бериллия фосфатами может препятствовать образование комплексных фосфатных соединений бериллия (pK_1 порядка 3—4).

Осаждение бериллия гидроокислами железа (и марганца). Бериллий — элемент-комплексобразователь с ярко выраженными катионогенными свойствами. Эксперименты по ионному обмену показывают, что преобладающая часть бериллия в водах находится в виде простых и комплексных катионов (табл. 41). Преобладание катионных форм бериллия в подземных водах в общем случае должно уменьшать полноту его соосаждения гидроокислами железа в кислых средах. В «чистом» виде соосаждение бериллия (в концентрациях 10^{-9} — 10^{-14} М) гидроокислами железа было изучено А. И. Севастьяновым и Н. П. Руденко [254]. Ими показано, что соосаждение, близкое к 100%, может быть уже при pH 4—6. При этих pH легкогидролизующийся бериллий образует полимерные формы из основных солей бериллия, которые и захватываются образующейся гидроокисью железа. А. И. Севастьянов и Н. П. Руденко отмечают,

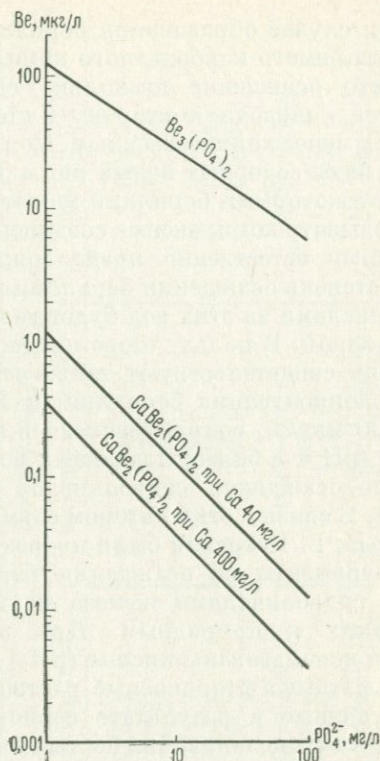


Рис. 36.

Диаграмма устойчивости фосфатов бериллия (расчетные данные для условий равенства концентраций и активностей при 25°C).

Таблица 41

Количество катионных и анионных форм бериллия в водах

Эксперимент	Формула химического состава вод	pH $\frac{E}{E}$, мг/л	Валовое количество бериллия, мг/л	Катионит КУ-2	Анионит АВ-7	Катионные формы, %	Анионные формы, %
Эксперимент 1	$M_{0,400} \frac{HCO_3^+ SO_4^+}{Ca68Mg24}$	$\frac{7,0}{3}$	95			70	30
Обнаружено в фильтрате							
Поглощено				26	64		
Эксперимент 2	$\frac{SO_4^+}{CaFeAl}$	$\frac{1-2}{40}$	800			100	0
Обнаружено в фильтрате							
Поглощено				< 5 ~ 800	800		

что в случае образования бериллием растворимого карбонатного комплекса его осаждение несколько сдвигается в щелочную сторону и становится менее количественным. Подземные воды содержат целый ряд аддендов, с которыми бериллий может образовывать комплексные соединения, поэтому естественно предположить, что степень осаждения бериллия гидроокислами из этих вод будет далеко не полной. В пользу этого предположения свидетельствуют также высокие концентрации бериллия ($n \cdot 10 - n \cdot 100$ мкг/л), сохраняющиеся в кислых (рН 4 и более) подземных водах после осаждения гидроокислов железа. В связи с этим автором совместно с Н. Г. Петровой были проведены эксперименты по осаждению бериллия гидроокислами железа из вод, близких к природным. При этом были использованы кислые (рН 1—2) сульфатные и фтороносные растворы, полученные в результате сернокислотного выщелачивания бериллиевых руд*. Осаждение вели в статических условиях в стаканах емкостью 0,5 л. Железо вводили в виде $FeCl_3$ с последующей доводкой рН в первой серии опытов до 4—5 и до 7—7,5 — во второй. Количество сорбента изменяли от 5 до 1000 мг/л. После отстаивания в течение суток растворы фильтровали, центрифугировали и определяли в фильтрате оставшееся количество бериллия. В результате экспериментов было установлено, что средняя (из двух экспериментов) полнота осаждения бериллия из кислых сульфатных и фтороносных вод даже при содержаниях осаждаемого железа до 400 мг/л не превышала 30%. Таким образом, так же, как и в слу-

чае с другими элементами-комплексобразователями (ниобий и др.), наблюдается значительное влияние химического состава вод на осаждение из них бериллия. С ростом концентраций аддендов и минерализации вод полнота соосаждения бериллия гидроокислами снижается. Это позволяет бериллию сохраняться в кислых водах даже при значительных массах железа, выпадающих из этих вод.

Осаждение бериллия гидроокислами из околонейтральных фтороносных вод (рН 7—7,5) происходит с гораздо большей интенсивностью (полнота осаждения 100%). В сущности, это понятно, так как наиболее полное осаждение катионов гидроокислами железа происходит при $pH > 6-7$.

Таким образом, большая благоприятность кислых сред для водной миграции бериллия очевидна. Эта благоприятность в сочетании с высокой агрессивностью кислых вод по отношению к бериллийсодержащим минералам определяет наличие максимальных концентраций бериллия именно в кислых водах бериллийсодержащих месторождений.

И, наконец, в заключение рассматривая гидрогеохимию бериллия в зоне гипергенеза мы должны подчеркнуть в целом значительную роль мелкодисперсного материала в его извлечении из водной сферы миграции. Преобладание среди форм миграции бериллия катионных форм (простых или комплексных) способствует извлечению его из вод как в составе осадков, так и в составе дисперсного материала, выносимого поверхностными водами. Процессы осаждения бериллия из вод приводят прежде всего к обогащению им рыхлых гипергенных новообразований районов бериллиевых месторождений (особенно

* Эти воды имели следующий химический состав (в мг/л): $Na^+ + K^+$ 16; Ca^{2+} 490; Mg^{2+} 50; H^+ 38,6; ΣFe 118; Al^{3+} 221; SO_4^{2-} 5226; F^- 40.

Химический состав бериллиеносных углекислых вод (мг/л)

Компоненты и показатели	Юг Европейской части СССР (кристаллические породы)			
	136	114	113	106
Na ⁺ + K ⁺	5800	568	491	989
Ca ²⁺	337	117	152	220
Mg ²⁺	236	41	55	94
Cl ⁻	6174	547	385	590
SO ₄ ²⁻	377	11	1	530
HCO ₃ ⁻	6469	1110	1375	2111
F ⁻	0,16	0,35	0,4	0,44
Be	0,010	0,004	0,003	0,002
pH	6,7	6,2	6,2	6,4
Минерализация	19 428	2434	2495	4578
Формула химического состава	M _{19,5} $\frac{\text{Cl}_{60}\text{HCO}_{37}^3}{(\text{Na} + \text{K})_{87}\text{Ca}_6}$	M _{2,4} $\frac{\text{HCO}_{53}^3\text{Cl}_{46}}{(\text{Na} + \text{K})_{73}\text{Ca}_{17}}$	M _{2,5} $\frac{\text{HCO}_{69}^3\text{Cl}_{32}}{(\text{Na} + \text{K})_{64}\text{Ca}_{23}\text{Mg}_{13}}$	M _{4,5} $\frac{\text{HCO}_{56}^3\text{Cl}_{27}}{(\text{Na} + \text{K})_{69}\text{Ca}_{19}\text{Mg}_{12}}$

Продолжение табл. 42

Компоненты и показатели	Юг Европейской части СССР (кристаллические породы)	Чешский массив *		
	25	Франтишковы Лазне	Марианские Лазне	Карловы Вары
Na ⁺ + K ⁺	3596	6648,1	3141,4	1665,4
Ca ²⁺	282	539,8	215,7	127,0
Mg ²⁺	171	146,5	126,1	44,1
Cl ⁻	3818	2541,7	1264,8	612,5
SO ₄ ²⁻	262	10242,0	3558,8	1403,0
HCO ₃ ⁻	4307	3354,0	3002,9	2105,0
F ⁻	0,4	—	—	—
Be	0,009	0,095—0,429	0,189—0,211	0,088—0,109
pH	6,7	—	6,65	—
Минерализация	12 466	23 654	11 463	6059
Формула химического состава	M _{12,5} $\frac{\text{Cl}_{59}\text{HCO}_{38}^3}{(\text{Na} + \text{K})_{84}}$	M _{23,7} $\frac{\text{SO}_{62}^4\text{Cl}_{21}\text{HCO}_{16}^3}{(\text{Na} + \text{K})_{84}\text{Ca}_8}$	M _{11,5} $\frac{\text{SO}_{46}^4\text{HCO}_{31}^3\text{Cl}_{22}}{(\text{Na} + \text{K})_{85}\text{Ca}_7}$	M _{6,1} $\frac{\text{HCO}_{42,5}^3\text{SO}_{36}^4\text{Cl}_{21}}{(\text{Na} + \text{K})_{87}\text{Ca}_{7,8}}$

* Содержания бериллия приводятся по К. Сухий [432], [433].

глинистых образований). По данным А. А. Беуса (1960 г.), содержание бериллия в элювиальных и переотложенных глинах вблизи бериллиевых месторождений достигает 300 г/т. Значительная роль глинистых образований в аккумуляции бериллия в корах выветривания отмечена в последнее время В. В. Бурковым и Е. К. Подпориной. По их данным, ~80% оставшегося в корах выветривания бериллия аккумулируется глинистыми минералами. Сохранению бериллия в глинистых образованиях способствует значительная прочность его связей в этих минералах. По П. В. Покровскому, при электролизе гидромусковитовых и отчасти галлуазитовых кор выветривания слюдисто-флюоритовых грейзенов обычно отделяется не более 0,1% общего количества BeO [96].

ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ В ВОДАХ ГЛУБОКИХ ГОРИЗОНТОВ ГОРНОСКЛАДЧАТЫХ ОБЛАСТЕЙ

При изучении распространения бериллия в различных типах глубоких вод горноскладчатых областей установлено, что повышенные содержания бериллия отмечаются в углекислых водах. Бериллий — типоморфный элемент этих вод. В табл. 42 приведены анализы углекислых вод, характеризующихся максимальными содержаниями бериллия. Как видно, из таблицы, содержания бериллия в углекислых водах могут достигать десятков и сотен микрограммов на литр. Во всех районах максимальными содержаниями бериллия обладают углекислые воды, формирующиеся в кристаллических породах (табл. 43). Тяготение углекислых вод с максимальными содержаниями бериллия к кристаллическим породам понятно — эти породы имеют

максимальные средние содержания бериллия.

Некоторое влияние на миграцию бериллия в углекислых водах имеет и химический состав этих вод. Воды с повышенными содержаниями бериллия всегда имеют натриевый состав (см. табл. 42). При увеличении содержания кальция ($> 200-300$ мг/л) содержания бериллия в углекислых водах уменьшаются (С. Р. Крайнов и др., 1966 г.). Таким образом, во всех исследованных типах подземных вод наблюдается отрицательное влияние кальция на водную миграцию бериллия.

Азотные термы кристаллических пород, несмотря на их натриевый состав и значительную фтороносность и карбонатность, содержат минимальные количества бериллия (обычно $< n$, мкг/л).

Из изложенного ранее понятно, что это должно быть следствием высокой щелочности этих вод.

В заключение мы приводим таблицу относительных концентраций бериллия в разных типах подземных вод (табл. 44). Данные о коэффициен-

Таблица 43
Содержания бериллия в углекислых водах водоносных комплексов юга Европейской части СССР

Водоносные комплексы	Содержание, мкг/л		
	максимальное	среднее	количество анализов
Кристаллические породы докембрия и палеозоя	10,0	2,29	25
Метаморфические и вулканогенные породы палеозоя	2,6	0,55	21
Песчано-сланцевые породы нижней — средней юры	0,80	0,08	40

Относительные концентрации бериллия в подземных водах

Типы вод	Содержания бериллия, до, мкг/л	Коэффициент	
		концентрации	водной миграции
Грунтовые воды			
пегматитов	10	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$	0, $n - n$
пневматолито-гидротермальных месторождений	200	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$	$n - n \cdot 10$
гидротермальных месторождений (с кислотными водами)	500	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$	$n - n \cdot 10$
массивов щелочных пород	3.0	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$	0, n
Углекислые воды гранитоидов	430	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$	$n - n \cdot 10$
Азотные щелочные фтороносные термы гранитоидов	1-2	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$	0, $n - n$

тах водной миграции, приведенные в этой таблице, свидетельствуют о том, что в определенных типах вод (к ним прежде всего относятся кислые воды медноколчеданных месторождений, околонейтральные фтороносные воды пневматолито-гидротермальных месторождений, а также углекислые воды) бериллий является подвижным мигрантом.

Приведенные данные о гидрогеохимии бериллия являются результа-

том первого этапа исследований. Безусловно, в гидрогеохимии бериллия еще много неясных вопросов — одним из них является установление роли органических веществ в водной миграции и осаждении бериллия. В настоящее время уже известно, что содержание бериллия в геологических образованиях, обогащенных органическим веществом, может на один—два порядка превышать его кларковые концентрации.

ГЕОХИМИЯ КАТИОНОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ (РЕДКИЕ ЩЕЛОЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ)

V

Геохимия редких щелочных элементов в подземных водах горноскладчатых областей и гидрогеологических массивов мало изучена, хотя имеется два важных аспекта использования редких щелочных элементов в подземных водах:

а) возможность использования водных ореолов рассеяния лития, рубидия, цезия для поисков различных месторождений редких элементов;

б) возможность использования некоторых типов подземных вод в качестве комплексных промышленных вод. Известно, что эти воды при соответствующих благоприятных условиях формирования являются интенсивными концентраторами Li, Rb, Cs. Основой главы являются преимущественно материалы автора, полученные им с сотрудниками при изучении геохимии редких элементов в подземных водах районов месторождений редких элементов (пегматитовых, пневматолито-гидротермальных и др.) Средней Азии, Забайкалья, Кольского п-ова, а также при изучении геохимии минеральных вод Большого и Малого Кавказа, Тянь-Шаня, Памира, Приморья. Для характеристики общих вопросов геохимии редких щелочных элементов мы использовали материалы, опубли-

кованные в геохимической и химической литературе.

ГИПЕРГЕННОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРВИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКИЕ ЩЕЛОЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

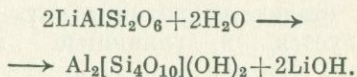
Среди минералов, содержащих литий, рубидий и цезий, преобладают силикаты. Поэтому вначале рассмотрим общие особенности гипергенного преобразования силикатов. В зоне гипергенеза силикаты преобразуются в глинистые минералы. В начальный период разложения глинистые минералы наследуют особенности исходной структуры первичных силикатов. По мнению Е. Г. Куковского [173, 174], в начальный период при выветривании исходных минералов идет главным образом перегруппировка основных элементов их кристаллической структуры с образованием новых минералов, решетки которых энергетически оптимальны к условиям выветривания и для своей кристаллизации не требуют дополнительной энергии извне. В связи с этим в начальные периоды разложения силикатов минералогический состав гипергенных новообразований определяется не столько гидрогеохимическими условиями среды, сколь-

ко кристаллохимическими особенностями первичных минералов.

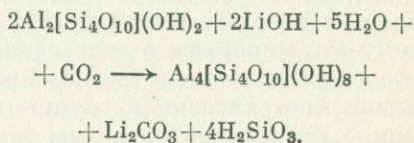
Исследования Е. Г. Куковского [173] показали, что минералы, имеющие цепочечную структуру (пироксены, амфиболы), в начальные стадии гипергенного преобразования дают слоистые силикаты типа 2 : 1 (глины монтмориллонитовой группы). Это связано с тем, что структура 2 : 1 уже заключена в строении пироксенов и амфиболов. Разложение минералов со слоистой структурой (слюды, хлорит) также обычно начинается с образования глин монтмориллонитовой группы с кристаллической структурой типа 2 : 1, но при низких значениях рН по этим минералам могут развиваться и глины со структурой 1 : 1 (каолинитовый тип). И, наконец, каркасные силикаты (полевые шпаты) при выветривании обычно в начале переходят только в структуры типа 1 : 1. Конечный состав глинистых минералов, образующихся по силикатам, зависит уже от гидрогеохимических условий среды, в которой протекает разложение этих силикатов. Установлено, что для образования каолинита наиболее благоприятны мало-минерализованные кислые воды, наоборот, для существования монтмориллонита более благоприятны щелочные воды с повышенными содержаниями натрия, кальция, магния, кремнезема. В связи с этим минералы, образовавшиеся в начальные стадии разложения первичных силикатов, в дальнейшем в зависимости от гидрогеохимических условий среды могут преобразоваться в минералы, соответствующие этой среде.

Основным минералом лития является сподумен. По мнению А. И. Гинзбурга [77], особенностью сподумена является необычайная легкость его разложения в условиях

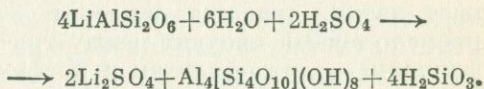
зоны гипергенеза. В связи с этим на сподуменовых месторождениях образуется своеобразная зона выщелачивания, в пределах которой сподумен может быть нацело изменен и превращен в глинистые минералы. Сподумен является литиевым пироксеном, поэтому первым гипергенным минералом, развивающимся по сподумену, должен быть монтмориллонит:



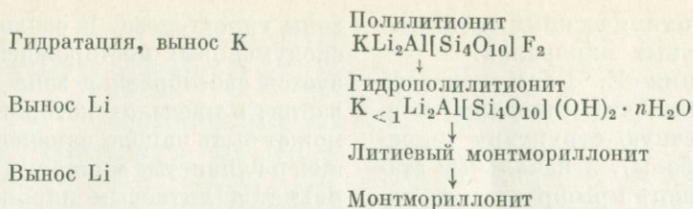
В кислой среде монтмориллонит может преобразоваться в каолинит:



Конечным итогом сернокислотного разложения сподумена также является каолинит:



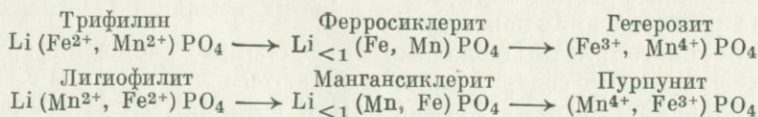
Несколько сложнее и труднее разлагаются литиевые слюды. Как показали И. И. Гинзбург [80, 82] и Е. И. Семенов [256], в зоне гипергенеза слюды стадийно изменяются по следующей схеме: слюда \rightarrow гидрослюда \rightarrow монтмориллонит, каолинит, галлуазит. С небольшими вариациями эта схема характерна для гипергенного преобразования большинства слюд. По Е. И. Семенову [256], схему стадийного преобразования полилитииона в щелочных средах можно представить следующим образом:



Аналогичным образом изменяются и другие литиевые слюды. Например, лепидолит в зоне гипергенеза, проходя стадию гидролепидолита, преобразуется в глинистые минералы.

Трифиллин — литиофиллит. В состав трифиллина $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$ и литиофиллита $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$ входят железо и марганец в низших валентностях, поэтому эти минералы в зоне гипергенеза способны окисляться с образованием многочисленной группы вторичных фосфатов. Окисление железа в литиевых фосфатах сопровождается выносом лития. По А. И. Гинзбургу [76], наиболее распространенным минералом, образующимся при полном окислении железа и частичном выносе лития, является сиклерит — промежуточный продукт между трифиллином — литиофиллитом и фосфа-

тами, лишенными лития. Содержание лития в сиклерите 2—4% против 6—8% в литиофиллите. В результате продолжающегося далее разложения литиевых фосфатов образуется целый ряд вторичных фосфатов железа и марганца. Описание этих промежуточных минералов, образующихся в ходе разложения трифиллина — литиофиллита, приводится в работах А. И. Гинзбурга [75, 76], поэтому мы остановимся лишь на конечных результатах. Вследствие окисления всего железа и марганца в трифиллине — литиофиллите и продуктах их окисления образуется группа минералов, конечными из которых являются гетерозит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$ и пурпурит $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$. Таким образом, по А. И. Гинзбургу [75, 76], окислительное разложение минералов группы трифиллита — литиофиллита происходит по следующей схеме:



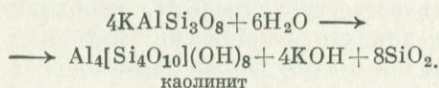
Разложение минералов группы трифиллина — литиофиллита может происходить и без окисления под влиянием только процесса гидратации. Но и этот процесс также сопровождается выносом лития. В соответствии с данными А. И. Гинзбурга (1955 г.) и Т. И. Тимченко [279], в результате процесса гидратации по трифиллину — литиофиллиту образуется целый ряд фосфатов, лишен-

ных лития. К ним прежде всего относятся вивианит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4 \times 8\text{H}_2\text{O}$, реддингит $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и др.

Источником поступления рубидия в подземные воды являются минералы, в которых он содержится в повышенных количествах. К их числу прежде всего относятся калиевые полевые шпаты и слюды. Специальных исследований по изучению пере-

хода рубидия в воду из указанных минералов в условиях зоны гипергенеза, насколько нам известно, нет. Но рубидий по своим геохимическим особенностям чрезвычайно близок к калию, их энергии гидратации близки (соответственно 80 и 74 ккал), поэтому вынос рубидия должен происходить совместно с калием. В связи с этим о процессах выноса рубидия до некоторой степени можно судить по поведению калия.

Калиевые полевые шпаты. Будучи каркасными силикатами, полевые шпаты имеют максимальные энергии кристаллической решетки, но, обладая дефектом структуры, они относительно легко разлагаются в зоне гипергенеза. Поскольку полевые шпаты являются каркасными силикатами, в начальные стадии гипергенного разложения по ним развивается каолинит. Имеется много схем разложения полевых шпатов. Наиболее обоснованные (подтвержденные расчетом) из них схемы И. И. Гинзбурга [82]. По его данным гидролиз полевых шпатов происходит следующим образом:

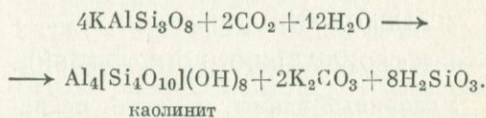


Гидратация,
вынос K, Rb, F

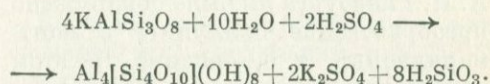
Окисление
 $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$

Процесс гидролиза полевых шпатов осложняется процессами их углекислого и сернокислотного разложения.

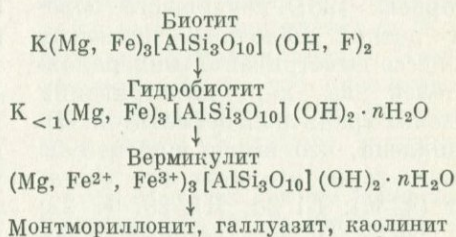
Углекислотное разложение:



Сернокислотное разложение:



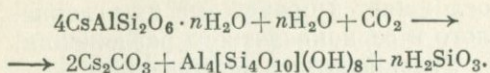
К числу наиболее обогащенных рубидием слюд относится лепидолит, цинвальдит, мусковит, биотит. Наиболее трудно разлагается мусковит, а наиболее легко — биотит. Это связано с тем, что в состав биотита входит железо, окисление которого способствует разрушению кристаллической решетки минерала. Основные особенности разложения слюд мы уже разбирали в разделе, посвященном литиевым слюдам, поэтому здесь на примере биотита рассмотрим только специфику разложения железосодержащих слюд [80—82].



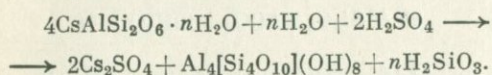
Главными источниками поступления цезия в подземные воды являются его собственный минерал поллучит, а также другие минералы, содержащие цезий в повышенных коли-

чествах — слюды (лепидолит, биотит, мусковит) и полевые шпаты. Разложение поллучита в кислых средах зоны гипергенеза в окончательном виде мы представляем следующим образом.

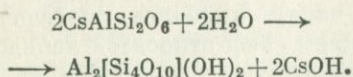
Углекислотное разложение:



Сернокислотное разложение:



Указанные схемы, конечно, не исчерпывают возможных схем гипергенного преобразования поллукцита. Например, по устному сообщению А. И. Гинзбурга им было обнаружено преобразование поллукцита в монтмориллонит, т. е., видимо, в этом случае протекает реакция:



Разложение других цезийсодержащих минералов, таких, как лепидолит, мусковит, биотит, полевые шпаты, здесь мы не приводим. Отметим, что в случае присутствия в них цезия он так же, как литий и рубидий, должен выноситься.

Количество выносимых редких щелочных элементов из минералов и пород в настоящее время недостаточно изучено. В этом отношении нам представляется важными выводы Н. А. Григорьева [98], изучившего поведение редких щелочных элементов в процессе выветривания минералов-носителей из кор выветривания уральских гранитных пегматитов. Им установлено, что вынос щелочей из верхнего горизонта этих кор составляет (в %): Li 20; Rb 20; K 22; Cs 45; Na 87. То есть, вопреки существующим представлениям, цезий по интенсивности выноса из пород не только не уступает другим редким щелочным элементам, но даже превышает их. И, следовательно, при выветривании гранитоидов и пегма-

титов цезий в существенных количествах должен поступать в подземные воды. Низкая же концентрация и минимальная интенсивность миграции цезия в грунтовых водах — следствие быстрого осаждения его из этих вод в зоне гипергенеза.

Интенсивность гипергенного разложения силикатов, содержащих редкие щелочные элементы, определяется физико-химическими условиями среды. Чем кислее или щелочнее реакция среды, в которой происходит разложение, тем интенсивнее разлагаются первичные силикаты. Поэтому максимальная интенсивность разложения силикатов наблюдается на месторождениях, содержащих или дисульфиды (пирит и др.), или минералы, резко увеличивающие щелочность вод (нефелин и др.).

Большое влияние на интенсивность разложения силикатов имеет и минерализация вод. Интенсивность их разложения увеличивается в условиях наличия малоинтерализованных грунтовых вод (50—100 мг/л). Малоинтерализованные воды обладают низким содержанием HCO_3^- , поэтому количество углекислоты, необходимое для его равновесия, невелико. В связи с этим большая часть углекислоты находится в агрессивной форме (до 95% количества содержащегося в водах свободной углекислоты). Таким образом, малоинтерализованные воды обладают большим потенциалом агрессивности и являются весьма интенсивным агентом углекислотного разложения силикатов. Наоборот, в случае повышенной минерализации грунтовых вод (>400—500 мг/л) большая часть свободной углекислоты является равновесной, а агрессивная отсутствует. Поэтому такие воды менее способны к углекислотному выветриванию, и в районах их распространения ин-

тенсивность углекислотного разложения силикатов снижается.

Здесь мы пока не затрагиваем вопросов биохимического разложения минералов, а также их разложения органическими кислотами, хотя в результате трудов ряда геохимиков [156, 240, 322], уже известно, что органические кислоты (в том числе и гумусовые) действуют на силикаты не менее сильно, чем неорганические. Например, установлено, что гумусовые кислоты, разрушая минералы, способны переводить в раствор щелочные элементы [322]. Но более подробно говорить о роли органических кислот в отношении редких щелочных элементов пока невозможно. В заключение отметим, что помимо непосредственного разложения минералов, сопровождающегося изменением их структуры, переход редких щелочных элементов в воду из различных минералов, содержащих эти элементы (в т. ч. из полевых шпатов и слюд), происходит в результате ионообменных процессов, интенсивность которых возрастает с увеличением температуры. Известно ионообменное вытеснение натрием и калием редких щелочных элементов из содержащих их минералов (сподумен, микроклин и др.) в гидротермальных условиях (Ж. Виар, В. Е. Плющев, Н. Ф. Челищев).

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ

Редкие щелочные элементы являются типичными катионогенными элементами — их электроотрицательность изменяется от 125 ккал/г-атом у лития до 89 ккал/г-атом у цезия. В связи с этим если редкие щелочные элементы в какой-то степени и способны к комплексообразованию, то

эта способность должна максимально проявляться у лития. Ее можно установить несложным расчетом. В соответствии с данными, приведенными в ряде справочников ([346], «Справочник химика», 1964 г.), для лития в природных водах возможны комплексные соединения с OH^- (LiOH^0) и с SO_4^{2-} (LiSO_4^-)*. Следовательно, общее количество лития в подземных водах:

$$\sum \text{Li} = [\text{Li}^+] + [\text{LiOH}^0] + [\text{LiSO}_4^-].$$

Значения констант нестойкости этих комплексных соединений при 25° С следующие:

$$\frac{[\text{Li}^+][\text{OH}^-]}{[\text{LiOH}^0]} = K_1 = 0.67,$$

$$\frac{[\text{Li}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{LiSO}_4^-]} = K_2 = 0.23.$$

Отсюда

$$\sum \text{Li} = [\text{Li}^+] + \frac{[\text{Li}^+][\text{OH}^-]}{K_1} + \frac{[\text{Li}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{K_2}$$

или

$$\sum \text{Li} = [\text{Li}^+] \left[1 + \frac{[\text{OH}^-]}{K_1} + \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{K_2} \right].$$

Подставляя значения концентраций аддендов и значения констант нестойкости, решаем выражение, заключенное в скобки, и определяем долю каждого комплекса (в % среди форм нахождения лития). Этот расчет показывает, что оксокомплексы не должны иметь среди форм миграции лития ощутимого значения —

* Среди других анионов подземных вод аддендами для лития могут быть также фосфаты. Но обычные содержания фосфора в подземных водах невелики (0, n — n · 10 мг/л), а устойчивость комплексных соединений лития и фосфора незначительна (pH_{LiHPO₄} — 0,72). Поэтому количество комплексов среди природных состояний лития должно быть чрезвычайно ограничено.

Таблица 46

Растворимость некоторых соединений лития, рубидия, цезия
(по Ю. Ю. Лурье [189])

Соединения	Растворимость, г/1000 г, при	
	10 °С	20 °С
Карбонаты		
Li ₂ CO ₃ *	14,3	13,3
Сульфаты		
Li ₂ SO ₄	350,0	342
Rb ₂ SO ₄	426	482
Cs ₂ SO ₄	1731	1787
Хлориды		
LiCl	720	785
RbCl	844	911
CsCl	1747	1865

* Произведение растворимости Li₂CO₃ составляет 10^{-2,4}.

достигая содержаний 300—685 мг/л (данные Е. В. Пиннекера [232], М. Г. Валяшко 1965 г., Л. С. Балашова). Рубидий и цезий при концентрировании вод накапливаются в жидкой фазе вплоть до садки калийных солей, с которыми (особенно с карналлитом) происходит их соосаждение. Поэтому подземные минерализованные воды, формирующиеся на участках распространения калийных солей, могут содержать чрезвычайно высокие концентрации рубидия. Например, М. С. Галицын и Л. В. Славянова [64] установили в Cl—Mg маточных рассолах соляно-купольной структуры 96 мг/л рубидия. Характерной геохимической особенностью таких рубидиевых вод являются чрезвычайно низкие Li/Rb отношения (значительно меньше единицы).

природных соединений редких щелочных элементов приводит к тому, что они способны концентрироваться в природных водах при увеличении их минерализации. Известно, что даже при образовании чрезвычайно крепких рассолов (400—600 г/л) литий не выпадает в твердую фазу,

ОСАЖДЕНИЕ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ВОД

Со времени работ К. К. Гедройца известно, что щелочные элементы интенсивно осаждаются глинами. По сорбционной емкости наиболее распространенные группы глин располагаются в следующий ряд.

Сорбционная емкость,
мг/экв на 100 г Монтмориллонит
>(80—150)
Удельная поверхность,
м²/г 600—800

Гидрослюды Каолинит (3—15)
> (10—150)
n · 100 40—50

Изучению процессов осаждения редких щелочных элементов на глинах посвящено чрезвычайно много работ. Основные выводы из них следующие. В природных условиях отрицательный заряд глин обычно компенсируется обменными макрокатионами — Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺. Поэтому все минералы являются типичными катионообменниками. В свя-

зи с этим способность редких щелочных элементов к сорбции определяется не столько сорбционной емкостью глин, сколько качественным составом их поглощенного комплекса. По способности к ионному обмену элементы природных вод располагаются в следующий ряд: M³⁺ > M²⁺ > Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺.

Для щелочных элементов этот ряд обусловлен увеличением энергии гидратации и уменьшением радиусов ионов элементов.

Ионы	Cs ⁺	Rb ⁺	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺
Энергия гидратации (по К. П. Мищенко [201])	63	74	80	98	121

Среди щелочных элементов наибольшей энергией к ионнообменной сорбции обладает цезий. Цезий способен вытеснять из глин все щелочные элементы, при этом чем больше разница энергий обмена между цезием и вытесняемыми элементами, тем с большей интенсивностью происходит ионный обмен [5, 341]. В случае наличия в поглощенном комплексе глин щелочноземельных элементов интенсивность сорбции цезия замедляется, но способность его к сорбции и в этом случае велика. Характерной особенностью цезия является то, что он способен к необменной сорбции на некоторых глинах. По данным экспериментов [389, 425], количество необменного цезия, например, на сланцах обычно велико (до 20% и более). При этом если для перевода в необменное состояние лития и рубидия необходима температура 100—125° С, то цезий фиксируется в необменном состоянии при нормальных для природных условий температурах. Р. Шульц, Р. Оверстрет и И. Баршад [425] объясняют это внедрением цезия в кристаллическую решетку минералов.

Вторым среди щелочных элементов по способности к ионнообменной сорбции является рубидий. Рубидий гораздо лучше сорбируется глинами, чем литий, калий и натрий. Несмотря на геохимическую близость рубидия и калия, рубидий обладает большей, чем калий, способностью к ионнообменной сорбции. Теоретически литий из щелочных элементов наименее склонен к

ионнообменной сорбции на глинах. Судя по приведенному выше ряду способности к ионному обмену, литий должен сорбироваться даже меньше, чем натрий.

Способность редких элементов к ионнообменной сорбции зависит от химического состава растворов. В случае присутствия в водах элементов с большей энергией поглощения (например, характерных для подземных вод кальция алюминия и др.) они конкурируют с редкими щелочными элементами, А. А. Титлянова [280] показала, что сорбция редких щелочных элементов снижается в присутствии кальция. В связи с этим максимальная интенсивность осаждения цезия должна происходить из щелочных натриевых вод, а минимальная из кальциевых. Это положение было подтверждено нами совместно с Н. Г. Петровой экспериментально. В качестве сорбентов использованы аскангельский монтмориллонит (Na—Ca, емкостью ~110 мг/экв) и проснянский каолинит (Ca—Mg, емкостью 5—5,5 мг/экв). Осаждение вели однократно в статических условиях из вод разного химического состава (дистиллированная вода; HCO₃—Ca и HCO₃—Na природные воды) в стаканах емкостью 0,5 л. Было проведено две серии опытов при постоянном количестве элементов (Li, Rb и Cs 500 мкг/л) в воде и разных количествах осаждаемых глин (от 100 до 1000 мг/л).

В результате экспериментов установлено:

- 1) большая интенсивность ионно-

обменной сорбции редких щелочных элементов из вод $\text{HCO}_3\text{—Na}$ состава (по сравнению с $\text{HCO}_3\text{—Ca}$ водами), 2) большая способность монтмориллонитов осаждать редкие щелочи из вод любого химического состава, 3) большая интенсивность осаждения цезия и рубидия по сравнению с литием. (Во всех случаях сохраняется ряд сорбции $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{Li}$).

Склонность редких щелочных элементов к ионнообменной сорбции находит себе отражение в постоянном обогащении глин этими элементами (до 0, n% Li и Rb и 0,0n — 0,00n% Cs).

Из других осадителей редких щелочных элементов в зоне гипергенеза следует отметить гидроокислы марганца. В них наиболее концентрируется литий. Существуют литиевые вады, содержащие до 3,0% Li_2O . Литиевые воды, обладающие концентрациями Li_2O более 1,0%, объединяются в минерал литиофорит. По Ф. В. Чухрову [303], формула литиофорита $(\text{Al}, \text{Li}) \text{Mn}^{4+} \text{O}_2 (\text{OH})_2$. Рубидия и цезия в гидроокислах марганца гораздо меньше (Rb до 0,02—0,03%, Cs до 0,0n%). Максимальными содержаниями цезия, по данным Т. Ф. Бойко [31], обладают криптомелан и вернадит (0,0n%). В отличие от глин гидроокислы марганца не имеют регионального распространения и их роль в осаждении редких щелочных элементов в зоне гипергенеза невелика. Поэтому основным геохимическим барьером для редких щелочей в зоне гипергенеза являются глины. По данным Э. Л. Хорстмана [298], большая часть редких щелочных элементов в зоне гипергенеза находится в глинах. Расчеты Т. Ф. Бойко [31], который учел распространение редких щелочных элементов в морской воде (по данным Грин) и изверженных по-

родах (по данным Э. Л. Хорстмана) показали, что в океане содержится лишь ~1,0% Li, 0,17% Rb и <0,08% Cs от того количества, которое находится в выветривающихся «средних» изверженных породах. Н. П. Морозовым [204] показано, что 89% Li, 96% Rb и 97% Cs поступают в океан в связанном (в мелкодисперсных продуктах) состоянии. При этом по степени участия во взвешенном стоке щелочные элементы образуют следующий ряд: $\text{Na} < \text{K} < \text{Li} < \text{Rb} < \text{Cs}$.

**ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИИ
РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ГРУНТОВЫХ ВОДАХ
РАЙОНОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Прежде всего отметим, что при существующих чувствительностях аналитических методов цезий в фоновых грунтовых водах обычно не обнаруживается. Литий и рубидий постоянно обнаруживаются в фоновых грунтовых водах (табл. 47). Содержание их в значительной степени определяются минерализацией вод. Поскольку литий и рубидий способны накапливаться в водах с ростом их минерализации, то при прочих равных условиях содержания этих элементов в водах с большей минерализацией превышают содержания в водах с меньшей минерализацией. В связи с этим фоновые концентрации лития и рубидия выше в грунтовых водах зоны континентального засоления. Это наиболее характерно для лития, содержания которого наиболее зависима от минерализации вод (рис. 37). Амплитуда изменения содержания рубидия с ростом минерализации грунтовых вод гораздо меньшая, поэтому изменения фоновых содержания этого элемента в водах разных

Распределение лития, рубидия, цезия в грунтовых
(по материалам С. Д. Капанова)

Месторождения	Генетический тип месторождения	Ландшафт	Средняя формула химического состава
Li, Cs, Nb	Альбит-сподуменные пегматиты с поллучитом	Гольцовый	$M_{0,02-0,15} \frac{HCO_{64}^3 Cl_{23} SO_{11}^4}{Ca_{45} Mg_{29} (Na + K)_{28}}$
Li, Cs, Nb	То же	Горно-таежный	$M_{0,02-0,13} \frac{HCO_{60}^3 Cl_{24} SO_{12}^4}{Ca_{76} Mg_{20} (Na + K)_4}$
W, Sn	Грейзены	Горно-таежный	$M_{0,06} \frac{HCO_{84}^3 Cl_{6,6} SO_{6,5}^4}{Ca_{47} (Na + K)_{31} Mg_{22}}$
W, Sn	»	Лесостепной	
Nb, TR, Ti	Нефелиновые сиениты агпайтового типа	Тундровый	$M_{0,03} \frac{HCO_{68}^3 Cl_{25} F_{2,4}}{(Na + K)_{68} Mg_{23} Ca_8}$
Nb, TR, Ti	Нефелиновые сиениты миаскиитового типа	Горно-лесной	$M_{0,2} \frac{HCO_{64}^3 SO_{30}^4 Cl_6}{Ca_{54} (Na + K)_{38} Mg_7}$
Гумидная			
Be, Nb	Метасоматически измененные пегматиты	Горно-степной	$M_{0,07-0,86} \frac{HCO_{86}^3 Cl_5 SO_5^4}{Ca_{41} Mg_{30} (Na + K)_{25}}$
Li, Nb	То же	Среднегорный	$M_{0,05-0,6} \frac{HCO_{60}^3 SO_{29}^4 Cl_5}{Ca_{51} Mg_{28} (Na + K)_{17}}$
Li, Nb, Ta	» »	Сухостепной	$M_{0,3-2,4} \frac{HCO_{80}^3 SO_{27}^4 Cl_8}{Ca_{47} (Na + K)_{28} Mg_{26}}$
Li, Be, Nb	» »	Пустынный	$M_{0,5-6,9} \frac{SO_{40}^4 HCO_{30}^3 Cl_{30}}{(Na + K)_{60} Ca_{25} Mg_{16}}$
Аридная			

зон и ландшафтов невелики. В обобщенном виде модальные фоновые содержания лития и рубидия в мкг/л в группах ландшафтов Средней Азии можно представить следующим образом.

	Li	Rb
Высокогорные ландшафты . . .	0,6	0,6
Среднегорные ландшафты . . .	3,2	0,6
Сухостепные и пустынные ландшафты	13,7	0,7

Среди других факторов, влияющих на фоновые содержания лития и

водах районов месторождений редких элементов
и Н. Г. Петровой)

Литий				Рубидий				Цезий			
Содержания, мкг/л		Контрастность ореола	Протяженность ореола, км	Содержания, мкг/л		Контрастность ореола	Протяженность ореола, км	Содержания, мкг/л		Контрастность ореола	Протяженность ореола, км
Фоновые, мкг/л	ореольные			Фоновые	ореольные			Фоновые	ореольные		
з о н а											
<0,5	1—37	2—70	1,5	<1,5	1,5—6,0	1—4	1,0	<0,3	2—10,5	10—40	0,1—0,8
<0,5	1—21	2—40	0,8—6,0	<1,5	1,5—5,3	1—4	4—6	<0,3	0,3—9,3	1—30	0,2—1,0
<3	54—96	18—32	5—7	<0,2	0,3—4,2	1—21	1—2	Не обн.	Не обн.	—	—
<3	12—19	3—6	3—4	<0,2	0,3—1,3	1—6	0,5—7,0	Не обн.	Не обн.	—	—
<0,2	0,3—4,6	1—23	1—2	<1	1—4,8	1—5	1—2	Не обн.	Не обн.	—	—
<0,5	0,5—4,6	1—9	1—2	<0,2	0,2—18	1—90	1—2	Не обн.	Не обн.	—	—
з о н а											
<20	20—34	1—1,5	0,2—0,3	<0,2	0,3—2,5	1—13	0,2—0,5	Не обн.	Не обн.	—	—
<3,5	5—13	1,5—3	0,1—0,3	<1,6	2,5—7,0	4	<1	<0,5	0,5—1,0	1—2	0,5
<70	40—200	1,5—3		<5	10—26	2—5	Ореол ограни- чен пег- матито- вым полям	<1,0	8—16	—	—

рубидия в грунтовых водах и искажающих указанные зависимости, важное значение имеют геохимические особенности водовмещающих пород, вертикальная зональность и режим грунтовых вод.

Совместно с С. Д. Кацрановым и Н. Г. Петровой мы изучили распространение редких щелочных элементов в водах месторождений редких элементов разнообразных генетических типов (магматических, пегма-

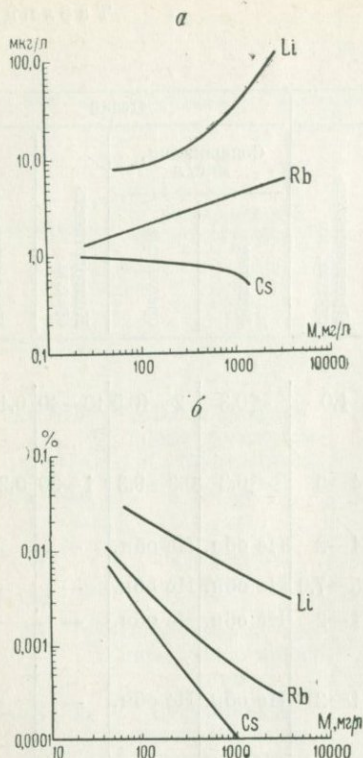


Рис. 37.

Зависимость средних абсолютных (а) и относительных (б) (% к минерализации) концентраций редких щелочных элементов от минерализации грунтовых вод.

титовых, пневматолито-гидротермальных и др.). К числу таких месторождений относятся альбит-сподуменовые, сподумено-лепидолитовые и танталито-берилловые пегматиты (Li, Cs, Ta, Nb, Be); грейзенированные и альбитизированные граниты (Ta, Be, Li, W); нефелиновые сиениты агпайтового и миаскитового типов (Nb, РЗЭ, Ta) и т. д. Эти месторождения помимо собственных минералов лития и цезия содержат многие минералы, обогащенные редкими щелочными элементами (полевые шпаты, мусковит, биотит, флогопит и

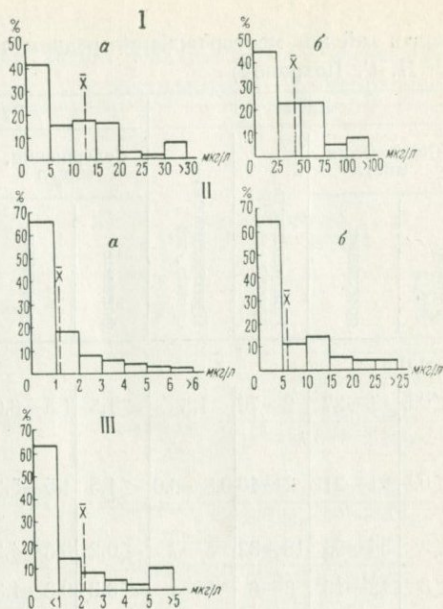


Рис. 38.

Гистограммы распределения щелочных элементов в грунтовых водах месторождений редких элементов.

I — литий: а — зона грунтовых вод выщелачивания ($n = 183$); б — зона грунтовых вод засоления ($n = 58$). II — рубидий; а — зона грунтовых вод выщелачивания ($n = 183$); б — зона грунтовых вод засоления ($n = 58$). III — цезий ($n = 35$).

т. д.). Гипергенное преобразование этих минералов приводит к обогащению вод месторождений литием, рубидием, цезием. Содержания лития, рубидия, цезия в грунтовых водах месторождений редких элементов представлены в табл. 47, а гистограммы их распределения в этих водах на рис. 38.

Содержания лития в грунтовых водах месторождений возрастают до сотен микрограммов на литр. Его содержания — максимальные среди редких щелочных элементов. Это обусловлено относительно высоким содержанием лития в рудных зонах месторождений (особенно пегматитовых) и легкой разлагаемостью спо-

думена. Содержания рубидия в водах месторождений гораздо ниже, они обычно не превышают 20—40 мкг/л. И наконец, цезий в минимальных содержаниях (до 10 мкг/л) обнаруживается обычно только в водах месторождений, содержащих поллуцит или обогащенный цезием лепидолит. Абсолютные содержания редких щелочных элементов в водах месторождений различных гидрогеохимических зон грунтовых вод более или менее однообразны. Несмотря на увеличение минерализации грунтовых вод в зоне континентального засоления, содержания редких щелочных элементов в этих водах не так велики, как можно было бы ожидать, исходя из минерализации грунтовых вод. При этом подсчет относительных концентраций элементов (% к минерализации) показал, что существует непрерывное падение этих концентраций с ростом минерализации вод (см. рис. 37), в связи с этим относительные концентрации редких щелочных элементов в грунтовых водах месторождений зоны континентального засоления на целый порядок ниже их концентраций в грунтовых водах месторождений зоны выщелачивания. Существует целый ряд причин этого. Помимо общих причин, обуславливающих падение относительных концентраций всех микроэлементов подземных вод с ростом их минерализации, падение относительных концентраций редких щелочных элементов связано и с частными, специфическими для этих элементов, причинами. Одной из них является уменьшение углекислотной агрессивности грунтовых вод зоны континентального засоления вследствие их повышенной минерализации.

Немаловажная роль в уменьшении концентраций редких щелочных эле-

ментов в зоне континентального засоления принадлежит сорбционным процессам, интенсифицирующимся в этой зоне. Повышенная минерализация и щелочная среда, присущие водам аридной зоны, способствуют образованию по первичным силикатам глин монтмориллонитовой группы [81]. Образование монтмориллонита в современной коре выветривания аридной зоны было подтверждено нами экспериментально на примере пегматитовых полей пустынных и сухостепных ландшафтов Средней Азии. Изучение глинистой фракции ($< 0,005$ мм) этих кор показало повсеместное преобладание в них глин монтмориллонитовой группы (диагностика глин производилась в рентгеноструктурной лаборатории ВСЕГИНГЕО Ц. М. Райтбурт и А. М. Царевой). Учитывая натриевый состав вод аридной зоны, ясно, что в этой зоне редкие щелочные элементы должны интенсивно изыматься из ореольных вод монтмориллонитом. Это с одной стороны приводит к снижению концентраций лития и рубидия в ореольных водах, а с другой, — к формированию сорбционных ореолов в твердой фазе. Изложенное согласуется с распределением лития, рубидия и цезия в корах выветривания указанных пегматитовых полей. Из кор выветривания пегматитовых полей в разных геохимических ландшафтах было отобрано 45 образцов. Образцы спектрально проанализированы в лаборатории ИМГРЭ (руководитель Е. А. Фабрикова), в результате чего установлено, что при выветривании пегматитов в аридной зоне значительная часть редких щелочных элементов остается в их корах выветривания (табл. 48).

Наоборот, природные условия зоны выщелачивания более благоприят-

Коэффициенты устойчивости лития, рубидия, цезия в корях выветривания пегматитов

Пегматитовые поля	Геохимический ландшафт	Коэффициенты устойчивости			Количество анализов
		Li	Rb	Cs	
Первое	Низогорный сухо- степной	0,74—0,84 (0,77)	0,65—0,83 (0,72)	0,75—0,89 (0,83)	30
Второе	Пустынный	0,8—0,92 (0,83)	0,74—0,86 (0,82)	0,85	14

яты для водной миграции лития, рубидия, цезия. Например, мало-минерализованные, богатые углекислотой и органическим веществом грунтовые воды гумидной зоны обладают значительной агрессивностью по отношению к силикатам. Вследствие этого интенсивность перехода редких щелочных элементов из силикатов здесь максимальная.

Кроме того, вследствие малой минерализации вод и пониженных рН вод в гумидной зоне создаются наиболее благоприятные условия для образования по первичным силикатам глин каолинитовой группы. В сочетании с кальциевым составом грунтовых вод гумидной зоны это приводит к минимальной интенсивности процессов ионнообменной сорбции редких щелочных элементов.

Далее с помощью различных соотношений сравним между собой подвижность отдельных редких щелочных элементов в грунтовых водах. Отношение K/Rb в грунтовых водах обычно составляет $n \cdot 100$, но может достигать 1000—3000, т. е. оно всегда больше аналогичного отношения в породах (табл. 49). Это свидетельствует о меньшей подвижности в водах рубидия (по сравнению с калием), что надо связывать с большей интенсивностью сорбционного извлечения рубидия глинистыми новообразованиями. В свою очередь большая интенсивность сорбционных процессов в аридной зоне соответственно приводит к большему возрастанию K/Rb отношения в грунтовых водах этой зоны. И наконец, Rb/Cs отношение в грунтовых водах всегда более единицы и достигает 10. Со-

Отношение K/Rb в грунтовых водах районов пегматитовых полей

Таблица 49

	Восточный Саян, горно-таежный ландшафт	Алтын-Тау, пустынный ландшафт
Пегматиты	40—50	40—50
Фоновые воды	250—3300 (856,7)	1110—3850 (1640)
Ореольные воды пегматитов . .	33—500 (216,5)	155—480 (270)

ответственно изменяются и коэффициенты водной миграции редких щелочных элементов в водах пегматитов: $Li \ 0, n-0, 0n$; $K \ n-0, n$; $Rb \ 0, n-0, 0n$; $Cs \ 0, n-0, 0n$; $Cs \ n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, ряд подвижности щелочных элементов в грунтовых водах выглядит следующим образом:

Ряд подвижности . . . $K > Rb > Li > Cs$
 Радиус в кристаллической решетке, Å 1,33 1,49 0,68 1,65

Положение щелочных элементов в ряду их подвижности в грунтовых водах несколько не соответствует теоретическому и экспериментальному рядам их сорбции (см. предыдущие разделы). Этот ряд искажается литием, который, обладая минимальным радиусом иона, по своей подвижности в грунтовых водах пегматитов неожиданно уступает некоторым другим элементам (калий и рубидий). Это, видимо, связано с тем, что литий, обладая малым радиусом иона, не только сорбируется глинами, но и способен входить в октаэдрические пустоты решеток глин. Особенно легко литий входит в трехслойные пакеты типа гидрослюд и монтмориллонита [180]. В заключение отметим, что характерной особенностью геохимии рубидия и цезия в грунтовых водах пегматитовых полей является резкое нарушение характера их связей с калием. Если в водах вне пегматитовых полей между рубидием и цезием, с одной стороны, и калием — с другой, обычно существует значимая положительная корреляция, то в водах литиеносных и цезиеносных пегматитов коэффициенты корреляции $Rb-K$ и $Cs-K$ резко снижаются, принимая даже значимые отрицательные значения.

Нарушение связей между элементами в водах является отражением нарушения связей между этими же элементами в породах месторождений. Известно, что K/Rb и K/Cs отношения в пегматитах в результате рудообразовательного процесса опускаются до $n - n \cdot 10$.

В связи с этим низкие значения указанных коэффициентов корреляции в грунтовых водах являются поисковыми признаками полей пегматитов.

ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЕКИСЛЫХ И ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ

Редкие щелочные элементы являются типоморфными элементами углекислых вод. В этих водах они обнаруживаются повсеместно. Гistogramмы распределения лития, рубидия и цезия в углекислых водах различных регионов приведены на рис. 39. Из гistogramм видно, что наиболее распространенные содержания редких щелочных элементов в углекислых и термальных водах составляют $Li > 4$ мг/л; $Rb, Cs < 0,5$ мг/л. Вместе с тем в отдельных районах и группах углекислых и термальных вод содержания редких щелочных элементов чрезвычайно возрастают: Li — до 100 мг/л и более, Rb — до 10 мг/л, Cs — до 6 мг/л и более, что находит отражение в наличии вторых пиков на гistogramмах. Химический состав углекислых и термальных вод, наиболее обогащенных редкими щелочными элементами, приведен в табл. 50.

Рассмотрим специфику распределения и химического состава таких вод. Прежде всего надо отметить, что есть ряд регионов, в которых наиболее часто обнаруживаются уг-

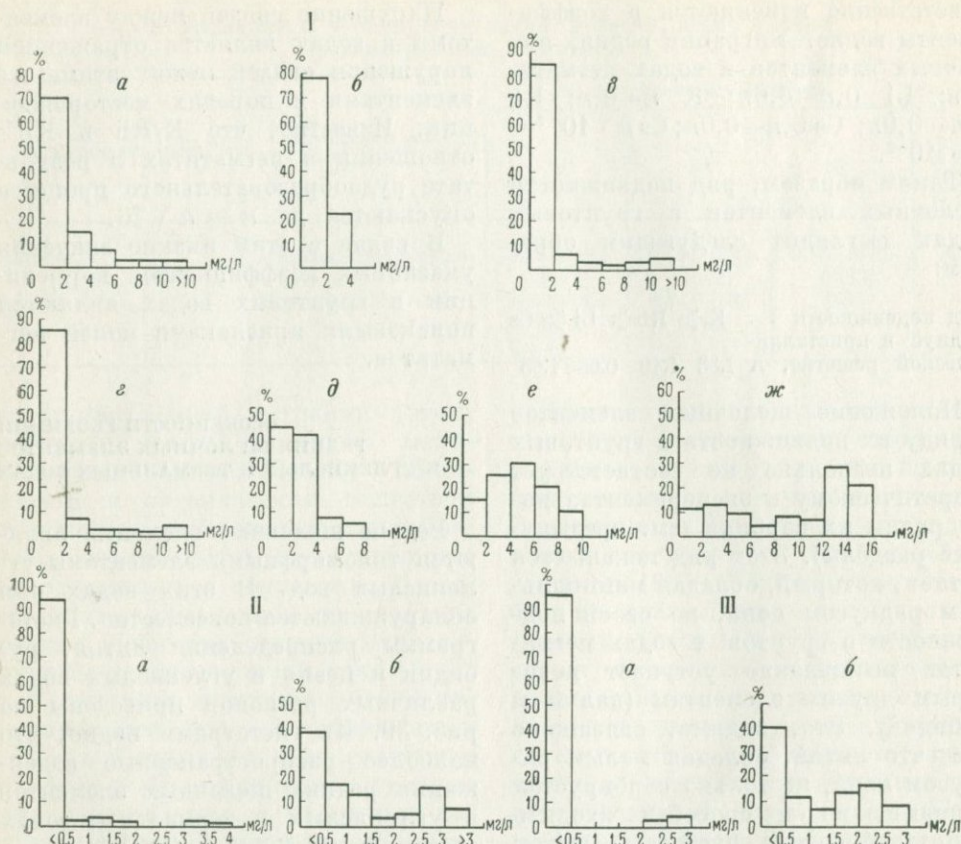


Рис. 39.

Гистограммы распределения редких щелочных элементов в углекислых водах различных регионов.

I — литий: а — Большой Кавказ ($n = 230$); б — Памир ($n = 23$); в — Малый Кавказ ($n = 205$); г — Карпаты ($n = 277$); д — Чешский массив ($n = 66$); е — Франция ($n = 20$); ж — Новая Зеландия ($n = 67$). II — рубидий: а — Большой Кавказ ($n = 224$); б — Новая Зеландия ($n = 78$). III — цезий: а — Большой Кавказ ($n = 229$); б — Новая Зеландия ($n = 76$).

лекистые и термальные воды, обогащенные литием, рубидием, цезием. В подавляющем большинстве случаев это области альпийского тектономагматизма. В СССР это Кавказ, Карпаты и др. Здесь углекислые воды, обогащенные редкими щелочными элементами, наиболее часто формируются в районах позднечетвертичного и современного магматизма, зонах неотектонических движений, а также

в районах распространения галогенных образований [164], [167]. За рубежом — это Новая Зеландия, Япония, западные штаты США. Содержание редких щелочных элементов в термальных водах этих регионов составляют: в Японии, по данным Я. Узумаса [441], Li 55,8 (ист. Арима), Rb 10,0, Cs 6,2 мг/л (ист. Футамата); в Новой Зеландии, по данным Р. М. Гольдинг и М. Спир

Химический состав углекислых и термальных вод с высокими содержаниями редких щелочных элементов

Компоненты и показатели	Кристаллические породы			Песчано-сланцевые,	
	Кавказ, ист. I	Чешский массив. Франтишковы Лазне. Глаубер IV	Центральное плато Франции, ист. Ройят	Кавказ, ист. 3	Кавказ, ист. 2
T°C	16	13,1	—	8	50
Li ⁺	18,5	99,8	12,0	22	13,0
Rb ⁺	1,5	—	—	2,0	3,1
Cs ⁺	2,64	—	—	4,35	2,6
Na ⁺	1637	6491	1398	1400	1768
K ⁺	78	159,7	179	171	600
Ca ²⁺	407	538,9	391	315	380
Mg ²⁺	115	145,6	117	95	68
Cl ⁻	1360	2451	1068	2010	3936
SO ₄ ²⁻	306	10 242	110	—	65
HCO ₃ ⁻	2724	2354	2298	2305	921
CO ₂	1900	908,2	—	—	1500
pH	6,7	—	—	6,2	6,6
K/Rb	52	—	—	85,5	193,5
K/Cs	29,5	—	—	39,3	230,8
Rb/Cs	0,57	—	—	0,46	1,19
Формула хими- ческого со- става	$M_{6,6} \frac{HCO_{50}^3 Cl_{43}}{(Na+K)_{72} Ca_{19} Mg_9}$	$M_{23,5} \frac{SO_{62,7}^4 Cl_{21}}{(Na+K)_{83} Ca_8 Li_4}$	$M_{5,7} \frac{HCO_{54}^3 Cl_{43}}{(Na+K)_{70}}$	$M_{6,9} \frac{Cl_{60} HCO_{40}^3}{(Na+K)_{75} Ca_{17}}$	$M_{7,8} \frac{Cl_{87} HCO_{12}^3}{(Na+K)_{81} Ca_{15}}$
Источник све- дений	Данные автора	[417]	[440]	Данные автора	

Компоненты и показатели	вулканогенные и метаморфические породы			Галогенные формации	
	Нов. Зеландия, Вайракей	Япония, Арима	Забайкалье, скв. 3	США Солтон-Си, скв. 1	Кавказ, скв. 4
	части на миллион	мг/л		части на миллион	мг/л
T°C	До 255	94	—	>340	42
Li ⁺	» 15,1	55,8	18,9	320	14,4
Rb ⁺	» 3,3	3,5	0,084	~100	0,9
Cs ⁺	» 2,9	2,5	0,240	20	4,68
Na ⁺	» 1398	20 533	3740,7	54 000	11 637
K ⁺	» 245	4664	39,9	23 800	210
Ca ²⁺	» 56	4069	156,2	40 000	720
Mg ²⁺	» 7,3	40,1	333,3	100	105
Cl ⁻	» 1927	43 790	42,2	184000	18 320
SO ₄ ²⁻	» 72	Не обн.	4,9	10 ^{nm}	749
HCO ₃ ⁻	» 35	595	12102,4	—	2215
CO ₂	» 200	370	893	—	
pH	6,6—8,2	5,8	6,9	~5,5	6,7
K/Rb	До 74,2	1332,6	475	238	233
K/Cs	» 84,5	1865,6	166	1190	44,7
Rb/Cs	» 1,14	1,4	3,5	5	0,19
Формула химического состава	$M_4 \frac{Cl_{96}}{(Na+K)_{95}}$	$M_{76,1} \frac{Cl_{99}}{(Na+K)_{73}}$	$M_{16,4} \frac{HCO_{99}^3}{(Na+K)_{81}Mg_{14}}$		$M_{36,1} \frac{Cl_{90}HCO_6^3}{(Na+K)_{91}}$
Источник сведений	[380, 323]	[392]	Проба предоставлена А. П. Карасевой	[367, 262]	Данные автора

[380] и А. Эллис и С. Вильсон [368], Li 24; Rb 7,7; Cs 4,7 мг/кг; в западных штатах США, по данным Д. Уайт Е.Андерсон, Д. Груббс [285] и А. Эллис [323, 323 a], Li 324; Rb 100; Cs 20 мг/кг (Солтон-Си). Имеются сведения, что аналогично высокие содержания цезия (15—20 мг/л) установлены в термальных водах Чили. В редких случаях углекислые воды, обогащенные редкими щелочными элементами, формируются и в структурах вне современного и позднететвертичного магматизма (Памир — Cs 1,15 мг/л; Тянь-Шань — Cs 1,12 мг/л, Забайкалье — Li 18,9 мг/л). Специфической особенностью этих областей является интенсивное проявление неотектонических процессов. В гидрогеологическом отношении углекислые воды, обогащенные редкими щелочными элементами, обычно приурочены к бассейнам трещинно-жильных и пластово-трещинных вод, заключенным в кристаллических, сланцевых, галогенно-осадочных (Кавказ, западные штаты США) вулканогенно-осадочных (Новая Зеландия, Япония) породах. Среди этих гидрогеологических структур особое место занимают зоны региональных глубинных разломов и особенно узлы их пересечения с поперечными структурами. Обобщение наших материалов по геохимии углекислых вод

Кавказа показало, что в зонах современных глубинных разломов весьма часто концентрируются углекислые воды, наиболее обогащенные хлором и редкими элементами (в процентном выражении).

Преобладающей формой нахождения редких щелочных элементов в углекислых водах являются их простые катионы (табл. 51).

Для углекислых вод характерно возрастание содержаний лития, рубидия, цезия с увеличением минерализации этих вод (рис. 40). Поэтому в общей схеме гидрогеохимической зональности углекислых вод любого района при прочих равных условиях наиболее обогащены редкими щелочными элементами минерализованные Cl—HCO₃—Na и HCO₃—Cl—Na воды нижних гидрогеохимических зон (табл. 52). Но наиболее резкое обогащение HCO₃—Cl—Na и Cl—HCO₃—Na вод редкими щелочными элементами происходит на участках позднететвертичного (и современного) магматизма. Обогащенные редкими щелочными элементами углекислые и термальные воды этих участков (даже в случае формирования в гранитоидных породах) всегда характеризуются высокой хлоридностью. При этом на примере углекислых вод районов позднететвертичного магматизма и неотектонических процес-

Таблица 51

Формы нахождения рубидия в углекислых водах
(по расчетам Г. А. Волкова для 25° С)

Химический состав вод	Rb ⁺ , %	RbCl, %
HCO ₃ —Ca	>99,99	<0,01
HCO ₃ —Na	99,68—99,99	0,01—0,32
HCO ₃ —Cl—Na (Cl < 35%)	99,48—99,94	0,06—0,52
Cl—HCO ₃ —Na (Cl > 35%)	98,46—99,0	0,38—1,54

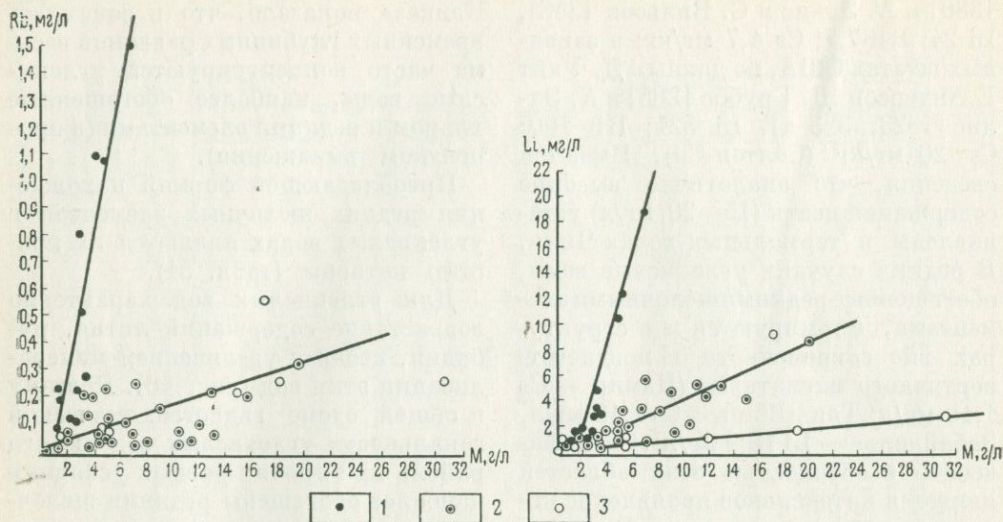


Рис. 40.

Зависимость содержаний лития и рубидия от минерализации углекислых вод (район позднечетвертичного магматизма Кавказа).

Водоносные комплексы: 1 — кристаллические породы AR — PZ; 2 — метаморфические и вулканические породы палеозоя; 3 — песчано-сланцевые породы юры.

сов Кавказа можно видеть, что существует корреляционная связь между концентрациями редких щелочных элементов и хлора в водах. На рис. 41 показано изменение концентраций Rb, Cs, Cl, а также значений K/Rb и K/Cs в углекислых водах вблизи Эльбрусского очага позднечетвертичного магматизма. На рисунке видно, что с приближением к очагу магматизма происходит параллельное возрастание концентраций редких щелочных элементов (мг/л и % к минерализации) и хлора (% мг-экв) в углекислых водах. Аналогичные примеры приведены в работе А. Эллис и С. Вильсон [368], которыми показано уменьшение отношений Na/K , Ca/Li , Na/Rb , и увеличение хлоридности вод с приближением к геотермальному очагу системы Вайракей (Новая Зеландия).

Далее рассмотрим соотношение между щелочными элементами в углекислых и термальных водах районов современного и позднечетвертичного магматизма. В этих районах воды с высокими концентрациями лития, рубидия, цезия всегда имеют высокие содержания калия. Отношение Na/K в них снижается до 10 (иногда до 5). В общей массе углекислых вод отдельных регионов обычно наблюдается корреляционная связь между калием, с одной стороны, и редкими щелочными элементами — с другой. Особенно тесная связь с калием характерна для рубидия и цезия (табл. 53).

С приближением участков формирования углекислых вод к зонам неотектонических процессов и очагам магматизма по мере увеличения концентраций редких щелочных элементов корреляционная связь этих

Содержания лития, рубидия, цезия в углекислых водах Кавказа

Химический состав вод	Минерализация вод, г/л	Литий		Рубидий		Цезий		Количество анализов
		мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	
HCO ₃ -Ca HCO ₃ -Na (Cl < 35%) HCO ₃ -Cl-Na и Cl-Na (Cl > 35%)	0.3-4.2	0.007-2.9 (0.381)	0.003-0.06 (0.017)	Не обн. -0.08 (0.024)	Не обн. - 0.4 (0.005)	Не обн. -0.14 (0.008)	Не обн. - 0.003 (0.0008)	32
	0.5-11.0	0.03-42.0 (1.53)	0.002-0.25 (0.04)	0.008-4.35 (0.117)	0.0001-0.03 (0.003)	Не обн. -2.8 (0.18)	0.0001-0.06 (0.004)	78
	1.5-34.4	0.2-22.0 (4.23)	0.004-0.34 (0.054)	0.014-3.62 (0.45)	0.0001-0.047 (0.0064)	Не обн. -4.35 (0.43)	Не обн. - 0.08 (0.009)	59

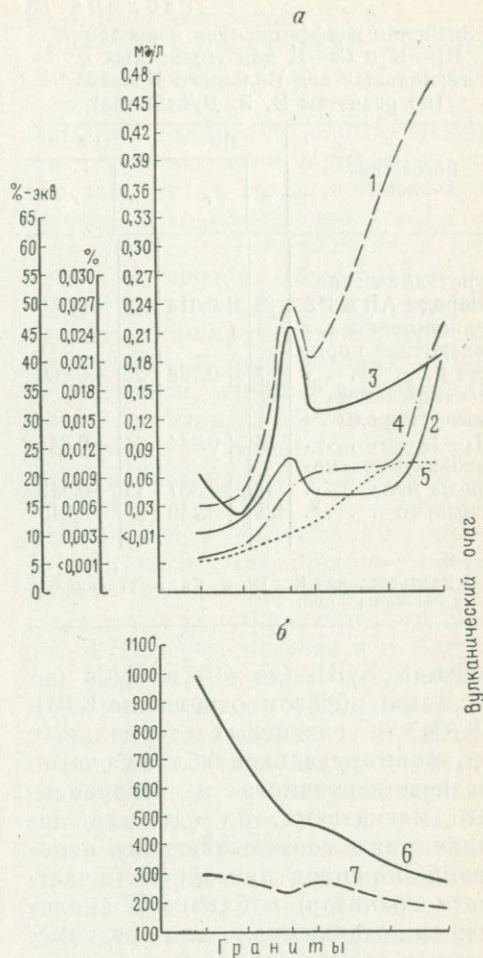


Рис. 41.

Изменение концентраций рубидия, цезия и хлора (а) и K/Rb, K/Cs отношений (б) в углекислых водах вблизи очага магматизма.

Концентрации: 1 — Rb в мг/л; 2 — Rb в % к минерализации; 3 — Cl в %-экв; 4 — Cs в мг/л; 5 — Cs в % к минерализации; 6 — K/Cs; 7 — K/Rb.

элементов с калием, оставаясь положительной и значимой, несколько изменяется — значения коэффициента корреляции снижаются (например, Rb—K до 0,5). Одновременно происходит резкое уменьшение от-

Таблица 53

Значения коэффициентов корреляции Rb—K и Cs—K для углекислых и термальных вод Большого Кавказа* (по расчетам В. З. Рубейкина)

Водоносные комплексы	Rb		Cs	
	n	r	n	r
Кристаллические породы AR и PZ	25	+0,614	18	+0,756
Вулканогенно-осадочные породы PZ	43	+0,736	25	+0,860
Песчано-сланцевые породы I ₁ —I ₂	54	+0,644	34	+0,841
Карбонатные породы мела	46	+0,637	41	+0,842
Суммарно	138	+0,740	88	+0,815

* Распределение K, Rb и Cs в углекислых водах логнормальное.

ношений K/Rb (до 40) и K/Cs (до 30). Таким образом, отношения K/Rb и K/Cs для углекислых и термальных вод, формирующихся вблизи очагов позднечетвертичного и современного магматизма, на один-два порядка ниже соответствующих отношений для пород литосферы (в частности гранитов) и близко к аналогичным отношениям для редкометалльных пегматитов. И наконец, отношение Rb/Cs в этих водах также резко снижается до 0,2 и менее*. Приведенные соотношения свидетель-

* В настоящее время установлено, что распространение подземных вод с Rb/Cs отношением меньше единицы не ограничено районами позднечетвертичного и современного магматизма. Низкие отношения были установлены Е. Н. Пенчевой [228] и нами в азотных высокотермальных водах кристаллических пород герцинских, лярмийских и альпийских структур. Повидимому, усиление подвижности в водах глубоких зон земной коры — более общее свойство цезия.

ствуют о том, что по интенсивности накопления в углекислых водах участков позднечетвертичного и современного магматизма цезий обгоняет многие другие элементы. Это особенно наглядно видно при подсчете коэффициентов водной миграции.

Коэффициенты водной миграции Cs, Rb, K и Li в углекислых водах участков Эльбрусского и Казбекского очагов магматизма равны соответственно $n \cdot 100 - n \cdot 1000$; $n \cdot 10$; n ; $n \cdot 10 - n \cdot 100$. Из сказанного следует, что по степени подвижности в углекислых и термальных водах участков позднечетвертичного и современного магматизма элементы, близкие к калию (Rb, Cs), располагаются в следующий ряд, соответствующий уменьшению их ионных радиусов в решетке, увеличению радиусов гидратированных ионов и возрастанию ионного потенциала:

Ряд подвижности	Cs	>	Rb	>	K
R_i в решетке А°	1,65		1,49		1,33
R гидратированного иона (по Л. Н. Овчинникову [218]	1,16		1,19		1,22
Ионный потенциал	0,61		0,67		0,75

При сравнении подвижности элементов в водах с их физико-химическими параметрами правильнее брать радиусы гидратированных ионов, а не радиусы ионов в кристаллической решетке. Используя этот параметр, мы пришли к заключению, что подвижность редких щелочных элементов, близких к калию, увеличивается с уменьшением радиусов их гидратированных ионов. Это соответствует выводу, сделанному Л. Н. Овчинниковым [218] и Э. О. Садецки-Кардош [251] для гипогенных геохимических процессов, о том, что подвижность элементов в геохимических гипогенных процессах увеличивается при уменьшении радиусов

гидратированных ионов элементов и их ионных потенциалов. Не рассматривая причины подобного заключения (они отмечены в работах указанных авторов), нам хотелось бы обратить внимание на другое важное следствие из установленной закономерности, а именно на то, что свойство максимальной подвижности отдельных редких щелочных элементов, и в частности цезия, характерное для их гипогенной геохимии, [79], в определенных условиях проявляется также и в подземных водах глубоких структур земной коры.

Изложенное вряд ли можно рассматривать в качестве показателя магматического (ювенильного) происхождения редких щелочных элементов в углекислых термальных водах районов молодого магматизма, а также магматического происхождения самих этих вод. Надо сразу подчеркнуть, что вопрос происхождения компонентов углекислых и термальных вод магматических районов чрезвычайно труден для решения, так как, исходя из химического состава вод, нельзя решить, были ли эти компоненты привнесены магматическим паром или выщелочены инфильтрационными водами из вмещающих пород. Тем не менее имеется целый ряд данных, свидетельствующих против собственно магматического (ювенильного) происхождения этих вод и компонентов их химического состава. Изотопные исследования эксгаляций и термальных вод (дейтерий, тритий и O^{18}), проведенные в ряде районов современного магматизма [356], показали, что эти воды являются в основном метеорными водами инфильтрационного происхождения, прошедшими цикл погружения и нагретыми на глубине в результате теплообмена. Ювенильная составляющая (магма-

тический пар) в этих водах — всего несколько процентов.

Сложнее вопрос о происхождении редких щелочных элементов и хлора в водах. Но уже известно, что содержания редких щелочных элементов в углекислых и термальных водах зависят от геохимических особенностей водовмещающих пород и, в частности, от содержаний в них редких элементов. Это особенно наглядно видно на примерах углекислых вод, формирующихся в районах апогранитов и пегматитовых полей. Существенное влияние редкометалльных пегматитов на обогащение углекислых вод редкими щелочными элементами было показано ранее (С. Р. Крайнов и др., 1967 г.). В районах апогранитов и пегматитовых полей формируются чрезвычайно обогащенные литием (до 100—160 мг/л) углекислые воды Франтишковых Лазней в Чешском массиве и в Карпатах [434, 387], а также цезиеносные воды юго-восточного Тянь-Шаня.

Аналогичные данные, свидетельствующие о значительном влиянии геохимических особенностей водовмещающих пород на обогащение вод редкими щелочными элементами, имеются и по районам молодого магматизма. Так, Р. Голдинг и М. Спир [380], изучавшие распределение редких щелочей в термах Новой Зеландии, пришли к выводу, что содержания этих элементов в термах отражают их распределение в водовмещающих породах. Этот вывод был подтвержден и экспериментально. В. Махон [399], а также А. Эллис [323, 367], проводившие эксперименты по выщелачиванию водовмещающих пород терм Новой Зеландии (базальты, риолиты, граувакки) при высоких температурах (150—600°С) и давлениях до 150 кгс/см², установили, что большая часть лития, рубидия, це-

Концентрация лития, рубидия, цезия в углекислых водах Кавказа

Водоносные комплексы	Литий		Рубидий	
	мг/л	%	мг/л	
Кристаллических пород AR—N . . .	0,18—22,0 (5,82)	0,05—0,34 (0,11)	0,04—2,0 (0,64)	
Метаморфических и магматических пород PZ	0,01—13,0 (2,97)	0,009—0,18 (0,05)	0,01—3,63 (0,451)	
Песчано-сланцевых пород I ₁ —I ₂ . . .	0,02—9,0 (2,5)	0,006—0,12 (0,05)	0,008—0,556 (0,15)	
Карбонатных пород I ₃ —Cg	0,018—2,1 (0,86)	0,004—0,04 (0,015)	0,001—0,271 (0,06)	

Водоносные комплексы	Рубидий	Цезий		Количество анализов
	%	мг/л	%	
Кристаллических пород AR—N . . .	0,00024—0,47 (0,0107)	0,02—4,35 (1,4)	0,0003—0,1 (0,02)	28
Метаморфических и магматических пород PZ	0,0002—0,045 (0,0047)	0,015—2,7 (0,80)	0,0001—0,04 (0,005)	41
Песчано-сланцевых пород I ₁ —I ₂ . . .	0,00005—0,1 (0,0028)	0,05—0,46(0,125)	0,0002—0,006(0,0005)	123
Карбонатных пород I ₃ —Cg	0,00014—0,008 (0,00161)	0,07—0,2 (0,01)	0,0007—0,009 (0,0013)	49

зия, бора, хлора при выщелачивании переходит в раствор [323]. Значительное влияние литолого-геохимических особенностей водовмещающих пород на обогащение углекислых вод редкими щелочными элементами подтверждено и экспериментами В. Н. Суркова (1959 г.). Его опыты по выщелачиванию углекислой водой Баксанских гранитов при давлении до 10 атм и температуре $\sim 20^\circ \text{C}$ показали, что среди комплекса осадочных и магматических пород Приэльбрусья эти граниты дают максимальные содержания лития в водных вытяж-

ках (3—10 мг/л против 0,2—0,87 мг/л в вытяжках из осадочных пород). Результаты экспериментальных исследований В. Н. Суркова совпадают с результатами наших исследований по изучению распределения редких щелочных элементов в углекислых водах Большого Кавказа. Эти исследования показали, что концентрация лития, рубидия, цезия в углекислых водах тесно связаны с геохимическими особенностями водовмещающих пород (табл. 54), при этом максимальные концентрации редких щелочных элементов харак-

терны для вод гранитоидных, сланцевых и галогенно-осадочных пород, содержащих повышенные концентрации этих элементов (Li до 0,0n, Rb до 0,п Cs до 0,00n % *). Поэтому при наличии общего тяготения повышенных содержаний редких щелочных элементов к водам участков молодого магматизма и зонам неотектонических нарушений концентрации этих элементов в водах существенно изменяются в зависимости от геохимических особенностей пород, на которые накладываются очаги магматизма и неотектонические нарушения.

В связи с большой ролью геохимических особенностей пород для каждого водоносного комплекса характерна своя зависимость содержания лития, рубидия и цезия от общей минерализации вод, что выражается различными углами наклона линий этой зависимости (см. рис. 40). В связи с изложенным мы полагаем, что решение вопроса о происхождении высоких концентраций редких щелочных элементов в углекислых и термальных водах даже в районах современного магматизма немыслимо без учета геохимических особенностей водовмещающих пород, а сами очаги магматизма и неотектонические процессы, создающие высокие плотности тепловых потоков и вызывающие геотермическую напряженность в гидрогеологических структурах надо рассматривать в качестве интенсификаторов гидрогеохимических процессов. При этом локальное

«очаговое» распространение углекислых вод с высокими концентрациями редких щелочных элементов среди полей вод повышенной хлоридности на участках воздействия на них геотермических аномалий наводит на мысль, что процесс обогащения углекислых вод редкими щелочными элементами видимо является наложенным на хлоридные воды и вторичным по отношению к ним. Это обогащение происходит уже после формирования хлоридных вод в результате их взаимодействия с породами, обогащенными литием, рубидием, цезием, в условиях высоких температур и давлений. Таким образом, формирование хлоридных вод, которые могут иметь разное происхождение (реликты седиментационных бассейнов, влияние галогенных отложений), является условием необходимым, но недостаточным для образования высоких концентраций редких щелочных элементов. Отсюда возникает мысль об активизирующей роли хлора в гидрогеохимических процессах, протекающих в условиях высоких температур и давлений. Это положение пока можно рассматривать только как гипотезу, которую надо экспериментально доказать, хотя уже имеются работы, свидетельствующие о значительной роли хлоридов в извлечении редких щелочных элементов из пород в условиях высоких температур и давлений [294].

Одно из возражений против рассмотренных здесь положений — крайне низкие K/Rb и K/Cs отношения в углекислых водах, обогащенных редкими щелочными элементами, близкие к аналогичным отношениям в породах последних стадий дифференциации магмы. Но это возражение отпадает, если вспомнить результаты экспериментов А. Эллиса [367] по выщелачиванию пород в условиях

* Содержание редких щелочных элементов в углекислых и термальных водах составляют лишь часть тех количеств этих элементов, которые содержатся в конкретных водовмещающих породах. Например, углекислые воды Большого Кавказа содержат (в %): Li до 10—40, Rb до 10, Cs до 10—50 от их концентраций в породах.

высоких температур и давлений (температура до 600° С, давление до 1500 кгс/см²). В результате этих экспериментов были получены растворы с чрезвычайно низкими К/Rb (до 22,1) и К/Cs (до 84) отношениями.

В последнее время появились работы, в которых делается попытка доказать, что редкие щелочные элементы термальных вод имеют эндогенное происхождение. Это особенно проявилось в работах Г. И. Арсановой [6,7], изучавшей распространение редких щелочных элементов в термальных водах Камчатки и Курильских островов. Но внимательное изучение ее работ показало, что серьезных доводов для доказательства эндогенного происхождения редких щелочных элементов не было приведено.

Подведем итоги изложенному о геохимии редких щелочных элементов в подземных водах. Основной особенностью гидрогеохимии редких щелочных элементов является различная интенсивность их водной миграции в разных глубинных зонах земной коры. В обобщенном виде данные об интенсивности водной миграции щелочных элементов в различных типах подземных вод горноскладчатых областей представлены в табл. 55. Наиболее подвижны редкие щелочные элементы в углекислых и термальных водах районов современного и позднечетвертичного магматизма. Ряд подвижности элементов в этих водах имеет следующий вид: Cs > Li > Na > Rb > K, при наиболее распространенном в углекислых водах Na > Li > Cs > K > Rb. В грунтовых водах зоны гипергенеза ряд подвижности щелочных элементов: K > Rb > Li > Cs.

Максимальное различие интенсивности водной миграции в водах различных глубинных зон земной коры

Таблица 55
Относительные концентрации лития, рубидия, цезия в различных типах подземных вод

Воды	Литий			Рубидий			Цезий		
	Содержание, мг/л	Коэффициент концентрации	Коэффициент водной миграции	Содержание, мг/л	Коэффициент концентрации	Коэффициент водной миграции	Содержание, мг/л	Коэффициент концентрации	Коэффициент водной миграции
Морская вода	0,2	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-1}$	0,1	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	0,0005	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-1}$
Грунтовые воды редкометаллических месторождений	до 0,2	$n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-1}$	0,3—40	$n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-1}$ — $n \cdot 10^{-2}$	0,010	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-1}$ — $n \cdot 10^{-2}$
Углекислые трещинно-жилые воды гидрогеологических массивов	до 100 и более	$n \cdot 10$	$n \cdot 10^1$ — $n \cdot 10^3$	до 10	$n \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10$	до 6,0	$n \cdot 10$	$n \cdot 100$ — $n \cdot 1000$
Минерализованные воды платформ и краевых прогибов	до 685	$n \cdot 10$	$n \cdot 10^{-1}$	96	$n \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^1$	до 10	—	0, n — $n \cdot 10$

характерно для цезия. Степень различия, по сравнению с другими щелочными элементами, можно видеть на рис. 42, где миграционная способность щелочных элементов оценена с помощью коэффициентов водной миграции (по А. И. Перельману).

Таким образом, вне сорбционного барьера зоны гипергенеза редкие щелочные элементы увеличивают свою миграционную способность в водах. Резкое увеличение подвижности редких щелочных элементов в водах глубоких горизонтов литосферы происходит в условиях геотермической напряженности, возникающей вследствие наложения очагов магматизма и неотектонических процессов на формирование этих вод в гидрогеологических структурах*.

Геологическая деятельность углекислых и термальных вод, обогащенных редкими щелочными элементами, приводит к образованию специфических экзогенных месторождений. Такими месторождениями являются залежи гекторитов — литиевых монтмориллонитов, содержащих до

* Более детально геохимические особенности и условия формирования углекислых вод, обогащенных литием, рубидием, цезием на примере Кавказа рассмотрены в специальной статье С. Р. Крайнова, Н. Г. Петровой и И. В. Батуриной (Ж. «Геохимия», 1973, № 3).

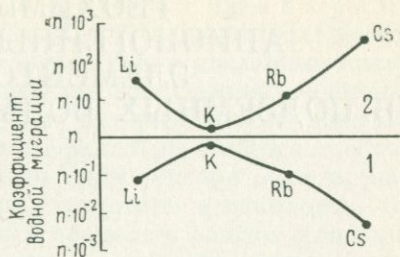


Рис. 42.

Изменение коэффициента водной миграции щелочных элементов в грунтовых водах (1) и углекислых водах районов позднечетвертичного и современного магматизма (2).

1,14% Li_2O и занимающих значительные площади [321], а также литиеносные озера, типичными представителями которых являются оз. Серлз (Калифорния) и Цайдамские озера (Тибет), являющиеся в настоящее время месторождениями лития и других элементов. Рассолы этих озер обычно имеют $\text{Cl}-\text{CO}_3-\text{SO}_4-\text{Na}$ состав (содовый и сульфатный типы, по М. Г. Валяшко) и минерализацию 26—33,6 вес. %. Содержание лития в рассолах достигают 50—80 г/т (оз. Серлз) и 100—1000 (?) г/т (Цайдамские озера). Геологическая ситуация этих озер описана в литературе [30, 32, 436], поэтому здесь мы на ней не останавливаемся.

Приступая к изложению гидрогеохимии анионогенных элементов (W, Ge, B), мы должны специально отметить, что отнесение этих элементов к анионогенным достаточно условно, так как все они в той или иной мере склонны к комплексообразованию (в первую очередь с органическим веществом и фтором), но это свойство у них проявляется в гораздо меньшей степени, чем у типичных элементов-комплексообразователей, и поэтому среди их форм нахождения в подземных водах должны преобладать простые анионы кислородом.

ВОЛЬФРАМ

До недавнего времени в геохимической литературе господствовало мнение, что вольфрам не способен к водной миграции. В 1959 г. Л. Г. Карпентер и Д. Е. Гаретт [144] показали, что вольфрам концентрируется в щелочных рассолах оз. Серлз до уникальных содержаний (70 мг/л WO_3). Позднее в результате исследований геохимии термальных вод Памира, Тянь-Шаня, Забайкалья, Приморья нами было установлено [161], что вольфрам является типоморфным элементом щелочных вод, формирующихся в кристаллических

породах. К аналогичным выводам пришла Е. Н. Пенчева [231, 414], изучавшая болгарские термальные воды. Одновременно в результате гидрогеохимических исследований в районах рудных месторождений [72, 286] было установлено присутствие вольфрама в водах ряда вольфрамовых месторождений. Начиная с 1963 г. нами совместно с Н. Г. Петровой и С. Д. Капрановым были проведены детальные гидрогеохимические исследования во многих районах вольфрамовых месторождений Центрального Кавказа, Тянь-Шаня, Забайкалья, Приморья. Эти исследования сопровождались изучением геохимии вольфрама в более глубоких водах указанных регионов и, в частности, в термальных (азотных щелочных и углекислых).

РАЗЛОЖЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ВОЛЬФРАМА В ПОВЕРХНОСТНЫХ УСЛОВИЯХ

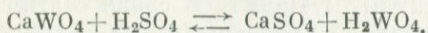
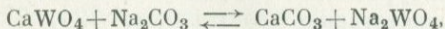
Основной причиной появления вольфрама в водах является разложение его минералов. Рассмотрим процессы и особенности разложения основных минералов вольфрама — шеелита и вольфрамита.

Шеелит $CaWO_4$. Разложение шеелита в зоне гипергенеза происхо-

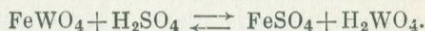
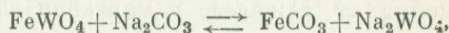
дит в результате растворения, а также щелочного и кислотного разложения. Прежде всего надо отметить, что шеелит обладает достаточно высокой растворимостью в воде. По данным разных авторов, $\text{Pr}_{\text{CaWO}_4}$ колеблется в пределах $1,6-9 \cdot 10^{-9}$. Растворимость шеелита (в мг/л), по данным разных авторов, изменяется от нескольких до первых десятков миллиграммов на литр. Она колеблется в зависимости от химического состава растворов и температуры. Из правила произведения растворимости понятно, что растворимость шеелита должна уменьшаться в кальциевых растворах и возрастать в натриевых. По данным Г. Б. Бокия и И. Н. Аникина [33], растворимость CaWO_4 в дистиллированной воде при 20° и 90°C составляет соответственно 13,3 и 2,3 мг/л *. В одномолярном растворе NaCl растворимость шеелита резко увеличивается, достигая 25,5 мг/л при 20° и 18 мг/л при 90°C .

С возрастанием температуры растворимость шеелита, так же как и многих солей кальция, уменьшается.

Разложение вольфраматов в зоне гипергенеза осложняется их взаимодействием с отдельными компонентами подземных вод. Термодинамические расчеты по схемам, рассмотренным в главе I, с использованием констант [67] и [208], показали, что для условий подземных вод из реакций разложения шеелита наиболее вероятны реакции его содового и сернокислотного разложения:



Разложение вольфрамита (Fe, Mn) WO_4 происходит несколько сложнее. Многочисленные минералогические наблюдения свидетельствуют о том, что в зоне гипергенеза вольфрамит разлагается с образованием гидроокислов железа (марганца), тунгстита и меймацита. Основным процессом разложения вольфрамита в зоне гипергенеза является окисление. Поскольку в минералах группы вольфрамита железо и марганец находятся в низших валентностях, их окисление в зоне гипергенеза приводит к ослаблению кристаллической решетки минерала. В дальнейшем в результате гидролиза по вольфрамиту развиваются гидроокислы железа и марганца, а вольфрам переходит в воду. Судя по термодинамическим расчетам, окисление вольфрамита при взаимодействии его с подземными водами должно осложняться содовым и сернокислотным разложением:



Особенности кислотного разложения вольфрамита были изучены Б. С. Христофоровым [299]. По его данным, сернокислотное разложение и окисление вольфрамита происходят совместно, в результате чего осаждаются гидраты окиси железа и трехокси вольфрама (минералы группы тунгстита), дающие тесную смесь и основу для образования ферритунгстита ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Образующиеся соединения ведут себя различно в разных средах. Если кислая среда сохраняется ($\text{pH} < 5$), то некоторая часть вольфрама вследствие малой растворимости H_2SO_4 в серной кислоте остается

* Другие авторы (например, R. Веркем, 1946 г.) дают гораздо большую растворимость шеелита: 33 мг/л при 25°C .

на месте, образуя минералы группы тунгстита ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). В щелочной и нейтральной средах вольфрам вследствие разложения H_2WO_4 в щелочных и нейтральных растворах — $\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3$ — поступает в сферу водной миграции в виде аниона WO_4^{2-} . В свете изложенного понятно наличие в зоне гипергенеза вольфрамowych месторождений минералогических ассоциаций, описанных С. С. Смирновым [264]: а) тунгстит в жильной массе, из которой выщелочены железо и марганец, и б) железо-марганцевая шляпа без вольфрамowych минералов.

Возникновение той или иной ассоциации обусловлено характером гидрогеохимических сред в зоне гипергенеза месторождений. Первая ассоциация должна быть характерна для месторождений, в зоне окисления которых распространены кислые воды. В этом случае по вольфрамиту и шеелиту развиваются тунгстит и меймацит, а железо и марганец выносятся. Это понятно, так как вольфрамовая кислота плохо растворима в кислотах, а железо и марганец образуют хорошо растворимые соединения. Вторая ассоциация характерна для месторождений, в зоне гипергенеза которых развиты нейтральные и щелочные (карбонатные) растворы. В этих условиях железо и марганец осаждаются в виде гидроокислов, а вольфрам выносятся. Из сказанного понятно, что смена кислых условий щелочными должна приводить к выносу вольфрама за пределы месторождения.

В результате разложения минералов вольфрама и его выноса на ряде вольфрамowych месторождений образуются зоны выщелачивания. Такие случаи описаны в работах С. С. Смирнова [264], И. С. Степанова [273],

А. П. Смолина (1933 г.), Г. В. Холмова (1933 г.) и др.

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ВОЛЬФРАМА В ВОДАХ

Существование вольфрама в природных водах возможно в виде мономерных соединений (вольфрамовая кислота и ее анионы) полимерных соединений (поливольфрамовые кислоты и их анионы), а также в виде комплексных соединений.

Среди состояний вольфрама в природных водах резко преобладают мономерные соединения вольфрамовой кислоты. По данным Г. Ф. Ивановой и И. Л. Ходаковского [131], константы диссоциаций этой кислоты, выраженные через pK_1 и pK_2 , имеют следующие значения: при 25°C 2,19 и 3,70; при 50°C 2,38 и 3,96; при 100°C 2,93 и 4,57. С увеличением температуры степень диссоциации вольфрамовой кислоты снижается.

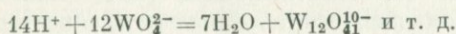
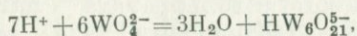
Соотношение мономерных форм вольфрамовой кислоты при разных рН показано на рис. 43. На основании имеющихся данных в околонейтральных и щелочных водах должен преобладать анион WO_4^{2-} . Этот анион устойчив в широком диапазоне окислительно-восстановительных условий. По Р. М. Гаррелсу [66], анион WO_4^{2-} при 25°C в интервалах рН 5—10 устойчив до $E_h = 600$ мв.

Вольфрамат натрия — хорошо растворимое соединение. Например, по данным Ю. Ю. Лурье [189], растворимость Na_2WO_4 при температурах 20, 40, 80 и 100°C соответственно составляет: 724, 779, 912, 972 г/1000 г. В связи с этим в щелочных натриевых водах вольфрам может концентрироваться до высоких содержаний.

Вольфрамовая кислота (H_2WO_4) является мало растворимым соеди-

нением. По данным Г. Ф. Ивановой и И. Л. Ходаковского [131], выраженные через рL произведения растворимости этой кислоты при температурах 25, 100, 150 и 200° С имеют следующие значения: 15,75; 13,606; 12,46; 11,46. С увеличением температуры растворимость вольфрамовой кислоты возрастает.

Преобразования вольфрамат-ионов при низких рН могут сопровождаться их полимеризацией. Обычная схема образования полимерных анионов по данным многих авторов [343], [131] следующая:



Г. Ф. Иванова и И. Л. Ходаковский [131] по данным Дж. Ф. Дункан и Д. Л. Кеперт приводят рК первой реакции — $65,5 \pm 1$ (25° С). По данным этих авторов, на степень полимеризации влияют рН и температура вод, а также концентрации в водах вольфрама. Степень полимеризации возрастает при снижении рН и увеличении концентраций вольфрама. Разбавление вод и увеличение их рН и температуры приводит к деполимеризации. Учитывая обычные природные концентрации вольфрама в подземных водах ($n - n \cdot 100$ мкг/л) и химический состав этих вод (преобладание околонейтральных сред), надо думать, что распространение полимерных форм вольфрама в них чрезвычайно ограничено (с малой степенью вероятности они могут быть только в кислых водах месторождений).

И, наконец, образование комплексных соединений вольфрама, например, с фтором (типа $\text{WO}_3\text{F}_2^{2-}$, $\text{WO}_2\text{F}_4^{2-}$ и т. д.) характерно только для кислых сред. Но вероятность их существования и в кислых при-

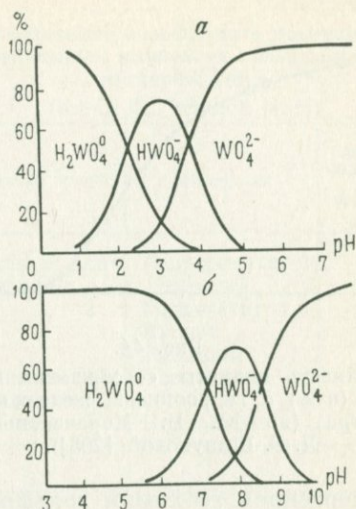


Рис. 43.

Соотношение мономерных форм вольфрама (в %) при различных рН и температурах (а — 25° С, б — 350° С) раствора (по данным Г. Ф. Ивановой и И. Л. Ходаковского [131]).

родных водах ограничена, так как, судя по данным Г. Ф. Ивановой и И. Л. Ходаковского [131], для их образования необходимы содержания фтора, значительно превышающие природные (0, n моль/л).

ОСАЖДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА ИЗ ВОД

Произведение растворимости CaWO_4 ($1,6 - 9 \cdot 10^{-9}$) больше PP_{CaF_2} ($4 \cdot 10^{-11}$) и близко к $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$ ($4,3 \times 10^{-9}$). Исходя из этого, содержания вольфрама в природных водах, особенно щелочных, при прочих равных условиях могли бы быть близкими к содержаниям фтора и карбонат-иона. Но этого нет. Обычно содержания вольфрама в природных водах даже в пределах вольфрамowych месторождений составляет $n - n \times 10$ мкг/л. Отсюда возможен вывод о большой роли процессов осаждения

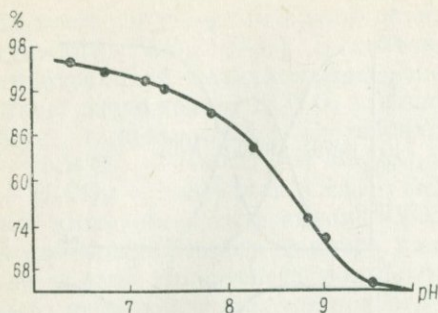


Рис. 44.

Зависимость полноты соосаждения вольфрама (в %) с гидроокисью железа от рН раствора (по Ю. В. Морачевскому и Л. Г. Шипуновой [203]).

в гипергенной геохимии вольфрама. Главными из этих процессов, видимо, являются: сорбционное осаждение вольфрама гипергенными новообразованиями, выпадение вольфрамовой кислоты (образование минералов группы тунгстита) и образование вольфраматов. Рассмотрим эти процессы.

1. Сорбционное осаждение вольфрама гипергенными новообразованиями. Целый ряд гипергенных новообразований видимо способен осаждать вольфрам из вод. Наиболее известны из них гидроокислы железа (и марганца) и соли кальция.

Гидрат окиси железа является сильнейшим осадителем вольфрама.

Экспериментальные исследования осаждения вольфрама гидроокислами железа были проведены А. Н. Зеликман и Н. Н. Горовец [128], Ю. В. Морачевским и др. [203], А. И. Новиковым [212] и В. И. Плотниковым [234]. Большинство авторов, изучавших соосаждение вольфрама с гидроокисью железа, считают, что механизм этого соосаждения имеет хемосорбционный характер. Полнота соосаждения зависит от рН среды и концентрации

вольфрама в растворах. Всеми исследователями было показано, что максимальная полнота осаждения вольфрама характерна для кислых и околонеитральных сред, а минимальная — для щелочных (рис. 44). По данным В. И. Плотникова [234], уменьшение степени соосаждения вольфрама с ростом рН можно рассматривать как результат ионообменной реакции между WO_4^{2-} и OH^- . В результате увеличения концентрации; гидроксил-ионов вольфрамат железа разрушается с образованием гидроокиси железа и хорошо растворимого вольфрамата натрия. В. И. Плотниковым [234] также показано, что абсолютное количество вольфрама, перешедшего в осадок, возрастает при увеличении его содержания в растворе, но процент соосаждения при этом уменьшается. В литературе мы не нашли описания экспериментов по соосаждению вольфрама гидроокислами марганца, поэтому провели эти эксперименты совместно с химиками-аналитиками Л. П. Крайновой и Н. С. Вороновой. Соосаждали постоянное количество вольфрама 100 мкг/л при содержаниях марганца 10, 50, 100 мг/л. В результате было установлено, что в околонеитральных средах (рН 6—7) соосаждалось до 90% вольфрама. Вследствие осаждения вольфрама гидроокислами железа и марганца их гипергенные минералы в пределах вольфрамowych месторождений обогащены вольфрамом (табл. 56).

Из табл. 56 видно, что гипергенные минералы, образующиеся в кислой среде, наиболее обогащены вольфрамом. Аналогичные данные об увеличении содержания вольфрама в гидроокислах железа и марганца можно найти и в других работах.

Некоторое значение имеет также сорбционное осаждение вольфрама

Таблица 56

Содержание вольфрама в некоторых гипергенных минералах вольфрамового месторождения

(по С. Д. Левиной [181])

Характер среды	Минералы	Средние содержания WO ₃ , %
Кислая и слабокислая	Гидрогематит	1,01
	турьит . . .	0,30
	Гидрогётит . .	0,76
	Ярозит	0,91
Близкая к нейтральной	Каолинит . . .	0,31
	Псиломелан . .	0,13
Щелочная	Нонтронит . .	0,13

солями кальция (карбонатными и сульфатными). Соосаждение вольфрама с карбонатом кальция — давно известный из аналитической химии факт. А. Д. Миллером и Р. И. Либвиной [198] было показано, что с карбонатом кальция вольфрам соосаждается в количествах до 90—100% от исходных концентраций, составляющих 5—50 мг/л. Известно, что при выпадении из растворов в начальный период карбонаты кальция образуют гелеобразные скопления, обладающие громадной поверхностью и, следовательно, значительной сорбционной емкостью. В природных условиях соосаждение вольфрама с солями кальция происходит при испарительном концентрировании вод в бессточных впадинах аридной зоны. Накоплению вольфрама в водах этих впадин благоприятствует наличие вольфрамовых месторождений или интрузивных пород, обогащенных вольфрамом. Процесс осаждения вольфрама в бессточных впадинах аридной зоны при испарительном концентрировании поверхностных вод был нами изучен ранее [162], в результате чего установлено, что сорбционное осаждение вольфрама карбонатами и сульфатами кальция происходит в соответствии с эффектом Панета — Фаянса. Количество соосаждающегося при этом вольфрама зависит от его количества в исходных водах и может достигать 0,01% от веса осадка. Этот процесс, видимо, имеет большое значение в создании безрудных литогеохимических аномалий вольфрама в аридной зоне.

Число осадителей вольфрама в зоне гипергенеза, конечно, не ограничивается гидроокислами и солями кальция. Известны высокие концентрации вольфрама в глинах, ярозитах и других гипергенных новообра-

зованиях [181]. Поэтому список осадителей вольфрама в зоне гипергенеза видимо может быть продолжен.

2. Определенное значение среди процессов осаждения вольфрама имеет простое выпадение вольфрамовой кислоты. Как было показано, вольфрамовая кислота является малорастворимым соединением. В связи с этим при низких температурах, особенно в кислых водах, вольфрамовая кислота выпадает из них с образованием гипергенных минералов группы тунгстита (H_2WO_4 или $WO_3 \cdot nH_2O$). Судя по диаграммам, приведенным Р. М. Гаррелсом [66], выпадение тунгстита из вольфрамовых растворов происходит в окислительной среде ($Eh > 0,11—0,26$ мв) при $pH < 4$. Поскольку с увеличением температуры растворимость вольфрамовой кислоты возрастает, вероятность образования названных минералов с ростом температуры уменьшается.

3. И, наконец, часть вольфрама осаждается из вод вследствие образования разнообразных вольфрамовых соединений WO_4^{2-} со многими элементами, содержащимися в водах зоны гипергенеза (Fe, Mn, Pb, Cu

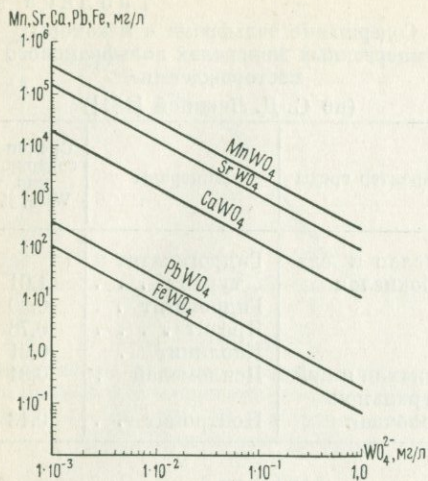
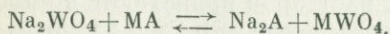


Рис. 45.

Диаграмма устойчивости вольфраматов (расчетные данные для условий равенства концентраций и активностей при 25° С)

и др.), обладают малой растворимостью, поэтому в присутствии всех этих элементов вольфрам может осаждаться в виде вольфраматов железа, марганца, свинца, меди, цинка и др. Такие минералы хорошо известны в зоне гипергенеза. Это купротунгстит (CuWO_4), штольцит и чиллагит (PbWO_4), русселит (BiWO_4). Образование этих соединений происходит по однотипным схемам:



В работе Г. Б. Наумова, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковского [208] приведены pL различных вольфраматов. При 25° С они имеют следующие значения *: CaWO_4 8,80; FeWO_4 11,11; MnWO_4 7,50; PbWO_4 11,35.

* В работе В. В. Щербины и Г. Ф. Ивановой [319] приведены следующие значения pL вольфраматов: MnWO_4 9,2; FeWO_4 15,0; PbWO_4 12,9; CuWO_4 12,8.

Поля устойчивости вольфраматов в системах $\text{Me}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$, построенные исходя из приведенных цифр, представлены на рис. 45. Анализ этих данных показывает, что для образования многих вольфраматов термодинамические условия подземных вод зоны гипергенеза не являются препятствием.

Относительно метасоматического образования вольфраматов (например, в результате их взаимозамещения), элементарный принципиальный расчет, исходя из соотношений $\frac{a_{\text{Me}^{2+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}} > \frac{\text{IP}_{\text{MeWO}_4}}{\text{IP}_{\text{CaWO}_4}}$, показывает, что при обычных для подземных вод концентрациях вольфрама наиболее вероятны взаимозамещения CaWO_4 и FeWO_4 . Замещение шеелита другими вольфраматами (например, PbWO_4) менее вероятно, так как необходимы высокие концентрации свинца в водах (0, $n - n$ мг/л).

Подведем итоги изложенному об общих особенностях геохимии вольфрама в подземных водах. Наиболее благоприятными для водной миграции вольфрама являются щелочные, обогащенные натрием воды. В этих водах вольфрам хорошо мигрирует в форме легко накапливающегося в водах вольфрамата натрия. Благоприятность щелочных сред для водной миграции вольфрама находит отражение в постоянно наблюдающемся в подземных водах возрастании содержаний вольфрама с ростом в них содержаний натрия и увеличении pH (рис. 46). Значительная растворимость вольфрамата натрия позволяет предполагать, что натриевые воды далеки от насыщения их вольфрамом. Для проверки этого предположения нами были проведены эксперименты по испарительному концентрированию вольфрама в околонейтральных (раствор NaCl) и ще-

ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ВОЛЬФРАМА
В ГРУНТОВЫХ ВОДАХ
ВОЛЬФРАМОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
И АЗОТНЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОД

В настоящее время существуют два аналитических метода, с помощью которых возможно количественное определение вольфрама в подземных водах — колориметрический с дитиолом и нейтронноактивационный. Чувствительность обоих методов $\sim 0,1$ мкг/л. В своих исследованиях мы использовали первый метод.

В природе имеются три типа подземных вод, в которых постоянно обнаруживается вольфрам. Это грунтовые воды вольфрамовых месторождений, щелочные трещинно-жильные термальные воды кристаллических пород и щелочные воды озер аридной зоны. Содержания вольфрама в грунтовых водах конкретных месторождений можно видеть в табл. 57, а гистограммы его распределения в этих водах представлены на рис. 47. Из рисунка и таблицы видно, что максимальные содержания вольфрама в водах месторождений не превышают десятков микрограммов на литр, при наиболее распространенных содержаниях < 10 мкг/л. Судя по этим данным, коэффициент водной миграции вольфрама в грунтовых водах месторождений невелик $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-1}$, т. е. вольфрам весьма слабый водный мигрант в зоне гипергенеза месторождений. Причина этому — интенсивное сорбционное осаждение вольфрама гипергенными новообразованиями из слабокислых и нейтральных вод, характерных для его месторождений. Ориентировочные подсчеты показывают, что при гипергенных процессах на месторождениях 90—95% вольфрама фиксирует-

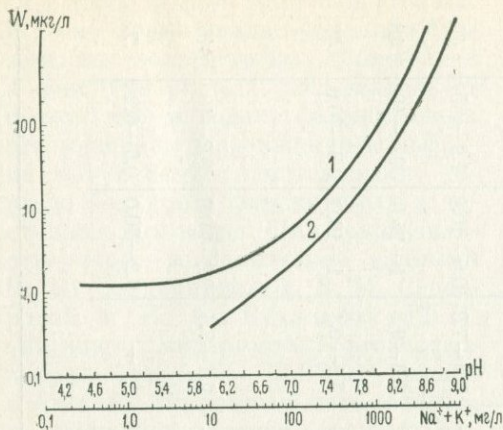


Рис. 46.

Зависимость средних содержаний вольфрама от pH вод и содержаний в них $Na^+ + K^+$.

1 — зависимость от $Na^+ + K^+$; 2 — зависимость от pH.

лочных ($NaHCO_3$) водах. Эти эксперименты показали, что в хлоридных натриевых и гидрокарбонатных натриевых водах накопление вольфрама происходит параллельно увеличению общей минерализации вод и увеличению в них содержаний Na , Cl , HCO_3 .

Таким образом, концентрирование вольфрама — это нормальное его поведение в водах с ростом их минерализации. И если бы не сорбционное осаждение вольфрама в зоне гипергенеза, он был бы широко распространен в природных водах, в том числе и в морских бассейнах. Но в связи со значительным распространением в зоне гипергенеза осадителей вольфрама, его накопление даже в щелочных водах — достаточно редкое явление.

Содержания вольфрама в грунтовых водах вольфрамовых месторождений
(по материалам Н. Г. Петровой и С. Д. Капринова)

Месторождение	Тип месторождения	Ландшафт	Средняя формула химического состава вод месторождения	рН	Содержания вольфрама в водах, мкг/л		Количество анализов
					в рудных	в ореольных	
Кавказ Кти-Теберда	Гидротермальный	Высокогорный	$M_{0,05} \frac{HCO_{50}^3 SO_{31}^4 Cl_{22}}{Ca_{57}(Na+K)_{34} Mg_{33}}$	4—7,5	0,5—5,0	1—5	35
Тырны-Ауз	Скарновый	Высокогорный и горно-луговой	$M_{0,27} \frac{HCO_{71}^3 SO_{21}^4 Cl_8}{Ca_{54,5} Mg_{32}(Na+K)_{12}}$	2—9,2	1,5—15,0	0,5—5,0	58
Сагеби	Гидротермальный	Горно-луговой	$M_{0,09} \frac{HCO_{57}^3 Cl_{33} SO_{16}^4}{Ca_{57} Mg_{33}(Na+K)_{16}}$	5,9—8,1	0,5—4,0	0,5—4,0	51
Средняя Азия Майхура	Скарновый	Высокогорный	$M_{0,11} \frac{HCO_{75}^3 SO_{15,5}^4 Cl_9}{Ca_{74,8}(Na+K)_{13,4} Mg_{12}}$	6,3—7,9	0,5—10,0	1,0—4,5	47
Кой-Таш	»	Горно-луговой, горно-степной	$M_{0,49} \frac{HCO_{69}^3 SO_{18,4}^4 Cl_{7,7}}{Ca_{54,2} Mg_{30}}$	6,8—9,3	1—25,0	0,5—10	48
Чорух-Дайрон	»	Сухостепной	$M_{0,89} \frac{SO_{60}^4 HCO_{28}^3 Cl_{15}}{Ca_{50}(Na+K)_{29} Mg_{22}}$	7,1—9,1	1—16,0	0,5—70,0	47
Забайкалье и Дальний Восток	Пневматолито- гидротермальный	Горно-таежный	$M_{0,1} \frac{HCO_{84}^3 Cl_{6,6} SO_6^4}{Ca_{47}(Na+K)_{31} Mg_{22}}$	6,1—7,4	0,2—50,0	0,2—10	45
Дедовогорское и Ангатуйское		»		$\frac{HCO_3}{Ca}$	—	6,2—70,0	0,6—6,2

* Пробы вод для анализа предоставлены Б. А. Колотовым.

ся в твердой фазе зоны гипергенеза. В то же время анализ условий образования вольфрамовых минералов в зоне гипергенеза свидетельствует о том, что в водах, формирующих эти минералы, содержания вольфрама могут быть значительными, гораздо большими фиксируемых в доступных нам водах. Для доказательства этого воспользуемся данными Н. Н. Смольяниновой, В. М. Сендеровой и Е. С. Рудницкой [267], описавших гипергенный фторсодержащий (фтора до 2,07%) шеелит в Акчатау. По данным этих авторов, «в основании корочек шеелита наблюдаются выделения флюорита, шеелит обрастает зерна флюорита, при этом на флюорите всегда видны следы явного растворения вплоть до полного выщелачивания». В случае образования шеелита по флюориту $\frac{[WO_4^{2-}]}{[F^-]^2} > \frac{PP_{CaWO_4}}{PP_{CaF_2}} > \sim 10^2$.

Подземные воды вольфрамовых месторождений обычно имеют малую минерализацию. Поэтому допускаем, что концентрации элементов равны активностям. Содержание фтора в водах вольфрамовых месторождений типа Акчатау должно быть порядка 4—8 мг/л. Отсюда можно рассчитать, что количество вольфрама в водах, которые способны замещать флюорит шеелитом, должно быть порядка 0,8—3,2 мг/л. Это свидетельствует о резком перепаде между содержаниями вольфрама в водах рудных тел и в водах вне этих тел, прошедших через сорбционный барьер.

Гораздо большей подвижностью обладает вольфрам в щелочных трещинно-жилых термальных водах. Среди этих вод наиболее высокими содержаниями вольфрама выделяются азотные щелочные трещинно-жилые воды массивов кристалли-

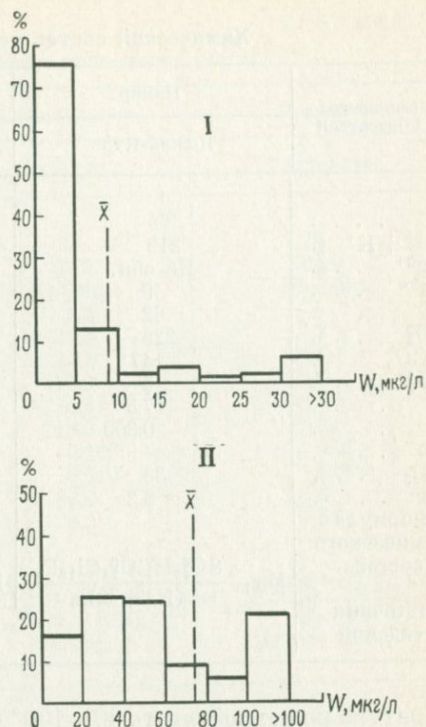


Рис. 47.

Гистограммы распределения вольфрама в грунтовых водах месторождений вольфрама (I; $n = 284$) и азотных термальных водах кристаллических пород (II; $n = 43$)

ческих пород. Содержания вольфрама в этих водах достигают сотен микрограммов на литр, при наиболее распространенных 20—60 мкг/л (см. рис. 47). Поэтому далее будет рассмотрена геохимия вольфрама именно в этих водах.

Вольфрам является типоморфным элементом азотных терм кристаллических пород. Как уже было ранее сказано, эти воды обладают малой минерализацией (\sim до 1 г/л), сульфатным натриевым и гидрокарбонатным карбонатным натриевым составом, щелочной реакцией. Их тем-

Химический состав термальных вод, характеризующихся в пределах

Компоненты и показатели	Памир	Западный Тянь-Шань	Восточный Тянь-Шань
	Яшил-Куль	Ходжа-Оби-Гарм	Алтын-Арасан
T°	65	95	50
Na ⁺ + K ⁺	219	101	106
Mg ²⁺	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Ca ²⁺	9	9	9
Cl ⁻	62	38	78
SO ₄ ²⁻	228	56	62
HCO ₃ ⁻	147	95	61
CO ₃ ²⁻	6	—	21
F ⁻	17,5	20	16,2
W	0,300	0,200	0,120
Mo	—	—	0,050
SiO ₂	33	110	—
pH	8,2	8,4	8,9
Формула химического состава	M _{0,75} $\frac{SO_{47}HCO_{24}Cl_{18}F_9}{(Na+K)_{95}}$	M _{0,45} $\frac{HCO_{32}SO_{24}Cl_{22}F_{22}}{(Na+K)_{91}}$	M _{0,4} $\frac{Cl_{36}SO_{22}HCO_{17}}{(Na+K)_{89}}$ Данные
Источник сведений			

пература может достигать 90—100° С. В термальных водах кристаллических пород вольфрам обнаруживается постоянно от единиц до 300 мкг/л. В табл. 58 приведен химический состав термальных вод, характеризующихся в пределах отдельных регионов максимальными содержаниями вольфрама. Из табл. 58 видно, что воды, наиболее обогащенные вольфрамом, имеют щелочную реакцию и высокую температуру. Имеются две причины увеличения содержания вольфрама в термах кристаллических пород. Первая причина — это щелочные натриевые среды термальных вод. Как было показано, щелочные среды наиболее благоприятны для миграции вольфрама, так как вольфрамат натрия обладает очень большой растворимостью. В связи с этим для щелочных термальных вод характерно увели-

чение содержания вольфрама с ростом минерализации (рис. 48), а сами эти воды далеки от насыщения их вольфрамом. Таким образом, в щелочных термах вольфрам — легко накапливающийся элемент. В схеме вертикальной гидрогеохимической зональности термальных вод кристаллических пород маломинерализованные гидрокарбонатные натриевые воды сменяются более минерализованными сульфатными натриевыми, поэтому содержания вольфрама в термальных водах возрастают с глубиной их формирования, что находит отражение в тесной корреляции между содержаниями вольфрама и сульфатов (коэффициент корреляции +0,67 при *n* равном 55). Поскольку анион WO₄²⁻ устойчив в широком диапазоне окислительно-восстановительных условий [66], слабовосстановительная среда Eh

отдельных регионов максимальными содержаниями вольфрама (мг/л)

Саяны	Забайкалье	Дальний Восток	Приморье
Нилова Пустынь	Гаргинский	Кульдур	Сухой ключ
43	73	73	28
228	297,0	97,5	66,9
5	<1,0	Не обн.	Не обн.
58	26,0	1,2	5
23	53,0	31,8	7
548	498,0	22,2	24
61	110,0	70,0	66
6	—	4,5	23,5
7	10,0	18,0	12,5
0,060	0,101	0,100	0,015
0,010	0,010	0,010	0,040
60	87	82,0	23
8,4	7,2	9,5	~8,7
$M_{0,99} \frac{SO_4^4 HCO_3^3}{(Na+K)_{75} Ca_{22}}$ автора	$M_{1,0} \frac{SO_4^4 HCO_3^3 Cl_{10}}{(Na+K)_{90,8} Ca_{9,2}}$ [21]	$M_{0,38} \frac{HCO_3^3 F_{22,1} Cl_{20,7}}{(Na+K)_{97,7}}$ [148]	$M_{0,27} \frac{HCO_3^3 CO_3^3 F_{21} SO_4^4}{(Na+K)_{92}}$ Данные автора

до —100 мв и менее, характерная для щелочных терм, не препятствует его миграции и накоплению в этих водах.

Вторая причина концентрации вольфрама в щелочных термах кристаллических пород связана с геохимическими особенностями этих пород. По имеющимся в нашем распоряжении массовым данным (сотни анализов), вольфрам обнаруживается преимущественно в азотных термах гранитоидных пород. В аналогичных по химическому составу термах вулканогенных пород вольфрам обычно не обнаруживается. Это связано, во-первых, с тем, что средние содержания вольфрама в гранитоидах достаточно высоки ($1,5-2 \times 10^{-4}\%$), а, во-вторых, с благоприятными для выщелачивания формами нахождения вольфрама в гранитоидах. Как показано З. В. Сту-

денниковой и др. (1960 г.) на примере Центрального Кавказа, большая часть вольфрама в гранитоидах концентрируется в полевых шпатах и преимущественно в плагиоклазах. Последние, как известно, легко подвергаются процессам щелочного разложения, а вольфрам вместе с кремнеземом переходит в воду. Большое значение для обогащения щелочных терм вольфрамом имеют его содержания в конкретных гранитоидах, которые выщелачиваются этими водами. Имеется достаточное количество примеров, показывающих, что максимальные содержания вольфрама обнаруживаются в термах обогащенных вольфрамом гранитоидов, с которыми генетически связаны месторождения вольфрама. К числу таких примеров относятся термы Ходжа-Оби-Гарм (200 мкг/л вольфрама), формирующиеся в гранито-

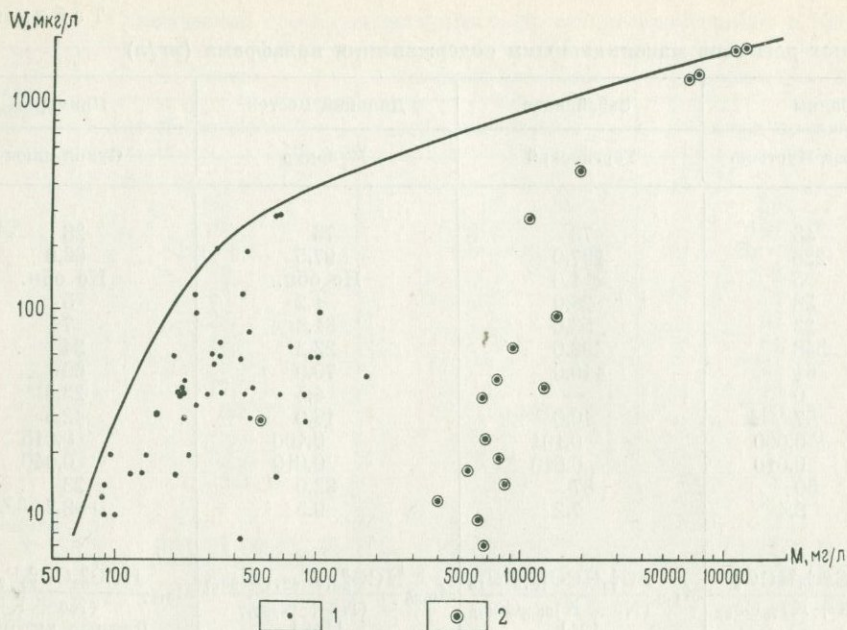


Рис. 48.

Связь содержаний вольфрама в азотных термальных водах и водах озер районов кристаллических пород с минерализацией этих вод.

1 — азотные термальные воды кристаллических пород; 2 — щелочные воды озер аридной зоны.

идах Варзобского интрузива, давшего ряд рудопоявлений и месторождений вольфрама, памирские термы Ели-Су (300 мкг/л), формирующиеся в гранитоидах Базардаринского интрузива, с которым связан ряд олово-вольфрамовых проявлений, и т. д. Поскольку агрессивность вод по отношению к силикатам при увеличении температуры возрастает, максимальные содержания вольфрама характерны для наиболее горячих вод ($t > 50^{\circ}\text{C}$). Таким образом, термальные воды с наиболее высокими содержаниями вольфрама характеризуются щелочной реакцией, сульфатным натриевым составом, максимальной температурой и формированием в обогащенных вольфрамом гранитоидах.

В региональном отношении термальные обогащенные вольфрамом воды приурочены к определенным структурно-тектоническим зонам земной коры. Это зоны древних (герцинских, киммерийских, лярмийских) структур, прошедших стадию консолидации в доальпийское время и дислоцированных в альпийское, а также внешние зоны поясов альпийской складчатости. Таким образом, области проявления вольфрамоносных терм — это зоны, характеризующиеся интенсивным проявлением глубокой разрывной тектоники, благоприятной для формирования и вывода на поверхность глубоких термальных вод сульфатного натриевого состава. Внутри этих зон термы с максимальными содержаниями

Относительные концентрации вольфрама в природных водах

Типы природных вод	Содержания вольфрама, мг/л	Коэффициент водной миграции	Коэффициент концентрации
Грунтовые воды районов вольфрамовых месторождений	До 100	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^{-4}$
Щелочные термальные воды кристаллических пород	До 300	$n \cdot 10 - n \cdot 10^2$	$n \cdot 10^{-1}$
Углекислые воды кристаллических пород	До 10	$n \cdot 10^{-1} - n$	$n \cdot 10^{-2}$
Воды щелочных озер районов вольфрамовых месторождений	До $n \cdot 10000$	$n \cdot 10^{-1} - n$	$n \cdot 10^{-1}$

вольфрама формируются в узлах их пересечения или совпадения с металлогеническими провинциями с вольфрамовой специализацией. Именно к таким узлам приурочены вольфрамоносные термы Зеравшано-Гиссарской структурной зоны Западного Тянь-Шаня (Ходжа-Оби-Гарм), Центрально-Памирской структурной зоны (Ели-Су), Хинганно-Бурейнской зоны Дальнего Востока (Кульдур и др.), а также Родоп в Болгарии.

Степень обогащенности вод этих регионов вольфрамом можно оценить с помощью коэффициента $\frac{W}{M} \cdot 10^4$. В термах гранитоидов вольфрамоносных металлогенических провинций этот коэффициент возрастает до 4—5.

В заключение описания геохимии вольфрама в различных типах приведем данные о степени концентрирования вольфрама в различных типах природных вод (табл. 59).

Из табл. 59 следует, что среди природных вод наиболее значительные относительные концентрации вольфрама характерны для вод щелочных терм кристаллических пород и вод щелочных озер районов вольфрамовых месторождений.

УЧАСТИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ОБРАЗОВАНИИ ЭКЗОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОЛЬФРАМА

В настоящее время известно три типа экзогенных месторождений вольфрама. К ним относятся вольфрамсодержащие отложения на участках разгрузки термальных вод, вторичные (переотложенные) месторождения вольфрама в пределах некоторых гипогенных месторождений, а также вольфрамоносные озера. Все эти месторождения формируются при непосредственном участии подземных вод. Рассмотрим условия формирования этих месторождений.

В природных условиях неизвестны случаи образования шеелита вольфрамоносными термальными водами. В сущности это понятно, так как подземные воды являются многокомпонентными системами, содержащими не только вольфрамовые, но и другие анионы (например, CO_3^{2-} и SO_4^{2-}). В связи с этим в равновесных условиях при избытке кальция образование шеелита термальными водами, содержащими WO_4^{2-} и CO_3^{2-} , возможно при выполнении неравенства $\frac{[\text{WO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} > \frac{\text{PP}_{\text{CaWO}_4}}{\text{PP}_{\text{CaCO}_3}} \approx 2-0,4$.

Как было показано в предыдущем разделе, максимальные концентрации вольфрама характерны для щелочных термальных вод гранитоидов металлогенических провинций с вольфрамовой специализацией. Но в этих водах отношение $\frac{[WO_4^{2-}]}{[CO_3^{2-}]}$ только в редких случаях достигает 0,1. Следовательно, образование шеелита этими водами маловероятно. Поэтому рудообразующая деятельность вольфрамоносных терм сводится главным образом к образованию на участках разгрузки отложений, обогащенных вольфрамом. Такие отложения, являющиеся в ряде случаев промышленными месторождениями вольфрама, описаны Д. Уайтом [284]. Наиболее крупным из них является эксплуатируемое в настоящее время месторождение Голконда (США, Невада). На этом месторождении вольфрам сосредоточен в марганцевых отложениях, залегающих под травертинами. Содержание WO_3 в этих отложениях достигает 7% и более. Мощность вольфрамсодержащих слоев более 6 м. По мнению авторов, изучавших это месторождение, оно образовано термальными водами, которые разгружаются здесь и в настоящее время (температура этих вод $65^\circ C$). В свете изложенного понятно, что в этом случае мы имеем дело с сорбционным осаждением вольфрама гидроокислами марганца, т. е. здесь имеется благоприятное сочетание двух геохимических барьеров — окислительного для марганца и сорбционного для вольфрама. Это не единственный случай образования вольфрамсодержащих отложений термальными водами. Аналогичные месторождения имеются и в других районах мира — в Боливии, США [284]. В пределах СССР к такому типу месторождений ви-

димо относится марганцево-вольфрамовое оруденение кайнозойского возраста в северных предгорьях хр. Терской Южно-Иссыкульской структурно-тектонической зоны [281]. К этой зоне приурочена полоса разгрузки акратотерм с высокими содержаниями вольфрама и фтора. Марганцевая (псиломелан, пиролюзит) минерализация приурочена к близширотному нарушению, секущему осадочные породы неогена, и генетически связана с зоной тектонических нарушений, секущих палеозойские гранитоиды. Собственные минералы вольфрама, как и на других месторождениях аналогичного типа, здесь отсутствуют, но высокий процент вольфрама (0,1—0,4%) установлен в смеси псиломелана и пиролюзита. В. П. Турчинский [281], изучавший это рудопроявление, относит его к типу Голконда и предположительно связывает его образование с деятельностью термальных вод.

Переотложенные месторождения вольфрама в районах гипогенных месторождений, по-существу, являются зонами вторичного обогащения этих месторождений. Их образование связано с выщелачиванием вольфрама из гипогенных руд, его переносом и переотложением на участках геохимических барьеров. Примеры таких зон вторичного обогащения на ряде вольфрамовых месторождений Боливии приведены в работах Н. Н. Кохановского, реферированных И. С. Степановым [273]. На этих месторождениях подземные воды формируют зоны вторичного обогащения с содержанием W_2O_5 до 10%. Формирование этих зон происходит вследствие испарения вольфрамоносных вод (выпадают вольфрамовые охры), сорбции вольфрама гидроокислами железа

и глинами и образования вторичных минералов вольфрама (антуанит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, силикошеелит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, фараллонит $2\text{MgO} \cdot \text{W}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$). Формирование вторичных скоплений вольфрама происходит чрезвычайно быстро. Они возобновляются в течение нескольких лет. Например, на руднике Фараллон после 20-летней консервации вновь были возобновлены добычные работы. В результате зачисток выработок было получено втрое больше руды, чем за первый период разработки месторождения.

Судя по данным И. С. Степанова [273], для образования зон вторичного обогащения в пределах вольфрамовых месторождений необходим аридный климат. В результате анализа материалов Н. Н. Кохановского И. С. Степанов [273] пришел к выводу о возможности образования аналогичных зон вторичного обогащения на ряде вольфрамовых месторождений Южного Урала.

Типичным представителем щелочных вольфрамоносных озер является оз. Серлз (Калифорния). Здесь нет необходимости приводить характеристику вольфрамоносных рассолов этого озера, так как они многократно были описаны в литературе [30, 144]. Напомним только, что эти рассолы формируются при непосредственном участии трещинно-жильных вод. Концентрирование вольфрама (до 70 мг/л WO_3) происходит вследствие щелочного натриевого состава рапы ($\text{pH} \sim 9,4$) и ее значительной минерализации (33,6%).

К аналогичному типу озер в пределах СССР относятся щелочные озера Восточного Памира (Сасык-Куль, Чукур-Куль и др.). Эти озера расположены на высотах около

4000 м в условиях сверхаридного климата (количество осадков 40—70 мм/год). Бассейн, дренируемый озерами, сложен гранитоидами, давшими ряд олово-вольфрамовых рудопроявлений. Питание озер осуществляется грунтовыми водами гранитоидов, а также трещинно-жильными водами, разгрузка которых происходит как в бортах озер, так и непосредственно в озеро. Некоторые из этих трещинно-жильных вод являются типичными щелочными термами гранитоидов, содержания вольфрама в них составляют 100—300 мкг/л. По химическому составу они аналогичны термальным водам, анализы которых приведены в табл. 58. Химический состав вод вольфрамоносных озер Памира можно видеть в табл. 60. Запасы вольфрама в водах памирских озер незначительны. Совместно с вольфрамом в водах щелочных озер Памира концентрируются и другие аниогенные элементы (Mo, As и др.). Это связано с тем, что натриевые соли молибдатов и арсенатов, так же как и вольфраматов, обладают значительной растворимостью (например, растворимость Na_2MoO_4 при 10°C равна 647 г/л).

Характерно, что в водах озер вольфрама больше, чем молибдена. Отношение $\frac{\text{Mo}}{\text{W}}$ в водах щелочных озер Памира обычно в пределах 0,2—0,7, что соответствует отношению этих элементов в магматических породах [58].

Высокие концентрации вольфрама в памирских озерах связаны с испарительным концентрированием его количества, приносимых в озера грунтовыми и трещинно-жильными водами, поэтому содержание вольфрама в водах озер прямо пропорционально их минерализации (см. рис. 48).

Химический состав вод озер Восточного Памира, (мг/л) (поверхность озер)

Компоненты и показатели	Озера			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Количество проб	6	5	2	3
Макроэлементы				
K ⁺	1880-1825 *	168	635-710	1230
Na ⁺ +K ⁺ (по разн.)	30 308-51 547	12 489-38 595	14 311-14 248	24 683-25 492
Ca ²⁺	Не обн.	Не обн.	Не обн.	27-37
Mg ²⁺	10,0-38,8	15-25	19-23	137-324
HCO ₃ ⁻	5320-9699	570-4626	1519-2152	7760-20 646
CO ₃ ²⁻	6533-22 750	2395-49 813	5102-5910	2084-7930
SO ₄ ²⁻	2369-10 590	9153-15 349	8547-9204	4692-9393
Cl ⁻	22 100-40 100	7100-26 490	8600-9100	17 100-35 240
F ⁻	1,5-7,5	0,8-1,6	1,5	1,2-1,6
SiO ₂	Не обн.	Следы	Не обн.	2-5
Микроэлементы				
Li	0,34-1,06	0,28-1,1	4,8-7,8 (75,7 мг/кг) **	5,17
Rb	0,22-0,34	Не обн.	Не обн. (1,6 мг/кг) **	Не обн.
Cs	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Nb	0,010-0,04	0,002	0,005	Не обн.
Tl	0,6-4,0	3,5	0,15-2,0	0,60
PЗЭ	0,45	-	0,119	-
B	20,0	3,0	-	-
As	8,0	5	-	-
Mo	0,3	0,5	-	-
W	2,0	1,6	-	-
J	2,0	2,0	2,0	-
Br	52,0	35,0	16,0	-
Минерализация	72 300-133 030	32 615-96 670	38 740-40 000	66 456-74 085
рН	9,0-10,4	9,4-10,0	9,8	8,6-9,4
Формула химического состава	M _{72,3-133} $\frac{Cl_{48-54}CO_{19-40}^3 SO_{3-17}^4}{(Na+K)_{100}}$	M _{32,6-97,0} $\frac{Cl_{32-45}CO_{31-39}^3 SO_{12-35}^4}{(Na+K)_{100}}$	M _{38,7-40} $\frac{Cl_{37-39}CO_{27-30}^3 SO_{28-29}^4}{(Na+K)_{100}}$	M ₆₇₋₇₄ $\frac{8,6-9,4}{(Na+K)_{88}Mg_2} \frac{Cl_{44-88}HCO_{31}CO_{27}^3}{(Na+K)_{88}Mg_2}$

* Химический состав вод озер изменяется во времени и пространстве. Поэтому показаны пределы содержаний отдельных компонентов из указанного количества проб.

** Содержания, установленные Т. Ф. Бойко [32] во впадине у берега озера.

ГЕРМАНИЙ

Среди разнообразных типов подземных вод современными аналитическими методами германий обычно обнаруживается в подземных водах сульфидных месторождений [85], угольных месторождений (В. В. Богданов, 1962 г.) [116], а также в углекислых и азотных термальных водах. Геохимия германия в подземных водах сульфидных месторождений до некоторой степени рассмотрена Г. А. Голевой [85], поэтому здесь мы рассмотрим только геохимию германия в углекислых и азотных термальных водах. Основным материалом для раздела послужили результаты исследований автора по изучению геохимии углекислых и азотных термальных вод Большого и Малого Кавказа, Памира, Тянь-Шаня, Забайкалья и Приморья.

ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ И ФОРМЫ МИГРАЦИИ ГЕРМАНИЯ В УГЛЕКИСЛЫХ И АЗОТНЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ

В настоящее время имеются два аналитических метода количественного определения германия в водах. Наиболее распространен колориметрический метод с фенолфлуороном. Определение германия этим методом производится после его предварительного концентрирования (с помощью анионитов, экстракции или различных соосаждений). Чувствительность метода 0,25—0,5 мкг/л. Другой метод — количественный спектральный метод на приборе ДФС-13 [122]. Чувствительность метода $1 \cdot 10^{-5}\%$. В своих исследованиях мы использовали первый метод.

Прежде всего рассмотрим пределы распространения германия в углекислых и азотных термальных водах.

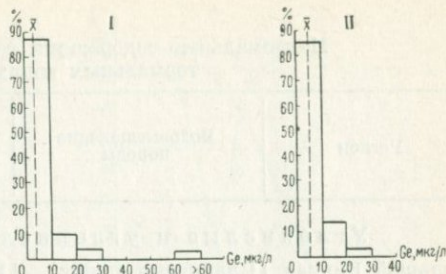


Рис. 49.

Гистограммы распределения германия в углекислых водах (Большой Кавказ) (I; $n = 141$) и азотных термальных водах (II; $n = 53$).

На рис. 49 приведено распределение германия в углекислых и азотных термальных водах, а в табл. 61 — максимальные содержания германия в водах различных регионов. Из таблицы видно, что в целом содержания германия в углекислых и углекисло-азотно-метановых водах выше, чем в собственно азотных (100—200 мкг/л против 10—40 мкг/л).

Поведение любого элемента в водах определяется прежде всего его формами миграции. В связи с этим вначале рассмотрим наиболее вероятные формы нахождения германия в подземных водах. Основными формами нахождения германия в термодинамических и физико-химических условиях подземных вод должны являться анионы и молекулы германиевых кислот, а также германий-органические соединения [207, 277]. Содержания германия в подземных водах гораздо ниже 0,01 М, поэтому в соответствии с данными В. А. Назаренко и А. М. Андрианова [267] в этих водах возможно присутствие соединений метагерманиевой кислоты (H_2GeO_3). Константы ионизации этой кислоты при 20° С равны $K_1 2,6 \cdot 10^{-9}$; $K_2 1,9 \cdot 10^{-13}$. С увеличением температуры до 45—50° С пер-

Максимальные содержания германия в углекислых и азотных термальных водах различных регионов

Регион	Водовмещающие породы	Источник	Содержание германия, мкг/л	Температура, °С	Источник сведений
Углекислые и углекисло-азотно-метановые воды					
Большой Кавказ	Сланцевые толщи	Нижний Кармадон	140	36,2	Данные автора
Малый Кавказ	Гранитоиды	Кыртук	24	12,0	То же
	Метаморфические породы	Анкаван	12	35	» »
Памир Западные штаты США	Гнейсы, мигматиты	Лянгар	60	49	» »
	Песчано-сланцевые породы францисканской серии	Салфер-Бэнк	200	70—80	[447]
Япония	Гранитоиды	Стимбот-Спрингс	40	89,2	[324]
	Вулканогенно-осадочные породы	Бэппу (Дзюман)	170	—	[135]
Центральное плато Франции	Гранитоиды	Виши	24	66	[488]
Азотные щелочные термальные воды кристаллических пород					
Памир	Гранитоиды	Яшил-Куль	20	70	Данные автора
Тянь-Шань	»	Алтын-Арасан	10	50	То же
Забайкалье и Саяны	»	Нилова пустынь	10	54	» »
Приморье	»	Судзухинская группа	10	До 30	» »
Родопы	»		$n \cdot 10^{-1}$ мг/л	До 98	[231]

вая константа ионизации H_2GeO_3 возрастает почти в 20 раз [207], т. е. приблизительно до $5 \cdot 10^{-8}$. Зная константы ионизации, можно приблизительно рассчитать формы нахождения германия в подземных водах, исходя из особенностей их химического состава.

Если принять, что в подземных водах присутствуют молекулы и анионы метагерманиевой кислоты, то общее количество германия в них равно:

$$\sum Ge = [GeO_3^{2-}] + [HGeO_3^-] + [H_2GeO_3].$$

Так как

$$\frac{[HGeO_3^-][H^+]}{[H_2GeO_3]} = k_1,$$

$$\frac{[GeO_3^{2-}][H^+]^2}{[HGeO_3^-]} = k_2,$$

то

$$\sum Ge = [GeO_3^{2-}] + \frac{[GeO_3^{2-}][H^+]}{k_2} + \frac{[GeO_3^{2-}][H^+]^2}{k_1 k_2}$$

или

$$\sum Ge = [GeO_3^{2-}] \cdot \left[1 + \frac{[H^+]}{k_2} + \frac{[H^+]^2}{k_1 k_2} \right].$$

Решая выражение, заключенное в скобки, при различных рН, можно приблизительно оценить процент различных форм нахождения германия. На рис. 50 приведена динамика изменения форм нахождения германия в водах в зависимости от температуры вод и их рН — с увеличением температуры и рН возрастает количество анионов германия. Поскольку растворимость метагерманата натрия чрезвычайно велика (~250 г/л), увеличение температуры и рН вод должно способствовать концентрации германия в подземных водах. Полученные расчетом данные согласуются с экспериментальными данными А. К. Бабко и Г. И. Гридчиной [13], которыми установлено, что при рН 1—8 основной формой нахождения германия в растворах является молекулярная форма H_2GeO_3 .

Германийорганические соединения подземных вод практически не изучены. По данным В. А. Назаренко и А. М. Андрианова [207], германий может образовывать с органическими веществами различные комплексные соединения. В настоящее время известно, что органические вещества постоянно содержатся в углекислых и азотных термальных водах. По данным Л. В. Бокучава [34], В. Н. Суркова (1964 г.) и других, содержания $C_{орг.}$ в этих водах достигают нескольких миллиграммов на литр, при этом в качественном составе органических веществ преобладают гумусовые соединения. Известно, что эти соединения имеют большое значение в гипергенной геохимии германия [188], [192]. Поэтому можно предполагать, что они влияют на миграцию германия в подземных водах.

Что же касается известных из

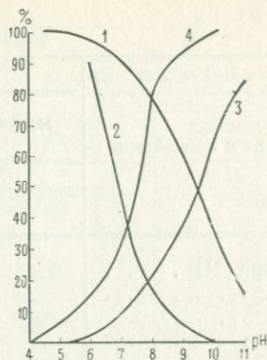
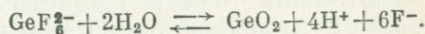


Рис. 50.

Соотношения форм германиевой кислоты (в %) при различных рН и температурах раствора (расчетные данные).

H_2GeO_3 : 1 — $< 50^\circ C$; 2 — $> 50^\circ C$;
 $HGeO_3^-$: 3 — $< 50^\circ C$; 4 — $> 50^\circ C$.

химии комплексных соединений германия с неорганическими аддендами и в частности с фтором, то они, видимо, не могут иметь существенного значения в гидрогеохимии германия. Судя по данным М. В. Танаева и М. Я. Шпирта [277], существование комплексных соединений германия с фтором типа $[GeF_6]^{2-}$, $GeOF_4^{2-}$, $GeF_5H_2O^-$ и др. должно быть ограничено кислыми средами. Это можно подтвердить несложным расчетом. По данным И. Г. Рыса и Н. Ф. Кулиш [248], гидролиз фторгерманатов идет по следующей схеме:



$$k_{25^\circ C} = \frac{[H^+]^4 [F^-]^6}{[GeF_6^{2-}]} \approx 10^{-26}.$$

Исходя из этого нетрудно методом подстановки установить, что при содержаниях фтора ~20 мг/л ($\sim 1 \times 10^{-3}$ моль/л) существование ощутимых количеств GeF_6^{2-} возможно только до рН ~3—4. При увеличе-

Химический состав германиеносных углекислых и углекислых

Компоненты и показатели	Центральный Кавказ		
	Нижний Кармадон	Уцера	Верхний Баксан
	Сланцевая толща J ₁ -J ₂		Гранитоиды
Температура °C	36,2	11,0	12
pH	7,9	7,0	~6,4
Na ⁺ + K ⁺	860	3481	1111
Mg ²⁺	3	273	98
Ca ²⁺	34	268	200
Cl ⁻	993	506	595
SO ₄ ²⁻	Не обн.	40	311
HCO ₃ ⁻	704	10492	2082
Ge	0,140	0,028	0,024
F ⁻	5,6	—	0,68
Формула химического состава	M _{2,6} $\frac{Cl_{71}HCO_{29}^3}{(Na+K)_{94,5}Ca_4}$	M _{10,5} $\frac{HCO_{92}^3Cl_8}{(Na+K)_{81}}$	M _{4,9} $\frac{HCO_{60}^3Cl_{29}}{(Na+K)_{73}Ca_{15}}$
Источник сведений		Данные автора	

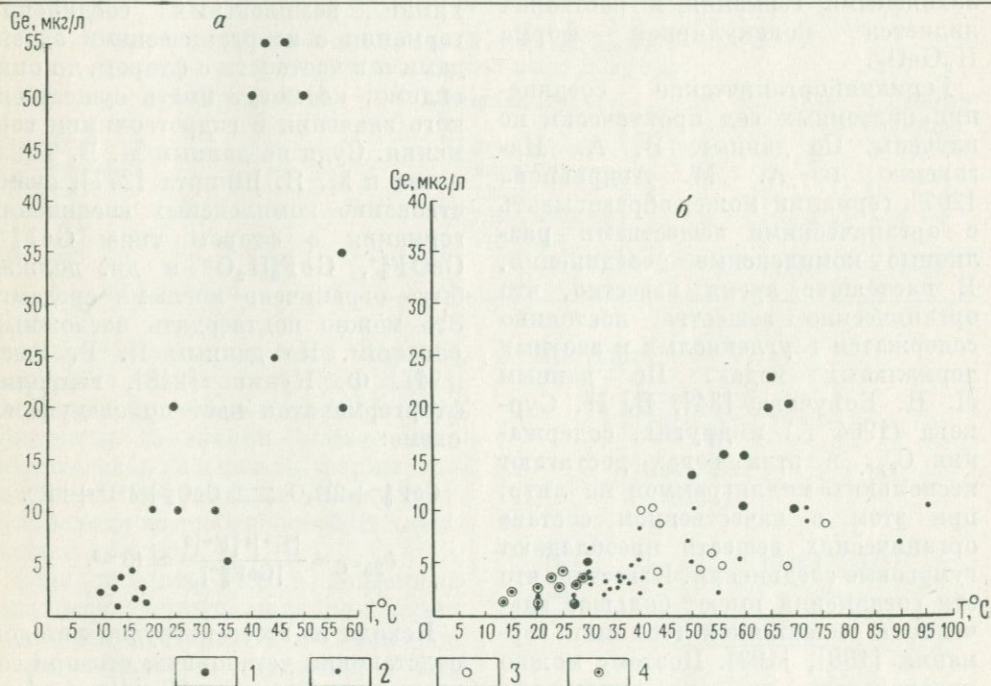


Рис. 51.

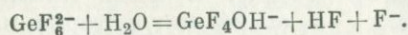
Связь содержания германия с температурой углекислых вод (а) и азотных термальных вод (б) кристаллических пород

1 — Памир; 2 — Тянь-Шань; 3 — Саяны; Забайкалье; 4 — Приморье.

сло-метано-азотных вод СССР (в мг/л) и США (в мг/кг)

Памир		Западные штаты США	
Лянгар	Бахмыр	Салфэр-Банк (ист. Гейзер)	Стимбот-Спрингс
Метаморфические породы PR и PZ		Песчано-сланцевые породы	Гранитоиды
49,0	35—40	69,5	89
6,8	7,0	6,8	7,9
775	830	1213	724
16	23	55	0,8
63	111	20,0	5,0
315	96	644	864
340	59	598	100
1330	2414	3290	305
0,050	0,050	0,200	0,040
7,0	7,0	1,0	1,8
$M_{2,8} \frac{HCO_{58}^3 Cl_{23} SO_{19}^4}{(Na+K)_{88} Ca_8 Mg_4}$	$M_{3,6} \frac{HCO_{91}^3 Cl_6}{(Na+K)_{83} Ca_{13}}$	$M_{7,0} \frac{HCO_{64}^3 Cl_{21}}{(Na+K)_{63} NH_{31}^4}$ [447]	$M_{2,3} \frac{Cl_{77} HCO_{16}^3}{(Na+K)_{99}}$ [324, 446]

нии концентрации OH^- происходит гидролиз GeF_4^{2-} по схеме:



И, наконец, заканчивая обзор состояний германия в водах отметим, что в щелочных средах происходит гидролиз соединений германия, приводящий к образованию $Ge(OH)_4$ (вероятно, $H_2GeO_3 + H_2O = Ge(OH)_4$), которая при увеличении щелочности последовательно преобразуется в $Ge(OH)_5^-$ и $Ge(OH)_6^{2-}$. По данным П. Н. Коваленко и Резник [151], $PP_{Ge(OH)_4}$ при $22^\circ C$ $2,39 \cdot 10^{-45}$, а растворимость $6,3 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

Далее рассмотрим особенности распространения германия в углекислых и азотных термальных водах. Из табл. 61 видно, что содержания германия в углекислых водах (особенно термальных) достигают 100—200 мкг/л. Химический состав углекислых вод, обладающих максимальными содержаниями германия, приведен в табл. 62. Из таблицы видно,

что углекислые воды, обладающие максимальными содержаниями германия (> 30 мкг/л), обычно в той или иной мере термальны, при этом в большинстве районов обнаруживается прямая зависимость содержания германия от их температуры (рис. 51).

Содержания германия в углекислых водах зависят от химических особенностей этих вод и литолого-геохимических особенностей водовмещающих пород. Наиболее высокими содержаниями германия обладают углекислые натриевые воды, характеризующиеся минимальными содержаниями кальция. Возрастные содержания германия приводят к уменьшению содержания германия (рис. 52). Коэффициент корреляции $Ca - Ge$ по расчетам И. В. Батуринской $-0,28$ (n45). Это понятно, так как из присутствующих в подземных водах элементов кальций с германием образует наименее растворимое соединение [277]. На-

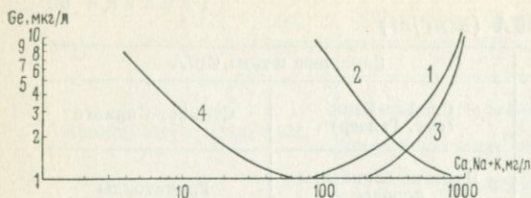


Рис. 52.

Влияние концентраций $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ и Ca на средние содержания германия в углекислых и азотных термальных водах.

Углекислые воды: 1 — зависимость от $\text{Na}^+ + \text{K}^+$; 2 — зависимость от кальция. Азотные воды; 3 — зависимость от $\text{Na}^+ + \text{K}^+$; 4 — зависимость от кальция.

оборот, поскольку с натрием анионы метагерманиевой кислоты дают хорошо растворимые соединения, то при постоянных содержаниях кальция, особенно при малых (< 200 мг/л), возрастание содержания натрия в водах способствует накоплению в них германия (см. рис. 52).

Минерализация углекислых вод с максимальными содержаниями германия ограничена 2—7 г/л. Дальнейший рост минерализации углекислых вод приводит к снижению содержания германия. Это связано с возрастанием содержания кальция в углекислых водах при увеличении их минерализации. В связи с изложенным наиболее благоприятными для существования высоких концентраций германия являются высокотермальные натриевые воды, обладающие минимальными содержаниями CO_2 и минерализацией < 10 г/л. Классическим примером таких вод являются углекисло-азотно-метановые термы Нижнего Кармадона (Большой Кавказ).

Другой важный фактор, определяющий распространение германия в углекислых водах — литолого-геохимические особенности водо-

вещающих пород. Термы с наиболее значительными содержаниями германия (> 60 мкг/л) формируются в песчано-сланцевых толщах. Германиеносные термы Салфэр-Банка формируются в эвгеосинклинальных песчаных и сланцевых (черных, углистых) породах Францисканской серии (верхний мезозой). Термы Большого Кавказа, обладающие максимальными содержаниями германия, формируются в сланцах, в значительной степени насыщенных органическим веществом (в сланцах района Кармадонского месторождения минеральных вод количество углестого вещества достигает десятков процентов).

Далее, по влиянию на формирование германиеносных терм идут кристаллические породы. В этих породах формируются углекислые термы Памира, содержащие до 60 мкг/л (Лянгар и др.), и воды Приэльбрусья — до 24 мкг/л германия. Минимальные содержания германия характерны для углекислых вод карбонатных пород. В этих водах германий обнаруживается редко, а его обычные содержания не превышают n мкг/л (табл. 63).

Таблица 63

Германиеносность углекислых и углекисло-метано-азотных вод различных литологических комплексов Большого Кавказа

Породы	Количество анализов	Содержание Ge, мкг/л	
		максимальное	среднее
Кристаллические PZ, PR	20	24	7,0
Вулканогенно-осадочные PZ	36	17	3,17
Песчано-сланцевые J ₁ + J ₂	46	100—140	8,86
Карбонатные	29	6	1,03

Таким образом, распределение германия в углекислых водах разных литолого-геохимических комплексов повторяет картину распределения германия в породах этих комплексов. Известно, что в сланцах содержания германия обычно повышены [59, 439], при этом максимальные его содержания (0,000п—0,0п%) характерны для углистых сланцев. Формирование германиеносных вод в кислых кристаллических породах также соответствует несколько повышенным средним содержанием германия в этих породах (до 0,000п%). Как известно, в магматическом процессе германий вместе с кремнием проявляет литофильные свойства, в связи с чем обнаруживает тенденцию накапливаться в кислых дифференциатах магмы. Исходя из общих геохимических особенностей распределения германия в различных типах пород, понятно и уменьшение содержания германия в углекислых водах карбонатных пород (среднее содержание германия в этих породах $< 1 \cdot 10^{-4}\%$).

Подводя итог изложенному о распространении германия в углекислых водах и оценивая положение наиболее германиеносных из них в классификации углекислых вод, предложенной А. М. Овчинниковым [217], отметим, что они входят в так называемый Кавказско-Карпатский подтип хлоридно-натриевых углекислых вод. Эти воды формируются в песчано-сланцевых толщах районов и участков современного и позднечетвертичного эффузивного и позднеэриетичного интрузивного магматизма. В общей схеме гидрогеохимической зональности они формируются в наиболее глубоких горизонтах земной коры. Eh этих вод достигают минимальных для углекислых вод значений (до

+20 мв). Коэффициент водной миграции германия в углекислых термальных водах $n \cdot 10$.

Далее рассмотрим геохимию германия в азотных щелочных термальных водах кристаллических пород (акратотермах). В связи с малой минерализацией акратотерм и их формированием в кристаллических породах эти воды имеют гораздо меньшие содержания германия (до 30—40 мкг/л). Химический состав наиболее германиеносных акратотерм приведен в табл. 64. Общие закономерности распределения германия в акратотермах аналогичны вышеотмеченным закономерностям его распределения в углекислых водах. Содержания германия в акратотермах возрастают с увеличением их температуры (см. рис. 51) и с увеличением их натриевости (см. рис. 52). В общей схеме гидрогеохимической зональности акратотерм ($\text{HCO}_3\text{—Na} \rightarrow \text{SO}_4\text{—Na} \rightarrow \text{Cl—Na}$) наиболее высокие содержания германия приурочены к глубоким зонам распространения акратотерм, характеризующимся максимальными температурами, $\text{SO}_4\text{—Na}$ (Cl—Na) составом и восстановительной обстановкой (Eh этих вод опускается до —100 мв и менее). Коэффициент водной миграции германия в акратотермах так же, как и в углекислых водах, $n \cdot 10$.

Таким образом, нет значительной разницы в миграционной способности германия в углекислых термах и акратотермах. Решающие факторы в обогащении обоих типов вод германием одни и те же: существенно натриевый состав вод и наличие обогащенных германием пород. Больше того, поскольку среди углекислых терм наиболее благоприятны для концентрации германия воды, обладающие повышенной щелочностью

Химический состав германиеносных акратотерм (мг/л)

Компоненты и показатели	Цамир		Саяны	
	Яшиль-Куль	Токуз-Булак	Тянь-Шань	Нилова Пустынь
Температура, °С	65—70	~70	50	43
pH	8,2	>7,8	8,9	8,4
Na ⁺ +K ⁺	249	95	106	228
Mg ²⁺	Не обн.	Не обн.	Не обн.	5
Ca ²⁺	9	4,5	9	58
Cl ⁻	62	7	78	23
SO ₄ ²⁻	228	83	62	548
CO ₃ ²⁻	Не обн.	27	21	6
HCO ₃ ⁻	147	52	61	61
Ge	0,020	0,020	0,010	0,010
F ⁻	17,5	10—20	16,2	7
Формула химического состава	$M_{0,75} \frac{SO_4 HCO_3 Cl_{18} F_9}{(Na+K)_{96}}$	$M_{0,35} \frac{SO_4 CO_3 HCO_3 F_{13}}{(Na+K)_{99}}$	$M_{0,4} \frac{Cl_{36} SO_4 HCO_3}{(Na+K)_{89}}$	$M_{0,99} \frac{SO_4 HCO_3}{(Na+K)_{75}}$

и минимальным содержанием углекислоты, то граница между германиеносными углекислыми и азотными водами исчезает. Пример этому — германиеносные углекисло-азотно-метановые термы Нижнего Кармадона.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В УГЛЕКИСЛЫХ И АЗОТНЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ

До недавнего времени в геохимической литературе господствовало мнение о магматическом происхождении германия в термальных водах. Многие исследователи, основываясь на концепции магматического происхождения германия в термальных водах, изучали его распределение преимущественно в термальных водах районов современного магматизма. Обнаружение германия в этих водах в свою очередь еще более способствовало развитию представлений о германии как об элементе, происхождение которого в термах связано с эндогенными процессами. Так продолжалось до тех пор, пока не было проведено систематическое опробование на германий различных регионов распространения термальных вод вне пределов развития современного магматизма. Оказалось, что германий является элементом, относительно широко распространенным в термальных водах различных регионов, в том числе и в водах кайнозойского, но и мезозойского магматизма. Это заставило по-новому, с иных позиций подойти к решению вопроса о происхождении германия в термальных водах.

Разбирая этот вопрос, следует учитывать, что существуют два типа германиеносных вод.

1. Углекислые термы и акратотермы, формирующиеся в кристал-

лических породах (содержания германия в этих термах < 60 мкг/л).

2. Углекислые и углекисло-азотно-метановые термы, формирующиеся в песчано-сланцевых толщах (содержание германия до 200 мкг/л).

К первому типу относятся углекислые термы и акратотермы кристаллических пород Памира, Тянь-Шаня. В обогащении германием этих терм постмагматические процессы не имеют решающего значения. Действительно, на территории Памира, а тем более Тянь-Шаня, проявления четвертичного магматизма неизвестны. Термы указанных регионов формируются в зонах глубоких тектонических нарушений, секущих кристаллические породы в условиях нормального геотермального режима. Как ранее было отмечено, в таких условиях создается натриевая щелочная среда, благоприятная для выщелачивания и миграции как германия, так и других анионогенных элементов. К их числу прежде всего относятся фтор и кремнезем, имеющие всегда положительную корреляцию с германием в термальных водах кристаллических пород. По расчетам И. В. Батуриной, коэффициенты корреляции SiO_2 —Ge и F—Ge в углекислых термах кристаллических пород Памира соответственно составляют $+0,44$ (n 20) и $+0,84$ (n 26). Таким образом, основная причина накопления германия в углекислых термах и акратотермах кристаллических пород вне районов кайнозойского магматизма — выщелачивание этих пород водами натриевого состава. Концентрации германия в этих водах не превышают 10% от его концентраций в водовмещающих породах.

Ко второму типу германиеносных терм относятся углекислые и угле-

кисло-азотно-метановые воды Большого Кавказа и западных штатов США, формирующиеся в сланцевых толщах районов позднечетвертичного магматизма. В обогащении германием этих терм постмагматические процессы видимо имеют существенное значение. Здесь следует сразу оговориться, что сама вода германиеносных терм второго типа имеет в основном инфильтрационное происхождение. Д. Уайт и С. Робертсон [447] на основании изучения изотопного состава терм Салфер-Банк пришли к выводу, что эти воды по содержанию дейтерия и изотопа кислорода O^{18} близки к нефтяным водам. В то же время наиболее обогащенные германием термы сланцевых толщ, содержащие > 50 — 60 мкг/л германия, в подавляющем большинстве случаев формируются в районах, тяготеющих к очагам позднечетвертичного и современного магматизма. Но здесь же следует отметить и другое важное положение, а именно, при отсутствии обогащенных германием литологических комплексов пород даже при наличии вулканизма германиеносные термы не формируются. Примером являются некоторые обедненные германием углекислые термы районов позднечетвертичного магматизма Малого Кавказа, формирующиеся в артезианских бассейнах, сложенных карбонатными породами (термы Арпинского бассейна Армянской складчатой зоны). Таким образом для формирования углекислых высокогерманиеносных терм необходимо не только наличие очагов позднечетвертичного и современного магматизма, но и наличие обогащенных германием литологических комплексов пород.

В связи с этим мы полагаем, что роль магматических процессов в фор-

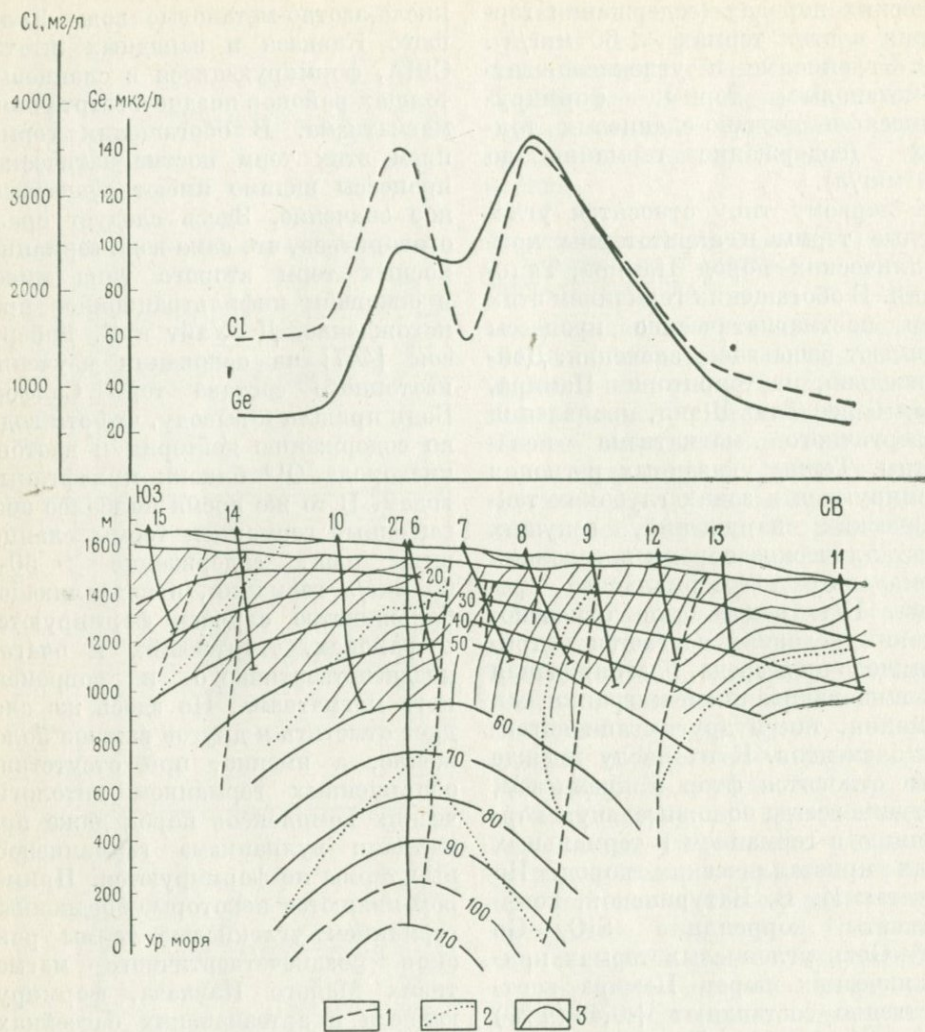


Рис. 53.

Изменение содержаний германия и хлора в термальных водах Нижне-Кармадонского месторождения в зависимости от его геотермической обстановки (геотермический разрез по Г. М. Сухареву и др. [274]).

1 — тектонические нарушения; 2 — стратиграфические контакты; 3 — геозотермы.

мировании германиеносных терм сланцевых толщ проявляется главным образом в интенсификации процессов перехода германия из пород в воду. Очаги современного и позднечетвертичного магматизма создают

геотермальные аномалии, поэтому формирование углекислых вод в водонапорных системах, тяготеющих к этим очагам, происходит в условиях повышенных температур и давлений. Например, плотность

Таблица 65

теплового потока в пределах Нижне-Кармадонского месторождения термальных вод, по Г. М. Сухареву [274], более 3μ кал/см²·сек при среднем коэффициенте водопроницаемости 1,72 м²/сутки (Г. П. Булацев). Геотермическая ситуация этого месторождения показана на рис. 53.

Материалы исследований по изучению геохимии германия в углестых сланцах, а также по технологической обработке германиеносных углей и сланцев, свидетельствуют о том, что при наложении геотермальных аномалий германий должен отгоняться из осадочных пород. Например, известно уменьшение содержания германия в углях и аргиллитах по мере их метаморфизации (И. П. Ломашов, 1963 г.); в процессе термальной обработки углей при температуре уже более 200° С германий летит из углей [107, 146, 188].

Мы полагаем, что в пользу предположения об отгонке германия из сланцевых толщ, происходящей в условиях аномального геотермального режима, вызываемого внедрением магматических масс в эти толщ, свидетельствует постоянный парагенезис германия в углекислых термах сланцевых толщ с метаном в газовом составе этих терм. Действительно, характерной особенностью германиеносных термальных вод сланцевых толщ является наличие в их газовом составе значительных количеств метана. Так, например, высокими содержаниями метана (3—7%) характеризуются термальные воды Салфер-Банк (табл. 65).

Более того, сопоставление газового состава минеральных вод районов позднечетвертичного магматизма Кавказа с их германиеносностью показало, что между содержаниями германия и количеством метана в газовом составе вод суще-

Газовый состав германиеносных вод Салфер-Банк (в %) по Д. Уайт [447]

Газовый состав	Шахта Герман	Карьер Герман
CO ₂	89,34	88,6
CH ₄	7,94	3,7
N ₂ , Ar, He	2,49	7,7
H ₂	0,23	Нет

ствует прямая зависимость (рис. 54). Известно, что при термометаморфизме осадочных пород, содержащих органическое вещество, происходит образование метана. На значительность процессов метанообразования, происходящих при наложении магматизма на водоносные осадочные породы, обогащенные органическим веществом, обращал внимание А. И. Германов [71]. Следовательно, ассоциация германия и метана в водах является показателем близости поведения этих компонентов при термометаморфи-

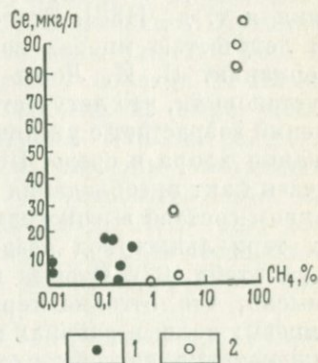


Рис. 54.

Связь содержания германия в углекислых водах Большого Кавказа с количеством метана в их газовом составе (использованы данные В. П. Щербак).

Водоносные комплексы: 1 — кристаллические породы (AR—PZ); 2 — песчано-сланцевые породы.
J₁ — J₂

ческих процессах. Здесь следует отметить, что ассоциация германия и метана необъяснима с точки зрения их магматического происхождения. На примере Большого Кавказа видно, что наиболее значительные концентрации этих компонентов приурочены только к участкам, где магматический процесс накладывается на песчано-сланцевые толщи (Казбекский вулканический район). Наоборот, там, где магматический очаг окружен кристаллическими и метаморфическими породами (Эльбрусский вулканический район), содержания германия и особенно метана в водах во много раз меньше. Формы, в которых германий отгоняется из пород и поступает в воду в условиях аномального геотермического режима, в настоящее время неясны. В работах по технологии германия высказываются соображения, что при температурной обработке и газификации углей германий может отгоняться в виде германий-органических соединений (И. П. Ломашов, 1963 г.), окислов, хлоридов германия и т. д. [188]. Это объясняется летучестью многих соединений германия. Б. И. Лосев и др. [146] установили, что летучесть этих соединений возрастает с увеличением содержания хлора в среде. Поэтому не случаен факт преобладания хлора в анионном составе высокогермание-носных термальных вод осадочных пород (см. табл. 62). Отсюда возникает мысль, что отгонке германия из сланцевых толщ в районах новейшего магматизма способствует массовое образование в них «метаморфических вод» хлоридного состава вследствие высвобождения поровых и связанных вод в процессе термометаморфизации осадочных пород. Известно, что при процессах термометаморфизма осадочных (особенно

глинистых) пород количество высвобождающейся воды достигает 10—13%. На большое значение метаморфических вод в миграции элементов в земной коре обращали внимание В. И. Вернадский, А. А. Сауков, Н. И. Хитаров.

Таким образом, для формирования высокогермание-носных углекислых термальных вод второго типа необходим последовательный комплекс благоприятных условий, главным из которых являются:

- 1) благоприятные условия седиментогенеза, приводящие к обогащению германием сланцевых толщ;
- 2) наложение процессов магматизма на формирование подземных вод в водонапорных системах, сложенных этими породами;
- 3) гидрогеологические и гидрогеохимические условия, благоприятные для аккумуляции и переноса германия.

БОР

Бор — постоянный гидрогеохимический спутник многих редких элементов (особенно щелочных). Он является косвенным гидрогеохимическим поисковым признаком ряда месторождений редких элементов. Бор также постоянный спутник редких щелочных элементов в глубоких минерализованных водах горноскладчатых областей. Высокие концентрации бора в этих водах могут способствовать их комплексному промышленному использованию.

РАЗЛОЖЕНИЕ МИНЕРАЛОВ БОРА В ПОВЕРХНОСТНЫХ УСЛОВИЯХ

Изменение минералов бора — гипергенных боратов, гипогенных боратов и боросиликатов — идет

Растворимость основных боратов в дистиллированной воде [124]

Минерал	Содержание B_2O_3 , вес. %					
	по Седивановой		по Спираги- ной	по Коч- кину	по Здановскому и Ляховской	
	25°	100°	25°	25°	25°	100°
Ашарит	—	—	0,0080	0,0066	0,0085	0,01
Гидроборацит	0,21	0,45	0,23	0,10	0,08	0,30
Иньюит	0,285	0,592	0,21	—	0,15	Разлагается
Калиборит	—	—	0,48—0,52	—	—	—
Колеманит	0,223	0,383	—	—	—	—
Пандермит	0,18	0,40	—	—	0,04	0,08
Улексит	0,435	0,940	0,47	0,20	0,23	0,60

различными путями. Ниже приводятся особенности изменения основных минералов бора при выветривании.

Гипергенные бораты. При выветривании бораты подвергаются растворению и гидролизу. Растворимость боратов в различных типах вод изучали М. Г. Валяшко, Н. А. Шлезингер, И. Б. Фейгельсон, А. И. Спирагина, А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская и другие [47, 124, 304] (табл. 66).

Из табл. 66 следует, что наибольшей растворимостью обладают улексит, иньюит, калиборит; бораты щелочных элементов более растворимы, чем бораты щелочноземельных.

Наиболее полный комплекс исследований по изучению растворимости боратов в воде был проведен А. И. Спирагиной [271] *, а также А. Б. Здановским и Е. И. Ляховской [124].

Большое влияние на растворимость боратов оказывает химический состав раствора. Еще первые исследования, проведенные Н. А. Шлезингером, И. Б. Фейгельсоном и А. И. Спирагиной [304] по изучению растворимости боратов в растворах различных химических типов, показали большое влияние на интенсивность процесса растворения насыщенности растворов NaCl или $MgSO_4$. А. Б. Здановский и Е. И. Ляховская [124] также отмечают большое влияние NaCl на растворимость боратов *. По их данным, вначале по мере увеличения содержания NaCl в растворе скорость растворения большинства боратов увеличивается, при содержании 10—20% NaCl она достигает максимума, а затем резко снижается. А. И. Спирагиной [271] показано,

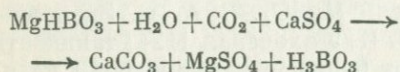
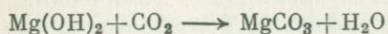
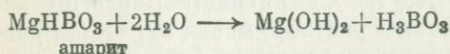
* А. И. Спирагина определяла растворимость боратов следующим образом. Навеску бората (10 г) помещали в колбу и заливали дистиллированной водой. Пробу раствора отбирали периодически после отстаивания раствора. Часть определений производилась при периодическом перемешивании раствора.

* А. Б. Здановский и Е. И. Ляховская применяли две разные методики исследования: а) растворение отдельных незакрепленных кристаллов бората весом 0,5—1 г; исследуемые кристаллы взвешивали до опыта и после него для определения скорости растворения; б) растворение определенного количества (10—20 г) порошкообразных боратов в постоянном объеме растворителя (400 г). Содержание бора в растворе определяли периодически.

что растворимость отдельных боратов в гипсовом растворе меньше, чем в воде.

Важным фактором, направляющим процесс растворения боратов, является температура. А. Б. Здановский и Е. И. Ляховская [124] отмечают значительное увеличение растворимости большинства боратов с ростом температуры раствора (см. табл. 66).

В поверхностных условиях процесс растворения боратов осложняется их взаимодействием с компонентами химического состава подземных вод. А. Ф. Горбов [91] приводит следующую схему преобразования одного из наиболее распространенных боратов — ашарита в природных условиях галогенноосадочного месторождения.



В итоге этого преобразования образуются карбонаты кальция, а ортоборная кислота переходит в раствор.

Бораты представляют собой соли слабых кислот, поэтому вытесняются из своих соединений большинством других кислот, в том числе и угольной. В связи с этим в приповерхностных условиях при взаимодействии с природными водами бораты оказываются неустойчивыми. Особенности преобразования боратов при их взаимодействии с водами наиболее полно изложены в работах М. Г. Валяшко, А. Ф. Горбова, А. В. Николаева и Я. Я. Яржемского, по материалам которых и даются ниже следующие положения. Особенностью

процесса преобразования боратов является его ступенчатый (ступенчатый) характер. Например, в пределах одного из месторождений первичный борат — калиборит $\text{KMg}_2[\text{B}_{11}\text{O}_{19}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, взаимодействуя с подземными водами, преобразуется в улексит $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_9] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и ашарит MgHBO_3 (этот процесс сопровождается выносом ортоборной кислоты).

В дальнейшем улексит, подвергаясь действию кальциевых вод, преобразуется в кальциевые бораты (колеманит и др.) и карбонаты, а ашарит преобразуется по вышеприведенной схеме или замещается кальциевыми боратами. Таким образом, преобразование боратов приводит к образованию менее сложных боратов и других соединений, более устойчивых в данных условиях.

А. В. Николаев [210], А. Ф. Горбов (1960 г.) и другие показали, что разнообразный комплекс гипергенных боратов обязан своим происхождением способности кислородных соединений бора к полимеризации. Полимеризация — эндотермический процесс, поэтому бораты — производные от сложных полиборных кислот — обладают более высокими значениями энергии кристаллической решетки. В связи с этим процесс преобразования сложных боратов происходит с большим тепловым эффектом, чем выветривание простейших боратов, а бораты, производные от сложных полиборных кислот, менее устойчивы при процессах выветривания.

Процесс преобразования боратов при выветривании является наглядной иллюстрацией закона В. Оствальда: «Всякая система при переходе в более устойчивое состояние совершает этот переход по ступеням, занимая уровни все большей

и большей устойчивости». По мере преобразования боратов при процессах выветривания происходит уменьшение отношения B_2O_3/RO во вновь образующихся боратах. Так, для калиборита отношение B_2O_3/RO равно 2,2, для улексита 1,67, для колеманита и иньюита 1,5, для ашарита 0,5. Следовательно, при преобразовании боратов в поверхностных условиях образуются минералы, содержащие все меньшие относительные количества бора.

Более детальное описание преобразования боратов при их выветривании приводится в работах А. В. Николаева [210], М. Г. Вальяшко [47], Я. Я. Яржемского [329, 331] и др.

Гипогенные бораты. В отличие от гипергенных боратов процессы выветривания гипогенных боратов изучены слабо. Наиболее распространенными гипогенными боратами являются ашарит и людвигит.

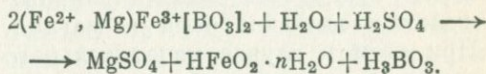
Можно полагать, что изменение гипогенного ашарита идет по той же схеме, что и гипергенного. Поскольку гипогенный ашарит часто ассоциирует с сульфидами, то помимо указанных выше реакций преобразования гипергенного ашарита, добавляются процессы его сернокислотного разложения по схеме:

$$MgHBO_3 + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_3BO_3.$$

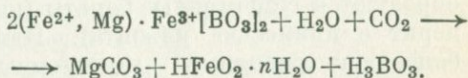
При разложении людвигита преимущественно образуются гидроокислы железа, иногда брусит, гидромагnezит, а бор выносится подземными водами без образования промежуточных минералов [2, 3]. Поскольку гипогенные бораты ассоциируют с сульфидами, разложение людвигита происходит в условиях как углекислотного, так и сернокислотного выветривания. Исходя

из минерального состава месторождений гипогенных боратов, процесс гипергенного преобразования людвигита можно представить следующим образом:

Сернокислотное выветривание



Углекислотное выветривание



Наличие в рудах сульфидов ускоряет процесс разложения людвигита. Образующиеся при этом гидроокислы железа в дальнейшем могут последовательно дегидратироваться и изменять свой состав от гидрогетита до гидрогематита. Как отмечает С. М. Александров [3], характерной особенностью гидроокислов железа, развивающихся по людвигиту, является высокая бороносность, что обусловлено их сорбирующей способностью по отношению к бору. Наибольшее содержание бора (B_2O_3 около 5%) характерно для псевдоморфоз гидрогетитового состава, образующихся в начальной стадии окисления магнезиально-железистых боратов. В разностях гидроокислов гетитового состава содержание B_2O_3 снижается до 1—3%. В гидрогематите бор, как правило, отсутствует [3]. Таким образом происходит десорбция бора из гидроокислов железа, что в конечном итоге приводит его к окончательному выносу за пределы рудных тел.

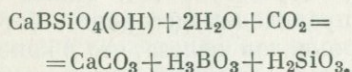
Гипергенные изменения других магнезиальных боратов мало изучены, но имеющиеся данные свидетельствуют, что их гипергенные преобразования сопровождаются выносом бора. Так, по данным

С. М. Александрова [3], гипергенные изменения котоита и ссайбелита выражаются в их гидролизе, сопровождающемся выносом бора. По данным Н. Н. Перцева (С. М. Александров [3]), гипергенные преобразования суанита и сахаита сопровождаются выносом бора и магния. При этом в случае испарительного концентрирования борсодержащих растворов по первичным минералам образуются гипергенные бораты (индерит с примесью иньюита). Наиболее интенсивные гипергенные преобразования гипогенных боратов обычно происходят при их ассоциации с сульфидами.

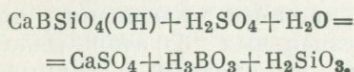
Б о р о с и л и к а т ы. Наиболее распространенными в породах являются боросиликаты (датолит, данбурит) и алюмоборосиликаты (аксинит и турмалин). До недавнего времени существовало мнение, что боросиликаты чрезвычайно трудно разлагаются водой.

Проведенные нами исследования показали, что при взаимодействии воды с некоторыми боросиликатами (особенно с датолитом) происходит интенсивный переход бора в воду. Поскольку боросиликаты, будучи гидротермальными образованиями, в породах часто ассоциируют с сульфидами, в поверхностных условиях они подвергаются углекислотному и сернокислотному выветриванию.

Углекислотное выветривание



Сернокислотное выветривание



Эксперименты, проведенные С. Д. Капрановым для выявления наиболее легко разлагаемых боро-

силикатов*, показали, что по своей податливости к выветриванию боросиликаты и алюмоборосиликаты располагаются в следующем порядке (в порядке убывания): датолит — данбурит — аксинит — турмалин. В свою очередь растворимость каждого минерала увеличивается в кислых растворах [160].

Вследствие хорошей разлагаемости датолита на месторождениях боросиликаты может существовать зона выщелачивания. Так, по данным Э. Э. Микельсона [197], на некоторых датолитовых месторождениях в пределах зоны окисления наблюдается интенсивный вынос бора, что приводит к разубоживанию руд на 50% и более.

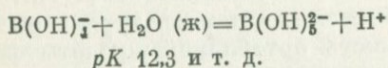
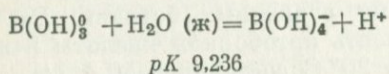
Данбурит более устойчив, чем датолит [160]. Как отмечает С. М. Александров [3], по данным С. С. Коробова и др., в ангидритовой толще Средней Азии под действием грунтовых вод данбурит может замещаться гипсом. Этот процесс сопровождается выносом бора и образованием псевдоморфоз улексита по данбуриту.

Алюмоборосиликаты являются трудно разлагаемыми водой минералами. Как показано С. Д. Капрановым, переход бора в раствор из аксинитов наблюдается только в кислой среде при $\text{pH} < 4,2$.

Турмалин — наиболее трудно растворимый минерал. Экспериментальные работы, проведенные

* Была принята следующая методика проведения опытов. Дробленые минералы — датолит, данбурит, аксинит, турмалин — заливали дистиллированной водой в обычных бутылках емкостью 0,5 л. Опыты проводили с водами различной кислотности (начиная с $\text{pH} 4$). Были проведены серии опытов в статических и динамических условиях (при перемешивании). Определения бора проводили через сутки в течение месяца.

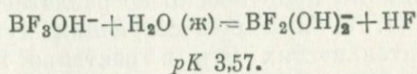
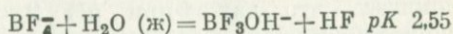
средами. Точнее говоря в щелочных водах мы имеем дело не с указанными анионами, а с ионами типа $B(OH)_n^{(3-n)-}$. Их образование происходит вследствие гидролиза по следующим схемам [208],



Тетраборная кислота $H_2B_4O_7$ образуется в щелочных водах при высоких концентрациях бора. Ее образование связано с эндотермическим процессом полимеризации ортоборной кислоты: $4H_3BO_3 - 5H_2O = H_2B_4O_7$. Эта кислота значительно сильнее, чем ортоборная (по данным В. Латимера [179], $K_1 = 9,7 \cdot 10^{-8}$). Детальные исследования по изучению форм нахождения бора в растворах с его высокими концентрациями были проведены в последнее время М. Г. Валяшко и Е. В. Власовой [49, 50]. Ими прослежена эволюция борокислородных соединений в равновесных системах $Me_2O - B_2O_3 - H_2O$ и показана значительная устойчивость тетраборатов в широком диапазоне рН. Ранее М. Г. Валяшко и Г. К. Годе [48] показали, что увеличение температуры вод ведет к упрощению боратных комплексов, поэтому тетраборная кислота при температурах $> 100^\circ C$ деполимеризуется с образованием простейшей ортоборной кислоты.

Среди других возможных форм миграции бора в природных водах надо отметить некоторые его комплексные соединения, в первую очередь с фтором и органическим веществом. Известно [247], что в системе, содержащей бор и фтор, возможно образование борфторных комплексов BF_4^- ,

$BF_3(OH)^-$, $BF_2(OH)$. Образование комплексного аниона BF_4^- характерно для кислых вод, при увеличении рН он гидролизует по следующим схемам [208]:



Комплексные соединения бора с органическим веществом практически не изучены. Имеются лишь единичные данные о том, что в отдельных типах подземных вод существует связь между бором и органическим веществом (В. М. Швец, Е. Л. Быкова, 1968 г.).

ОСАЖДЕНИЕ БОРА ИЗ ВОД

Осаждение бора из вод происходит в результате концентрирования бороносных вод; их взаимодействия с водами и породами, содержащими различные компоненты — осадители бора; сорбции и изоморфного захвата бора при образовании отдельных гипергенных минералов; а также вследствие нарушения температурного равновесия.

Вопрос о влиянии концентрирования природных вод на осаждение из них бора изложен в работах А. В. Николаева, М. Г. Валяшко, Я. Г. Вант-Гоффа и др. Осаждение боратов вследствие концентрирования природных вод происходит в морских лагунах и в озерах, дренирующих бороносные подземные воды и продукты эксгалаций в районах четвертичной вулканической деятельности (озера Тосканы, Южноамериканских Кордильер и др.). Концентрирование вод в этих озерах, по мнению А. Ф. Горбова [92], происходит вследствие как испаре-

Таблица 68

Содержания бора в водах,
необходимые для образования
некоторых боратов

ния в условиях сухого климата, так и действия горячих фумарольных газов (например, в Тоскане). В результате концентрирования вод озер образуются сассолин, бура, улексит и другие минералы. Возникает вопрос — какие содержания бора необходимы в водах для осаждения из них боратов? Используя аналитические данные о растворимости боратов, а также приблизительные данные об их произведениях растворимости, можно привести следующий приблизительный порядок цифр содержаний бора в водах, необходимых для образования из них некоторых боратов (табл. 68).

Приведенные здесь данные подтверждаются анализами вод, формирующих бораты в Турции, Иране, Италии.

Концентрирование грунтовых вод также приводит к выпадению боратов. В районах континентального засоления при неглубоком залегании грунтовых вод (менее 2—3 м) совместно с CaSO_4 и NaCl происходит выпадение боратов (преимущественно натриевых и натриево-кальциевых) в почвах. Такие почвы, характеризующиеся борным засолением, известны в Ираке, Казахстане и других местах.

Большую роль среди процессов осаждения бора из вод имеют процессы взаимодействия бороносных вод с окружающими водами и с вмещающими породами. Попадая в определенную среду, бороносные растворы в результате взаимодействия с компонентами среды образуют бораты в соответствии с ее физико-химической обстановкой. Большое значение в этом процессе имеют состав и содержание в водах элементов — катионов, являющихся осадителями бора. По данным Я. Я. Яржемского [330], поступление вод

Минералы	Растворимость в водах при 10 °C, г/кг	Количества бора в водах, необходимые для образования боратов, г/л
Сассолин . . .	36	$n - n \cdot 10$
Бура	16	$0,5 - n$
Улексит . . .	2—4	$0, n (n > 3)$

с высокими содержаниями бора в бассейны, находящиеся в стадии отложения гипса, приводит к образованию кальциево-магниевого гидроборацита. Если повышенные содержания бора поступают в бассейн при садке галита, то образуются гидроборацит и борацит. Стронциевый минерал бора — кургантаит, по мнению Я. Я. Яржемского, следует рассматривать как продукт обменных реакций, происходящих в растворе, насыщенном CaSO_4 и содержащим Sr и т. д.

Большое значение при осаждении бора имеют процессы взаимодействия бороносных вод с вмещающими породами. В зависимости от литологического состава пород, а также от содержания в них отдельных специфических элементов выпадение бора происходит в различных формах. При действии бороносных вод на гипсы и карбонаты кальция образуются бораты кальция различной степени сложности (колеманит и др.). При взаимодействии термальных бороносных вод с туфогенными породами образуется сирлезит [372, 374, 344]. А. В. Осинским [221] описан пример образования скоплений фосфорного бората — люнебургита

за счет действия бороносных вод на породы, содержащие повышенные количества фосфора (0,1—0,3% P_2O_5). По мнению А. В. Осинского, при прохождении бороносных вод по многочисленным трещинам в зоне нарушения воды взаимодействуют с фосфором, находящимся в породе, что в итоге приводит к образованию люнебургита. В аналогичных условиях происходит образование люнебургита в районе Стебника. Здесь, по данным М. Н. Годлевского и А. А. Иванова [84], люнебургит образовался при взаимодействии остаточных бороносных рассолов с илами, обогащенными фосфором.

Известно, что в настоящее время в гийсовых шпаллах ряда солянокупольных структур происходят процессы образования кальциевых боратов и замещения их гипсом и карбонатами. Исходя из растворимостей кальциевых боратов (табл. 69), их произведения растворимостей должны быть порядка $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-6}$. В настоящее время в справочной литературе уже имеются данные о стандартных энергиях ряда боратов (CaB_4O_7 , $Ca(BO_2)_2$ и др.), близких к простейшим природным боратам. Если $CaB_4O_7 \rightleftharpoons Ca^{2+} + B_4O_7^{2-}$, то, используя данные В. А. Киреева [147], Г. Б. Наумова [208], Р. М. Гаррелса, Ч. Л. Крайста [67], нетрудно вычислить ΔG_{298}° реакции и соответственно произведение растворимости CaB_4O_7 . Оно равно $10^{-6,4}$. Рассматриваемый борат имеет типичное для природных кальциевых боратов произведение растворимости, поэтому оценим возможности его образования, полагая, что эти условия будут общими и для других (природных) боратов.

В конкретных природных условиях образование боратов может про-

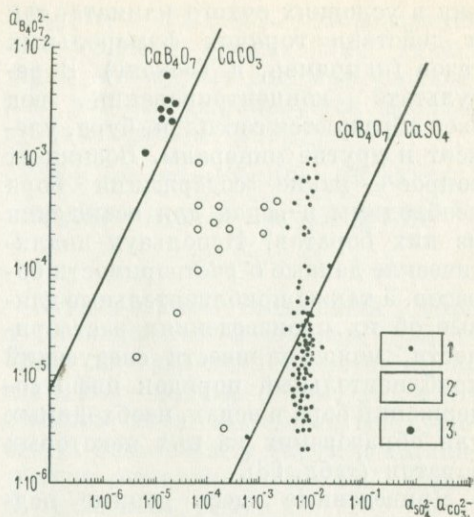


Рис. 55.

Положение подземных вод галогенного месторождения бора и углекислых вод районов четвертичного магматизма на диаграмме полей устойчивости CaB_4O_7 , $CaCO_3$ и $CaSO_4$.

Воды галогенного месторождения бора: 1 — в системе CaB_4O_7 — $CaSO_4$; 2 — в системе CaB_4O_7 — $CaCO_3$; 3 — углекислые воды районов четвертичного магматизма в системе CaB_4O_7 — $CaCO_3$.

исходить путем метасоматического замещения других минералов — гипса и карбоната кальция. Тогда:

$$\frac{a_{B_4O_7^{2-}}}{a_{SO_4^{2-}}} > \frac{PP_{CaB_4O_7}}{PP_{CaSO_4}} > 1,6 \cdot 10^{-2,4}$$

$$\frac{a_{B_4O_7^{2-}}}{a_{CO_3^{2-}}} > \frac{PP_{CaB_4O_7}}{PP_{CaCO_3}} > 2,1 \cdot 10^{+1,6}$$

Решение этих неравенств дает возможность установить активности анионов, при которых может происходить замещение $CaSO_4$ и $CaCO_3$ боратом и бората гипсом и карбонатами при $25^\circ C$ (рис. 55).

Из рис. 55 следует, что при прочих равных условиях замещение гипса боратом более вероятно, чем замеще-

ние карбоната и, наоборот, карбонатизация боратов более вероятна, чем их огипсование.

Важнейшим процессом, приводящим к выводу бора из водных растворов, является сорбция. Еще В. Гольдшмидт и К. Петерс [89] отметили возможность сорбции бора глинами и гидроокислами железа.

Многочисленные эмпирические данные свидетельствуют о том, что глины, гидроокислы железа, марганца, магния сорбируют бор, но сущность этого процесса еще неясна. Проведенные в последнее время работы позволяют до некоторой степени приблизиться к пониманию процесса сорбции указанными сорбентами. В. А. Поляков, производивший экспериментальные работы по сорбции бора гидроокислами железа, установил, что бор, находящийся в растворе от 4 до 20 мг/л, с наибольшей интенсивностью сорбируется в интервалах рН 4—7, при этом в растворах, содержащих сульфат-ион, интенсивность сорбции резко снижается (рис. 56). Сорбция бора гидроокислами железа находит отражение в обогащении им гидрогетитов, образующихся в начальные стадии окисления магнезиально-железистых боратов [2].

Следует также отметить возможность изоморфного осаждения бора при выпадении карбонатов и сульфатов. А. М. Иванов [130] и В. А. Головкин [87] обращают внимание на вероятность гетеровалентного изоморфизма между анионом BO_3^{3-} , с одной стороны, и CO_3^{2-} и SO_4^{2-} , — с другой ($R_{\text{BO}_3^{3-}} = 2,68 \text{ \AA}^\circ$; $R_{\text{SO}_4^{2-}} = 2,95 \text{ \AA}^\circ$; $R_{\text{CO}_3^{2-}} = 2,57 \text{ \AA}^\circ$).

В отдельных районах распространения углекислых термальных вод, насыщенных бором, большую роль в формировании скоплений боратов

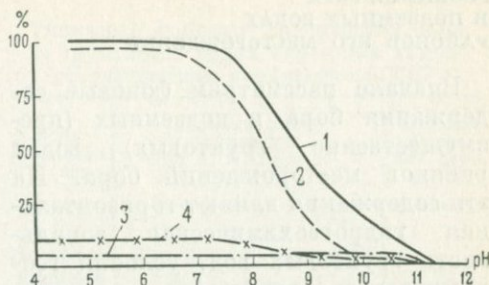


Рис. 56.

Осаждение бора (BO_3^{3-}) осадком гидроокиси железа (по экспериментам В. А. Полякова).

Содержания компонентов в растворе (мг/л): 1 — BO_3^{3-} — 1, Fe^{3+} — 250; 2 — BO_3^{3-} — 20, Fe^{3+} — 250; 3 — BO_3^{3-} — 1, SO_4^{2-} — 20, Fe^{3+} — 100; 4 — BO_3^{3-} — 20, Fe^{3+} — 250, SO_4^{2-} — 100.

имеет процесс политермического осаждения бора на участках разгрузки этих вод. Выпадение бора в данном случае происходит вследствие быстрого охлаждения бороносных вод на поверхности [92]. Растворимость боратов с уменьшением температуры снижается, поэтому резкое охлаждение бороносных вод, приводя к достижению предела растворимости отдельных боратов, вызывает выпадение их из раствора. Отложение термальными водами осадков, обогащенных бором, — достаточно распространенное явление. Оно связано не только с политермическим осаждением боратов, но и с соосаждением бора многими новообразованиями, формирующимися на участках разгрузки углекислых терм (карбонаты кальция, гидроокислы железа и пр.). Поэтому травертины углекислых термальных вод всегда в той или иной мере обогащены бором. Например, в травертинах Верхне-Кармадонских термальных вод содержания бора достигают 0,15% (HBO_2).

**ГЕОХИМИЯ БОРА
В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ
РАЙОНОВ ЕГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

Вначале рассмотрим фоновые содержания бора в подземных (преимущественно грунтовых) водах районов месторождений бора. На эти содержания влияют горизонтальная гидрогеохимическая зональность грунтовых вод, условия геохимического ландшафта, геохимические особенности водовмещающих пород, химический состав и минерализация грунтовых вод.

Горизонтальная гидрогеохимическая зональность грунтовых вод. В табл. 69 приводится распространение бора в грунтовых водах зон выщелачивания и засоления. Фоновые содержания бора в грунтовых водах зоны континентального засоления значительно превышают его содержания в водах зоны выщелачивания (см. табл. 69). Главная причина этого — относительно высокая растворимость многих со-

единений бора. Поэтому он обычно проявляет тенденцию к накоплению в подземных водах с ростом их минерализации и, как следствие этого, отражает общую гидрогеохимическую зональность грунтовых вод. Горизонтальная зональность распределения бора в грунтовых водах находит отражение и в распределении бора в поверхностных водах. Как известно, в питании поверхностных потоков грунтовые воды имеют большое значение. Поэтому реки и ручьи, собирающие свои воды в зоне континентального засоления, обладают большим содержанием бора. Например, реки Арало-Каспийского бассейна содержат бор в количествах 0,05—0,1 мг/л против 0,008—0,02 мг/л в водах рек бассейнов Балтийского, Баренцова, Белого и Карского морей [155].

Условия геохимического ландшафта. В зависимости от климатических, почвенных, литологических, гидрохими-

Таблица 69

Фоновые содержания бора в грунтовых водах

Район	Химический тип воды	Минерализация, мг/л	Содержание бора, мг/л	Источник сведений
Зона грунтовых вод выщелачивания				
Приморский край	HCO_3-Ca	До 200	Не обн. — 0,01	Данные автора
Урал	HCO_3-Ca	» 500	Следы — 0,2	Б. А. Воротников
Памир	HCO_3-Ca	» 150	< 0,01	Данные автора
Тянь-Шань	HCO_3-Ca	» 500	< 0,01	» »
Якутия	HCO_3-Ca	» 200	< 0,01	С. Д. Капранов
Зона грунтовых вод засоления				
Казахстан	SO_4-Na	До 3000	До 1,0	Данные автора
	$\text{Cl}-\text{Na}$	» 10 000	» 8,0	» »
	$\text{Cl}-\text{Na}$	» 20 000	» 10,0	» »
	$\text{Cl}-\text{Na}$	» 4000— —50 000	» 10—15	» »
	$\text{Cl}-\text{Na}$	» 350 000	» 30—50	» »

Таблица 70

**Типичные фоновые содержания бора
в грунтовых водах основных типов
геохимических ландшафтов СССР**

Зона грунтовых вод	Геохимические ландшафты (по А. И. Перель- ману)	Фоновые содержа- ния бора, мг/л
Выщела- чивания	Тундровые ландшаф- ты	<0,01
	Таежно-мерзлотные ландшафты	
	а) кислого клас- са (на силикат- ных породах)	<0,01
	б) кальциевого класса (на кар- бонатных поро- дах)	<0,01
	Лесные ландшафты без мерзлоты	
	а) кислого клас- са (на силикат- ных породах)	<0,01
	б) кальциевого класса (на кар- бонатных поро- дах)	0,01—0,2
	Горно-лесные ландшаф- ты	0,01—0,2
	Горно-луговые ландшаф- ты	<0,01
	Высогорные ландшаф- ты	<0,01
Контин- тенталь- ного за- соления	Степные и горно-степ- ные ландшафты	0,01—5,0
	Сухостепные и пу- стынные ландшаф- ты	До 30—50

ческих и других условий каждый геохимический ландшафт в пределах отдельных гидрогеохимических зон грунтовых вод (особенно в зоне континентального засоления) может обладать своими фоновыми содержаниями бора (табл. 70). Большое значение в формировании фоновых содержаний бора в грунтовых водах различных ландшафтов имеют особенности почв, роль которых может проявляться в двух главных направлениях. В тундровых, таежно-мерзлотных, в лесных ландшафтах (кислых классов) особенности почв способствуют увеличению агрессивности грунтовых вод, что приводит к усиленному выщелачиванию бора из пород. Наоборот, в сухостепных и пустынных ландшафтах почвы являются одним из источников, поставляющих бор в грунтовые воды. Это объясняется повышенной бороносностью почв этих ландшафтов (А. П. Виноградов, [57]).

Геохимические особенности водовмещающих пород. В зависимости от геохимических особенностей пород района бороносность формирующихся в них грунтовых вод может быть различной. В грунтовых водах участков пород, обогащенных минералами бора (боратами и боросиликатами), содержание бора резко увеличивается. Увеличение содержания бора также наблюдается:

а) в грунтовых водах массивов серпентинизированных ультраосновных пород до 0,5—1,0 мг/л против 0,01 мг/л и менее в водах, вмещающих эти массивы пород;

б) в водах пород, обогащенных дисульфидами (увеличение содержания бора в данном случае обусловлено действием возникающих при окислении дисульфидов растворов на рудовмещающие породы) и т. д.

Далее рассмотрим геохимию бора в водах его месторождений. Из месторождений бора в настоящее время наибольшее значение имеют галогенные месторождения, месторождения боросиликатов и гипогенных боратов в скарнах, а также вулканогенно-осадочные месторождения (в США).

Среди месторождений галогенного типа крупнейшими являются

месторождения, расположенные в аридной зоне СССР. Они приурочены к сводовой части крупной солянокупольной структуры, ядро которой сложено пермскими галогенными образованиями. Комплекс галогенных пород состоит из каменной соли, калийных и магниевых солей, гипсов, боратов, глин. Соляные отложения перекрываются с поверхности мощной толщей элювия. В его составе преобладают менее растворимые остатки солей — гипс и бораты. Эти отложения составляют гипсовую шляпу соляного купола — кэпрок.

Основными типами месторождений в пределах солянокупольной структуры являются первичноосадочные месторождения, заключенные в галогенной толще, и вторичные, являющиеся результатом выветривания и переотложения рудного вещества, заключенного в первичных галогенных толщах. Главные рудные минералы первичноосадочных месторождений — магниевые бораты (борацит, калиборит, преображенскит и др.). Наиболее насыщены боратами горизонты калийных солей. Содержания бора в породах достигают целых процентов. Месторождения вторичных боратов сосредоточены в гипсовой шляпе соляных куполов. Возникновение этих месторождений связано с воздействием поверхностных вод и прочих агентов выветривания на первичную бороносную соляную толщу. Подземные воды, взаимодействуя с первичными солями, обогащенными бором, преобразуют их, вынося хорошо растворимые соли (хлористый натрий и др.) и оставляя на месте менее растворимые гипсы, а также натриево-кальциевые и кальциево-магниевые бораты. Скопления вторичных боратов в гипсовой

шляпе образуют тела линзовидной формы. Основными рудными минералами этих месторождений являются магниевые (ашарит), кальциево-магниевые (иньонит, пандермит, колеманит) и натриево-кальциевые (улексит) бораты. Содержание бора в рудных телах этого типа месторождений обычно составляет целые проценты и десятки процентов.

Действие инфильтрующихся подземных вод на бораты вызывает процессы их растворения и гидролиза. Вследствие этого образуются новые, более устойчивые в данных условиях минералы. Образование новых минералогических форм боратов при изменении первичных боратов соляной толщи в значительной степени определяется химизмом вод, участвующих в преобразовании боратов. Так, например, близ соляного зеркала в пределах основного водоносного горизонта калиборит под действием хлоридных натриевых вод преобразуется в ашарит и улексит. Последний, попадая в приповерхностные условия и подвергаясь действию кальциевых вод гипсовой шляпы, преобразуется в более устойчивые в данном химическом типе вод кальциевые бораты (иньонит, колеманит и др.). Ашарит, попадая в сферу деятельности обогащенных углекислотой и кальцием вод, или также преобразуется в колеманит, иньонит, пандермит и другие кальциевые бораты, или карбонатизируется. В конечном итоге боратовые залежи карбонатизируются, а бор поступает в водную сферу миграции. Абсолютные содержания бора в водах галогенных боратов обычно значительны (наиболее распространенные содержания $n - n \times 10$ мг/л). Распределение бора в подземных водах галогенных ме-

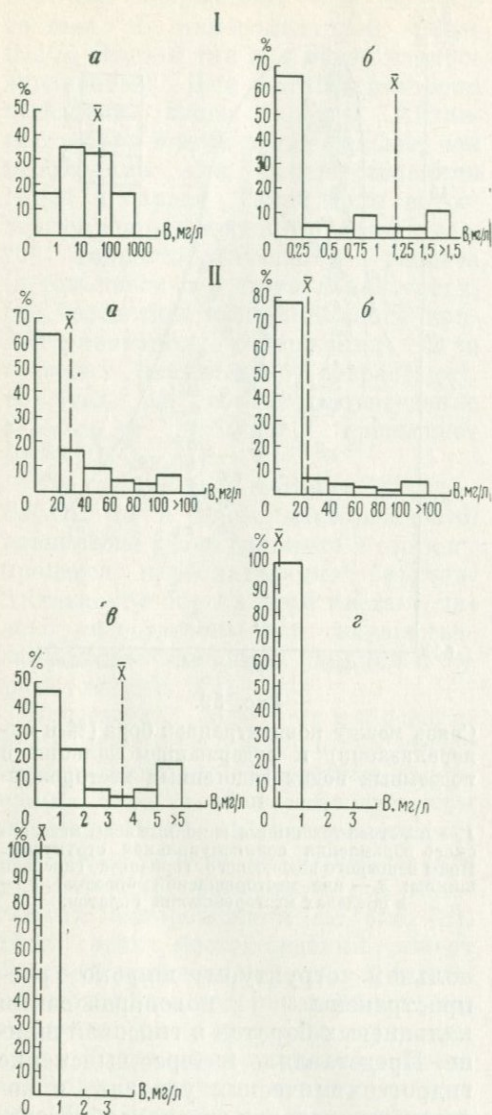


Рис. 57.

Гистограммы распределения бора в подземных водах.

I — грунтовые воды: а — галогенные месторождения ($n = 229$); б — гипогенные месторождения ($n = 232$); II — углекислые воды: а — Большой Кавказ ($n = 167$); б — Малый Кавказ ($n = 198$); в — Памир, Тянь-Шань ($n = 36$); г — Забайкалье ($n = 15$); д — Приморье ($n = 29$).

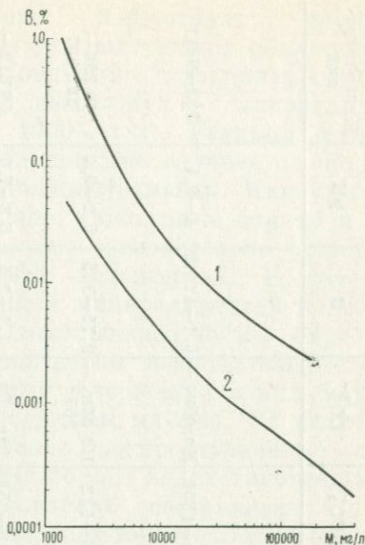


Рис. 58.

Изменение концентраций бора (% к минерализации) в грунтовых водах гипогенных (1) и галогенных (2) месторождений в зависимости от минерализации этих вод.

сторождений представлено на рис. 57, а его содержания в водах различных горизонтов бороносной соляно-купольной структуры можно видеть в табл. 71. Несмотря на относительно высокие содержания бора в водах галогенных месторождений, его относительные концентрации (% к минерализации) невелики (обычно $< 0,1\%$). В частности они гораздо меньше аналогичных концентраций бора в маломинерализованных водах гипогенных месторождений, при этом происходит закономерное снижение концентраций с ростом минерализации подземных вод (рис. 58). Имеются две основные причины этого. Первая причина — большой K_p макрокомпонентов в системе вода — порода; вторая — влияние кальция на миграцию бора (рис. 59). В пределах изучавшейся солянку-

Химический состав подземных вод бороносной солянокупольной структуры (мг/л)

Тип вод	Na+ + K+	Ca++	Mg++	Cl-	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	B	pH	Минерализация
Маломинерализованные воды верхней части водоносного горизонта гипсовой шляпы	3—2563	20—1075	Не обн.—1380	3—4650	8—6111	15—1300	Не обн.—418	0,1—410,2	4—9,4	333—9814
Минерализованные воды нижней части водоносного горизонта гипсовой шляпы	1463—133 818	455—3475	125—17 100	1390—206 000	20—18 044	24—582	Не обн.—367	0,75—375	5,2—9,4	10 796—368 307
Пластовые воды мезозойских пород, обрамляющих купол	21 508—67 773	775—2375	1200—3625	34 125—96 250	46—4925	149—358	Не обн.	1,5—2,5	6,8—7,8	66 612—160 408

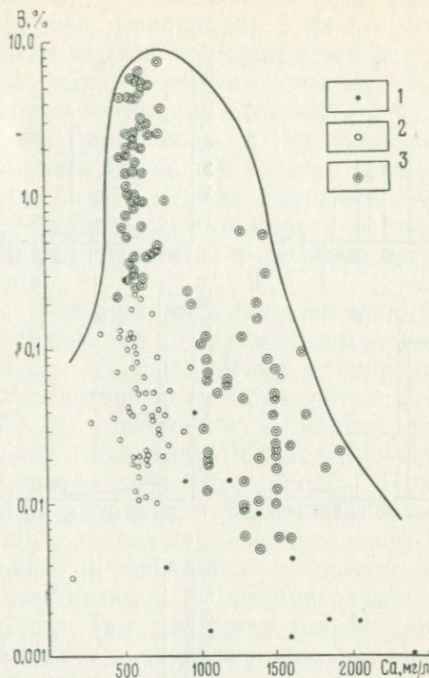


Рис. 59.

Связь между концентрацией бора (% к минерализации) и содержанием кальция в подземных водах галогенных месторождений.

1 — пластово-трещинные напорные воды мезозойского обрамления солянокупольной структуры. Воды основного водоносного горизонта гипсовой шляпы; 2 — вне месторождений боратов; 3 — в пределах месторождений боратов.

полюной структуры широко распространены новообразования кальциевых боратов в гипсовой шляпе. Представляло интерес выяснение гидрогеохимических условий, в которых происходят эти новообразования, а также установить, какие процессы преобладают. Из данных рис. 55 следует, что в системе борат — гипс существуют два типа вод. Для первого типа, преобладающего в пределах месторождений, характерно замещение бората гипсом. Это воды с относительно не-

высоким содержанием бора, SO_4 —Са состава и минерализацией менее 6 г/л. Второй тип вод менее распространенный. Для него характерно замещение гипса боратом. Активность бора в этих водах больше, чем необходимо для сосуществования гипса и бората. Такие воды встречаются спорадически в пределах всего гидрогеологического разреза (в том числе и в его верхней части, где вследствие испарительного концентрирования содержания бора в водах значительно возрастают). В этих же водах произведение $a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{B}_4\text{O}_7^{2-}}$ обычно превышает $10^{-6,4}$ ($\text{PR}_{\text{CaB}_4\text{O}_7}$).

Что же касается системы CaB_4O_7 — CaCO_3 , то в водах месторождений равновесие резко сдвинуто в сторону процесса карбонатизации боратов. Активности бора в этой системе далеко недостаточны для сосуществования в ней карбоната кальция и бората (см. рис. 55).

Подземные воды гипогенных месторождений имеют гораздо меньшие абсолютные содержания бора, хотя в относительном выражении (% к минерализации) бороносность этих вод более значительна, чем бороносность вод галогенных месторождений (см. рис. 58). Воды этих месторождений имеют близкий химический состав и одинаковый порядок содержания бора, поэтому мы рассматриваем их совместно. Руды месторождений обычно залегают в скарнах и представлены или боросиликатами (датолит, данбурит), или гипогенными боратами. Содержания бора в них достигают 10% и более. Борная минерализация на этих месторождениях ассоциирует с сульфидами.

Гипогенные месторождения расположены преимущественно в горно-таежных, горно-луговых и высоко-

горных ландшафтах, грунтовые воды которых имеют обычно гидрокарбонатный кальциевый состав и небольшую минерализацию (< 1000 мг/л). Реакция этих вод в большинстве случаев слабокислая и околонеутральная. Как уже было сказано, гипогенные бораты и боросиликаты относительно устойчивы в зоне гипергенеза. В сочетании с малой минерализацией подземных вод месторождений это определяет относительно незначительные абсолютные содержания в них бора. Из гистограммы на рис. 57 видно, что наиболее распространенные содержания бора в водах гипогенных месторождений составляют 0,2 мг/л при максимуме 10—15 мг/л (табл. 72). Содержания бора в подземных водах обычно увеличиваются с ростом общей минерализации вод, но уменьшаются при возрастании в них содержания кальция. Поэтому относительные концентрации бора в более минерализованных грунтовых водах зоны континентального засоления меньше, чем в водах зоны выщелачивания (см. рис. 58). В данном случае мы имеем дело как с уменьшением агрессивности более минерализованных вод, так и с целым рядом процессов осаждения бора из этих вод (сорбционные осаждения в соответствии с правилом Панета — Фаянса, образование гипергенных боратов, осаждение бора в составе органических соединений, изоморфное соосаждение и т. д.).

Помимо этих зонально протекающих процессов осаждения бора в пределах месторождений гипогенных боратов и боросиликатов происходят процессы, имеющие практически повсеместное значение вне зависимости от их принадлежности к той или иной зоне грунтовых вод. К таким процессам в первую оче-

Распространение бора в грунтовых водах гипогенных месторождений

Типы месторождений	Ландшафт	Химический тип вод, мг/л	Минерализация вод, мг/л	Содержания бора, мг/л	
				фоновые	орельные
Боросиликаты (данбурит) в скарнах . . .	Высокогорный	$\text{HCO}_3 - \text{Ca}$	40—200	<0,01	0,1—1,0
Боросиликаты (датолит) в известковых скарнах	Горно-таежный	$\text{HCO}_3 - \text{Ca}$	70—300	<0,01	0,01—5,0
Гипогенные бораты . .	Таежномерзлотный	$\text{HCO}_3 - \text{Ca}$	50—70	<0,01	До 5—15
»	Горно-луговой	$\text{HCO}_3 - \text{Ca}$	80—500	<0,01	0,01—1,0
»	Горно-степной	$\text{HCO}_3 - \text{Ca};$ $\text{SO}_4 - \text{Ca}$	300—700	<0,01	0,01—2,0

редь относится сорбционное осаждение бора гидроокислами железа. В предыдущем разделе было показано, что максимум сорбции бора гидроокислами приурочен к слабокислым и околонеutralным средам. Именно такие среды характерны для вод месторождений гипогенных боратов и боросиликатов. Поэтому значительная часть бора извлекается из этих вод при осаждении гидроокислов железа.

ГЕОХИМИЯ БОРА В УГЛЕКИСЛЫХ И ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ

Среди вод горноскладчатых сооружений максимальными концентрациями бора обладают фумаролы (эксгаляции), а также углекислые воды ряда регионов современного и позднечетвертичного магматизма. Бороносные эксгаляции наиболее известны и изучены в Тоскане [403, 406, 412, 92, 61, 367, 296]. По данным многих исследователей, основание геологического разреза

района бороносных эксгаляций и терм Тосканы сложено малопроницаемыми пермскими кварцитами. На этих породах залегает комплекс мезозойских (триас) эвапоритов (ангидриты и пр.) и известняков, которые в свою очередь перекрыты формацией малопроницаемых третичных аргиллитов. Эти породы разбиты тектоническими нарушениями, служащими путями выхода бороносных эксгаляций и термальных вод. Проявления четвертичного магматизма в районе отсутствуют. Бороносные эксгаляции концентрируются в мезозойских эвапоритовых и карбонатных породах, подвергающихся термометаморфической переработке в условиях резко аномального геотермального режима, существующего в районе. Температура в скважинах достигает 240°C .

В зависимости от температуры в Тоскане различают газообразные фумаролы и парожидкие соффионы, представляющие собой смесь горячей воды и газов. Состав бороносных эксгаляций Тосканы, по данным Ф. Пента [412], следующий (в $\text{см}^3/\text{л}$):

Таблица 73

Содержание основных компонентов (в %) в газовом конденсате месторождений Тосканы (по данным Ф. Пента [412])

Месторождение	H ₂ BO ₃	CO ₂	H ₂ S	H ₂ +CH ₄ + +N ₂ + +
Лардерелло	0,30	93,82	2,56	3,62
Костельнуово	0,24	95,98	1,75	2,27
Сассо	0,34	91,77	2,77	5,46
Монтеротондо	0,42	89,30	2,20	8,50
Сараццано . .	0,31	91,32	3,03	5,65
Лаго	0,32	89,48	3,02	7,50
Лагони Россп	0,29	88,60	4,0	7,40

H₂O 955,52; CO₂ 42,65; CH₄ + H₂ 0,19; H₂S 0,88; N₂ 0,16; H₃BO₃ 0,30; NH₃ 0,30; He + Ar + Ne 1,0.

Таким образом, бороносные эгсгалиции состоят в основном из перегретого водяного пара (90—96%). Второе место после воды по объему в составе вулканических эгсгалиций занимает углекислота. Частыми компонентами бороносных эгсгалиций являются CH₄, BF₃, S, AsH₃. Состав газовых конденсатов фумарол приведен в табл. 73.

Наиболее бороносными являются высокотемпературные (температура до 240° С) эгсгалиции. С понижением температуры содержание бора снижается. Это, по-видимому, связано с переходом пара в жидкое состояние и с растворением бора.

Бороносные газы и термы Тосканы концентрируются в понижениях рельефа, образуя озера. Ниже приводится типичный состав вод (в мг/л) одной из лагун [92]: К 35,2; Na 81,8; NH₄ 371,6; Ca 305; Mg 22,5; SO₄ 2058,4; Cl 2,3; SiO₂ 108,5; H₃BO₃ 4465,0.

В результате испарительного концентрирования содержание бора в озерах резко увеличивается. Например, в лагуне Монтеротондо в верхнем бассейне содержание бора 200 мг/л (сухой остаток 2005 мг/л), а в нижнем бассейне уже 3500 мг/л (сухой остаток 22 575 мг/л) [92].

В результате концентрирования бора происходит его осаждение в виде сассолина, аммониборита, лардереллита и некоторых других минералов.

Бор является типоморфным элементом углекислых вод. Особенно значительные концентрации бора (> 500 мг/л) характерны для углекислых вод, формирующих в настоящее время месторождения боратов (табл. 74). Помимо Турции

и Ирана такие воды распространены в Тибете, западных штатах США, Андах [92, 220, 160]. Но это уникальные случаи. Обычные содержания бора в углекислых водах гораздо меньше. На рис. 57 приведены гистограммы распределения бора в углекислых водах ряда регионов СССР. Наиболее распространенные содержания бора до 20—40 мг/л. В некоторых случаях содержания бора в углекислых водах могут достигать сотен миллиграммов на литр и даже граммов на литр, что находит себе отражение во вторых пиках на гистограммах. Такие углекислые воды чрезвычайно обогащены бором как в абсолютном, так и в относительном выражениях. Процент бора в этих водах (по отношению к минерализации) может достигать 30, а его концентрации, выраженные через весовой процент, могут в $n - n \cdot 10$ раз превышать его кларк в земной коре. Таким образом: в целом ряде случаев углекислые воды являются интенсивными концентрациями бора. Химический состав таких бороносных углекислых вод приведен в табл. 75.

Химический состав бороносных углекислых вод (в мг/л), формирующих месторождения боратов
(по данным В. Г. Хлопина [295])

Компоненты и показатели	Турция (воды осадочных пород неогена)		
	Источник Бура-Хана		
	Грифон 1	Грифон 2	Грифон 5
Na ⁺	7215	7139,0	2482,3
K ⁺	119,9	116,7	—
Mg ²⁺	48,1	89,0	37,4
Ca ²⁺	110,8	245,6	20,0
Cl ⁻	5941,9	5689,6	2118,9
SO ₄ ²⁻	577,7	503,6	237,8
HCO ₃ ⁻	7245,3	8003,6	2318,3
BO ₂ ⁻	2342,5	2246,7	779,2
CO ₂ свободн.	2031,0	3190,4	—
Сухой остаток	20936,0	20463,0	7496
Формула химического состава	CO _{2,0} M ₂₄ $\frac{Cl_{56}HCO_{39,7}}{(Na+K)_{97}}$	CO _{3,2} M ₂₄ $\frac{Cl_{53}HCO_{43}}{(Na+K)_{94}}$	M ₈ $\frac{Cl_{59}HCO_{37}}{(Na+K)_{97}}$

Продолжение табл. 74

Компоненты и показатели	Магниевый источник	Иран (воды кремнистых сланцев палеозоя)	
		Источник Исти-Су	
		Грифон 2	Грифон 3
Na ⁺	3388,5	5017,0	4929,1
K ⁺	—	291,1	275,9
Mg ²⁺	762,6	19,8	26,5
Ca ²⁺	294,6	8,6	13,3
Cl ⁻	3354,2	1113,5	1105,0
SO ₄ ²⁻	2911,4	156,4	202,1
HCO ₃ ⁻	3352,4	9847,3	9682,6
BO ₂ ⁻	1217,1	2681,8	2551,9
CO ₂ свободн.	2417,8	3094,6	2959,9
Сухой остаток	14346,0	14523,0	140940,0
Формула химического состава	CO _{2,4} M _{15,1} $\frac{Cl_{45}SO_{29}HCO_{26}}{(Na+K)_{66}Mg_{28}}$	CO _{3,0} M _{19,5} $\frac{HCO_{83}Cl_{16}}{(Na+K)_{99}}$	CO _{2,9} M _{19,1} $\frac{HCO_{82}Cl_{16}}{(Na+K)_{99}}$

Химический состав углекислых бороносных вод

13*

Компоненты и показатели	Западные штаты США		Новая Зеландия	Япония	Сахалин	Малый Кавказ
	Сальфер-Банк	Солтон-Си	Ньява	Арима	Синегорский	Двин
	Песчано-сланцевые породы францисканской серии	Галогенно-осадочные породы	Песчано-сланцевые и карбонатные породы	Вулканогенно-осадочные породы	Песчано-сланцевые породы	Песчано-сланцевые и галогенные породы
	части на миллион		мг/л			
T °C	57	> 340	230	94	7	18
NH ₄ ⁺	507	—	—	46	55,5	—
Na ⁺	1550	54 000	950	20 533	6566,3	} 11970
K ⁺	50	23 800	80	4664	124,8	
Mg ²⁺	не обн.	100	} 28	40,1	208	156
Ca ²⁺	11	40 000		4069	260	207
Cl ⁻	741	184 000	1625	43 790	6195,1	10 778
SO ₄ ²⁻	119	10	17	не обн.	36,0	707
HCO ₃ ⁻	3830	—	85	595	8944,0	5787
B	720	500	~1200	586	572,5	250—500
Br	3	700	2,5	54,8	31,9	42,8
I	1,4	—	—	0,9	12,8	6,0
As	3,0	—	—	—	60,0	1,0
Битумы	—	—	—	—	—	7,5
Формула химического состава	M _{7,6} $\frac{\text{HCO}_3^3\text{Cl}_{25}}{(\text{Na}+\text{K})_{70,6}}$		M _{4,0} $\frac{\text{Cl}_{96}}{(\text{Na}+\text{K})_{97}}$	M _{76,1} $\frac{\text{Cl}_{99}}{(\text{Na}+\text{K})_{93}}$	M ₂₅ $\frac{\text{Cl}_{34}\text{HCO}_3^3}{(\text{Na}+\text{K})_{99}\text{Mg}_9}$	M _{30,7} $\frac{\text{Cl}_{74}}{(\text{Na}+\text{K})_{93}}$
Источник	[446]	[285, 262]	[366]	[392]	[В. В. Аверьев 1960 г.]	Данные автора

Компоненты и показатели	Малый Кавказ		Большой Кавказ		
	Азатаван	Джульфа	Кароби	Уцера	Верхний Бакал
	Песчано-сланцевые и галогенные породы	Карбонатные породы	Гранитоиды вблизи контакта с песчано- сланцевыми породами	Песчано- сланцевые породы	Кристаллические породы (гнейсы граниты)
	мг/л				
T °C	42	40	8	8	16
NH ₄ ⁺	—	—	—	—	—
Na ⁺	11 470	6600	1400	4380	} 1715
K ⁺	200	204	171	120	
Mg ²⁺	89	138	95	185	115
Ca ²⁺	738	276	315	150	407
Cl ⁻	18 000	7150	2010	605	1360
SO ₄ ²⁻	491	939	сл.	—	306
HCO ₃ ⁻	2140	5890	2305	12 550	2724
B	500	150	600	500	150
Br	60,4	18,1	—	—	—
I	13,4	6	—	—	—
As	120	18—40	—	—	—
Битумы	—	3,1	—	—	—
Формула хими- ческого состава	$M_{33,0} \frac{Cl_{12}HCO_3^2}{(Na+K)_{92}Ca_7}$	$M_{21,2} \frac{Cl_{14}HCO_3^2}{(Na+K)_{92}}$	$M_{6,9} \frac{Cl_{16}HCO_3^2}{(Na+K)_{75}}$	$M_{19,0} \frac{HCO_3^2Cl_8}{(Na+K)_{90}Mg_7}$	$M_{6,6} \frac{HCO_3^2Cl_{43}}{(Na+K)_{72}Ca_{19}}$
Источник	Д а н н ы е а в т о р а				

Далее рассмотрим особенности формирования наиболее бороносных вод. Прежде всего надо отметить, что такие воды в подавляющем большинстве случаев формируются в гидрогеологических структурах, сложенных осадочными породами. Среди этих структур большое значение имеют бассейны пластово-трещинных и трещинно-жильных вод, заключенных в нормально-осадочных (сланцевых), вулканогенно-осадочных и галогенных породах. Формирование углекислых высокобороносных вод в пределах гидрогеологических структур массивов кристаллических и глубоко метаморфизованных пород (вне связи с осадочными породами) представляет собой достаточно редкое явление. В большинстве таких случаев углекислые бороносные воды тяготеют к зонам мобильных глубинных разломов. Осадочные породы, слагающие бороносные гидрогеологические структуры, почти всегда являются породами геосинклинальных фаций. Ранее было показано [160], что при всей пестроте распределения бора в геосинклинальных фациях степень обогащения их бором может быть значительна (до 0,1%). Мы специально обращаем внимание на обогащение бором геосинклинальных фаций в связи с тем, что аналогичные в литологическом отношении породы платформенных фаций, как правило, не дают высокобороносных углекислых вод.

Большое значение в формировании бороносных вод имеет литологический состав пород. Наиболее высокие содержания бора обычно характерны для углекислых вод, формирующихся в галогенных и песчано-глинистых породах геосинклинальных фаций. Обогащение бором этих пород известно еще из работ

В. М. Гольдшмидта и К. Петерса [89]. В дальнейшем в результате многих исследований [363, 370, 396—398, 385] геохимия бора в осадочных породах была существенно детализирована. Было показано, что концентрация бора, например, в глинистых сланцах зависит от солености бассейна и фракций глин. Наибольшей бороносностью обладают глины лагунных фаций (0,1%). Кроме того, чем меньше фракция глин, тем выше в них содержание бора. Во фракции глин $< 0,006$ и $0,006—0,015$ мм содержится до 90% всего имеющегося в глине бора. Поэтому наиболее высокие содержания бора характерны для углекислых вод, формирующихся в мелкодисперсных породах образовавшихся в бассейнах повышенной солености*. Именно в таких породах формируются углекислые бороносные воды Северной Турции (Ольты) и Южной Армении.

В связи с неравномерным распределением бора в породах, определяемым их фациальными геолого-историческими и литолого-геохимическими особенностями, в пределах каждой гидрогеологической структуры существуют стратиграфические и водоносные комплексы, к которым приурочены наиболее бороносные воды.

В свою очередь в каждом водоносном комплексе наиболее бороносными являются минерализованные воды (рис. 60). Поэтому в каждой

* В настоящее время известно, что в глинистых породах бор может находиться в следующих формах: а) в сорбированном состоянии [89, 396—398]; б) в виде изоморфной примеси в глинистых минералах, особенно в иллитах [385]; в) в виде механической примеси различных боросодержащих минералов; г) в виде биологических веществ.

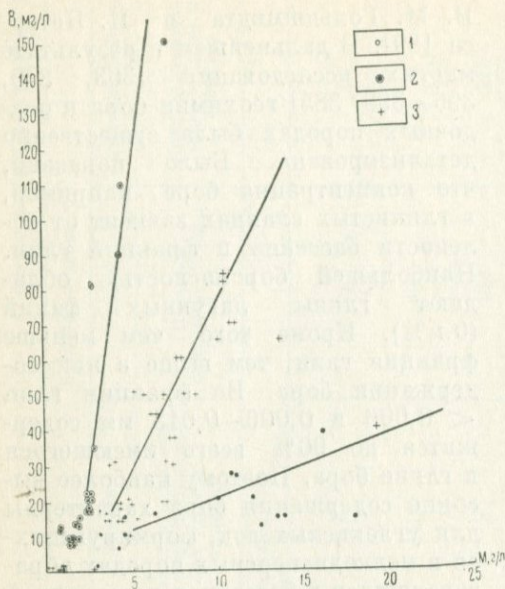


Рис. 60.

Связь содержаний бора с минерализацией (М) углекислых вод Северного Кавказа.

Водоносные комплексы 1 — кристаллические породы (AR + PZ); 2 — те же кристаллические породы вблизи Эльбурского очага четвертичного магматизма; 3 — метаморфические и вулканогенные породы (PZ).

гидрогеологической структуре наиболее бороносные углекислые воды приурочены к нижним гидрогеохи-

мическим зонам, где обычно развиты $\text{HCO}_3\text{—Cl—Na}$ и $\text{Cl—HCO}_3\text{—Na}$ воды. В табл. 76 приведены содержания бора в углекислых водах разных гидродинамических зон гидрогеологических структур некоторых регионов СССР.

Из табл. 76 видно, что по мере перехода вод от гидрокарбонатных кальциевых к хлоридным натриевым абсолютные содержания бора возрастают. Исходя из изложенного, понятно влияние гидродинамических условий формирования углекислых вод на их бороносность. Гидрогеологические структуры горноскладчатых сооружений относятся к числу малых структур и характеризуются относительно высокой гидродинамичностью, поэтому степень бороносности вод в этих структурах подвержена временным изменениям. Установлено, что гидрогеологические структуры, в которых формируются углекислые бороносные воды, являются относительно непромытыми. Эти воды возникают в самые ранние этапы гидрогеологического развития структур. По мере промываемости структуры параллельно изменению общего химического состава от Cl—Na до

Таблица 76

Содержание бора в углекислых водах разных гидродинамических зон (мг/л)

Регионы	Количество анализов	Гидродинамические зоны		
		верхняя	средняя	нижняя
		Химический состав вод		
		$\text{HCO}_3\text{—Ca}$	$\text{HCO}_3\text{—Na}$ $\text{Cl} < 35\%$	$\text{HCO}_3\text{—Cl—Na}$ $\text{Cl—HCO}_3\text{—Na}$
Малый Кавказ . . .	214	0,01—15,8 (3,1)	1,3—23,7 (9,2)	1—500 (60)
Большой Кавказ . . .	215	0,1—20 (6,65)	3—200 (38,4)	3—250 (39)
Памир	24	0,01—2,0 (0,7)	0,5—20 (8,4)	—
Тянь-Шань	9	—	0,5—1,1 (0,7)	1,15—8,0 (1,4)
Саяны	5	0,13—0,18 (0,15)	—	—
Забайкалье	12	Не обн. — 0,1 (0,05)	—	—
Приморье	29	Не обн. — 0,2 (0,05)	—	—

HCO_3 —Ca происходит снижение и их боросности. Поэтому наиболее боросные углекислые воды сосредоточены в наиболее глубоких, непромытых частях структур. В свою очередь в каждой гидрогеологической структуре, в каждой гидрогеохимической зоне и в каждом водоносном комплексе увеличение натриевости вод способствует возрастанию их боросности. Наоборот, увеличение содержаний кальция с определенного предела (обычно 300—500 мг/л) приводит к снижению содержания бора (рис. 61).

В заключение общей характеристики углекислых боросных вод приведем данные о газовом составе этих вод. Он обладает рядом специфических особенностей. В этих водах помимо углекислоты обычно в значительных количествах присутствуют углеводороды — метан и другие, а иногда арсин (табл. 77). Больше того, обобщение материалов по газовому составу углекислых боросных вод сланцевых толщ показало, что между боросностью углекислых вод и количеством в них метана существует прямая связь — с ростом содержаний метана в газовом составе содержания бора в них возрастают.

И, наконец, рассмотрим связь боросности углекислых вод с магматическими явлениями. В геохимической литературе эта связь обычно подчеркивается многими авторами [92, 220]. Мы проводили специально исследование боросности углекислых вод во многих районах четвертичного магматизма и можем сообщить следующее: связь между боросностью углекислых вод и магматизмом безусловно существует. Показателем такой связи является то, что наиболее боросные углекислые воды, содержащие более 150—200 мг/л, известны преимущественно в районах поздне-

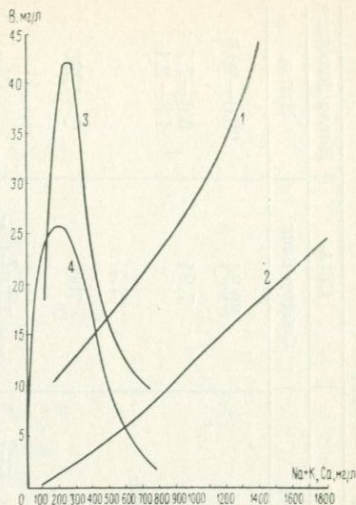


Рис. 61.

Связь средних содержаний бора с содержаниями $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ и Ca^{2+} в углекислых водах Большого и Малого Кавказа.

Связь с натрием: 1 — углекислые воды Большого Кавказа; 2 — углекислые воды Малого Кавказа. Связь с кальцием: 3 — углекислые воды Большого Кавказа; 4 — углекислые воды Малого Кавказа.

четвертичного и современного магматизма. В пределах гидрогеологических структур горноскладчатых областей исключения из этого правила редки (к ним прежде всего относятся углекислые воды некоторых нефтяных районов Крыма и Кавказа, а также районов грязевого вулканизма). Наш опыт изучения гидрогеологических условий формирования углекислых боросных вод многих районов распространения углекислых вод СССР показал, что наиболее боросные воды формируются в условиях наложения магматизма на формирование углекислых вод в вышеуказанных гидрогеологических структурах. Так, в пределах Большого Кавказа углекислые воды с повышенными концентрациями бора (в абсолютном и относительном выра-

Газовый состав некоторых углекислых бороносных вод (в объеме, %) (по Д. Уайту, Д. Робертсону [447], А. Эллису, В. Махону [366], В. В. Аверьеву и автору)

Компоненты и показатели	С С С Р			США	Новая Зеландия
	Синегорский	Джульфа	Двин		
CO ₂	94,45—96,68	98,8—99,1	75,84	89,34	90,0—90,6
CH ₄ + тяжелые углеводороды	1,31—5,40	0,145—0,187	2,67	7,94	6,6—7,7
N ₂	0,01—0,15	0,76—1,013	21,49		1,8—2,1
Ar+Kr+Xe	He опр.	0,005	He опр.		
He+Ne	»	0,003	—	7,7	
AsH ₃	0,0004	0,001	—	700	> 1200
B, мг/л	572	150	500		
Формула химического состава вод	$CO_2^{3,0}M_{1,5} \frac{Cl_{1,4}HCO_3^{36}}{(Na+K)_{0,9}Mg_6}$	$CO_2^{3,0}M_{21,3} \frac{Cl_{1,2}HCO_3^{30}}{(Na+K)_{0,2}}$	$CO_2^{6,7}M_{30,7} \frac{Cl_{7,4}}{(Na+K)_{0,9}}$	$M_{7,6} \frac{HCO_3^{28}Cl_{25}}{(Na+K)_{7,0}}$	$M_{4,0} \frac{Cl_{1,0}}{(Na+K)_{0,7}}$

жениях) концентрируются вокруг Эльбрусского и Казбекского очагов позднечетвертичного магматизма, а также вокруг участков плиоценового неинтрузивного магматизма. На рис. 60 и 62 видно, что интенсивность накопления бора в углекислых водах, формирующихся на участках молодого магматизма, резко возрастает, вследствие чего эти воды содержат непропорционально высокие (по отношению к минерализации и хлоридности вод) содержания бора. Важным вопросом является вопрос о возрасте магматизма, влияющего на бороносность углекислых вод. По нашим данным, нижним пределом возраста эффузивного магматизма является позднечетвертичный (плейстоцен), а интрузивного — позднечетвертичный (плиоцен). Существенной разницы между бороносностью углекислых вод районов современного магматизма и районов магматизма указанного возраста нет. Больше того, углекислые воды ряда районов позднечетвертичного (эффузивного) и поздне третичного (интрузивного) магматизма могут быть более бороносными, чем воды районов современного магматизма. Примером таких районов являются Большой и Малый Кавказ, Карпаты, а также районы западных штатов США, углекислые воды которых содержат больше бора, чем углекислые воды некоторых районов современного магматизма, таких, как Камчатка, Исландия и др.

Происхождение бора в эксгалациях и углекислых водах. Относительно происхождения бороносных эксгалаций существуют различные точки зрения. На этот счет имеются два основных суждения:

а) бор эксгалаций имеет магматическое происхождение, являясь первичным выделением магмы;

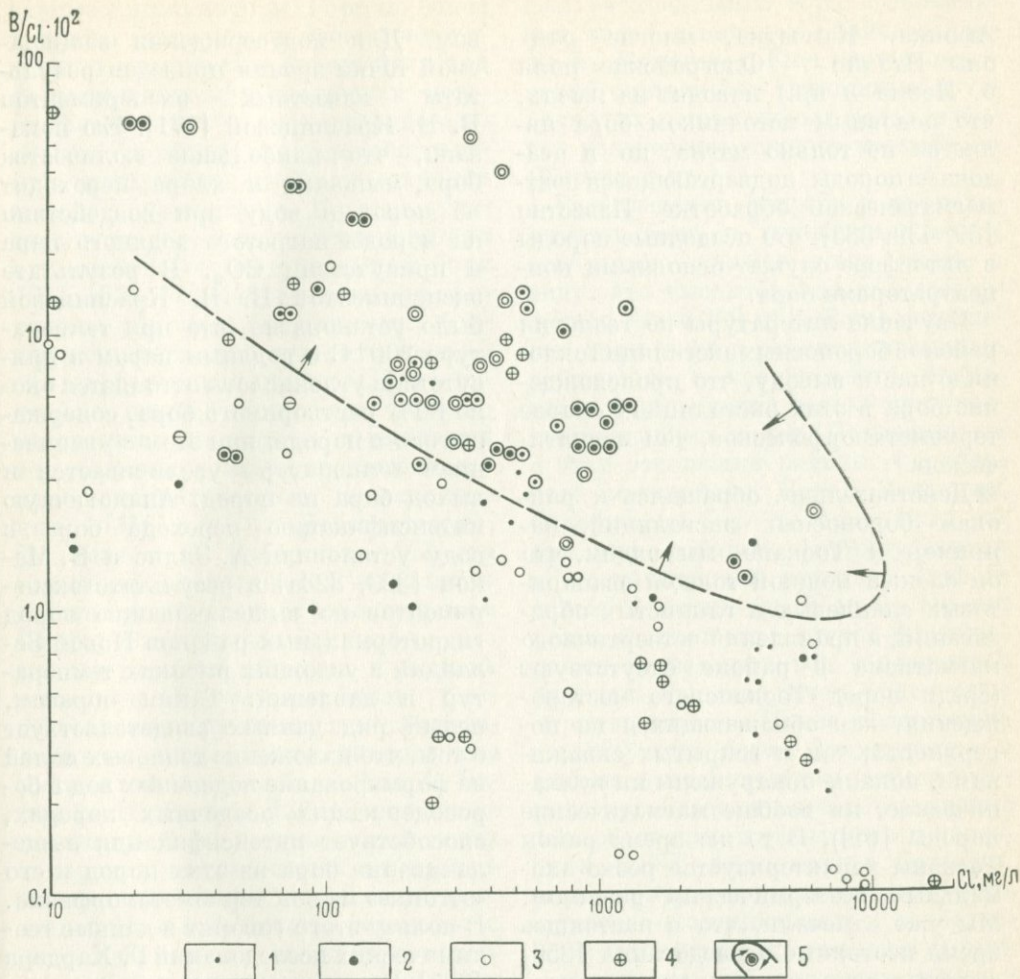


Рис. 62.

Изменение бор-хлорного отношения в углекислых водах Большого Кавказа в зависимости от содержания хлора в этих водах.

Водоносные комплексы: 1 — кристаллические породы (AR—PZ); 2 — метаморфические и вулканогенные породы (Pz); 3 — песчано-сланцевые породы ($J_1 + J_2$); 4 — карбонатные породы ($J_3 - Cr$); 5 — углекислые воды, формирующиеся вблизи Эльбрусского и Казбекского очагов позднечетвертичного магматизма.

б) бор эксгалаций имеет термометаморфическое происхождение.

Роль названных источников в формировании бороносных эксгалаций изменяется в зависимости от стадии развития магматического очага, геохимических особенностей вмеща-

ющих пород, гидрогеологических условий структур. Факты отсутствия концентрированных бороносных эксгалаций в районах современного магматизма с малым количеством или с полным отсутствием осадочных пород (Исландия,

Африка, Камчатка, многие районы Италии — Флегрейские поля о. Иския и пр.) наводят на мысль, что основным источником бора является не только магма, но и осадочные породы, подвергающиеся постмагматической обработке. Известно [59, 439, 385], что осадочные породы в литосфере служат основными концентраторами бора.

Изучение литературы по геологии районов бороносных эксгаляций склонило нас к выводу, что происхождение бора в этих эксгаляциях скорее термометаморфическое, чем магматическое.

Действительно, обращаясь к районам бороносных эксгаляций, например к Тоскане, мы видим, что он сложен мощной толщей эвапоритовых сланцевых и глинистых образований, а проявления четвертичного магматизма в районе отсутствуют (среди пород Тосканского месторождения, как обнажающихся на поверхности, так и вскрытых скважинами, пока не обнаружены ни вулканические, ни вообще магматические породы [61]). В то же время район Тосканы характеризуется резко аномальным геотермическим режимом. Мы уже отмечали, что в настоящее время изотопные исследования [356] свидетельствуют о том, что ювенильная составляющая вулканических эксгаляций и термальных вод районов современного магматизма незначительна. При этом изучение активности трития в парах Лардерелло [408] показало, что время их циркуляции — не более 40—50 лет.

В пользу термометаморфического происхождения бороносных эксгаляций свидетельствует и их газовый состав — H_2O , CO_2 и особенно CH_4 — обычный продукт термометаморфизма осадочных пород, обогащенных органическим веществ-

вом. Для подтверждения защищаемой точки зрения приведем результаты известных экспериментов В. В. Красинцевой [171]. Ею показано, что наибольшие количества бора, мышьяка и хлора переходят из пород в воду при воздействии на породы нагретого водяного пара в присутствии CO_2 . В результате экспериментов В. В. Красинцевой было установлено, что при температуре $200^\circ C$ с водяным паром в присутствии углекислоты отгоняется около 80% растворимого бора, содержащегося в породе; при этом с увеличением температуры увеличивается и выход бора из пород. Аналогичную интенсификацию перехода бора в воду установили А. Эллис и В. Макон [323, 323а] в результате экспериментов по выщелачиванию пород гидротермальных районов Новой Зеландии в условиях высоких температур и давлений. Таким образом, целый ряд данных свидетельствует о том, что наложение тепловых полей на формирование подземных вод в бороносных осадочных породах, способствует интенсификации выщелачивания бора из этих пород и его «отгонке» из зон термометаморфизма. В пользу этого говорят и данные геохимических исследований Г. Хардера [385]. Им показано, что при метаморфических процессах, вызываемых внедрением магматических масс в осадочные породы, содержания бора в этих породах резко снижаются и значительная его часть выносится с водяным паром.

Аналогичным образом мы подходим к происхождению высоких концентраций бора в углекислых водах. Вначале коснемся формирования углекислых бороносных вод в районах галогенных пород. Источник бора здесь не вызывает сомнений — это обогащенные бором галогенные и свя-

занные с ними породы. Гораздо более трудным является вопрос происхождения углекислых бороносных вод формирующихся в осадочных метаморфизованных и вулканогенно-осадочных породах вне распространения галогенных пород в районах молодого магматизма. Касаясь генезиса этих вод, многие исследователи вулканогенных месторождений бора [92], [373, 378, 448] считают эти природные растворы эндогенными, формирующимися в результате процессов дифференциации магмы. Но в настоящее время установлено, что в образовании углекислых термальных вод главная роль принадлежит водам немагматического происхождения [356, 447]. Действительно, Д. Уайт и С. Робертсон [447] на основании исследований изотопного состава углекислых бороносных терм Салфэр-Банк пришли к выводу, что по содержанию дейтерия и изотопа кислорода O^{18} эти воды близки к водам седиментационного и метаморфогенного происхождения. Аналогичные данные имеются и по бору. Так, А. Эллис и И. Севелл [369], изучавшие геохимию бора в термальных водах и породах (неизменных и гидротермально измененных) термальных площадей Новой Зеландии, установили, что подавляющая часть бора в термах обязана своим происхождением выщелачиванию водовмещающих пород, а эндогенная составляющая в этих водах ничтожно мала по сравнению с количеством бора, извлекаемого из пород*. К таким же выводам пришла Л. Л. Леонова [182], изучив-

шая распределение бора в термальных водах и породах Горячего пляжа (о. Кунашир). Еще меньше оснований считать бор эндогенным в углекислых и термальных водах районов позднечетвертичного магматизма (Кавказ и др.).

При решении вопроса о происхождении бора в углекислых водах необходимо прежде всего иметь в виду, что высокобороносные (содержащие более 200 мг/л бора) углекислые воды даже в районах позднечетвертичного и современного магматизма формируются только при участии осадочных пород. Показательны в этом отношении районы современного магматизма Новой Зеландии. Содержания бора в термальных водах этих районов, формирующихся в магматических породах, относительно невелики (до 50 мг/л). Но они резко возрастают в случае формирования термальных вод в осадочных породах. Так, например, углекислые термальные воды Ньява, содержащие > 1200 мг/л бора, формируются в районе, в геологическом разрезе которого преобладают песчано-сланцевые и карбонатные породы мела и палеогена [366]. Аналогичные примеры, иллюстрирующие существенную роль литолого-геохимических особенностей водовмещающих пород в формировании высокобороносных углекислых вод, имеются во многих регионах альпийской геосинклинальной системы и особенно в пределах Апеннин, Большого и Малого Кавказа. В магматических породах этих регионов (при отсутствии осадочных) даже вблизи очагов современного и позднечетвертичного магматизма углекислые высокобороносные воды не формируются. Также общеизвестны факты отсутствия высокобороносных вод в пределах ряда районов современного магматизма, сложенных преимущ-

* Как показали исследования кернов из гидротермальной области Вайракей, в гидротермально-измененных породах остается лишь 10—30% от содержания бора и хлора в окружающих неизменных породах [323а], [369].

цественно вулканогенными породами (Камчатка, Исландия).

Отсюда следует, что сами по себе магматические явления без среды, представленной осадочными породами, неспособны к образованию высокоборосных вод и, следовательно, эндогенный ювенильный бор в формировании этих вод не имеет существенного значения. Именно сочетание мощного комплекса осадочных пород артезианских бассейнов с явлениями магматизма дает появление высокоборосных вод.

Роль магматических процессов в формировании этих вод сводится главным образом к созданию геотермической напряженности, в условиях которой происходит интенсификация процесса извлечения бора из вмещающих пород, являющихся главным источником бора в высокоборосных водах. Магматические явления резко нарушают температурный режим земной коры, вследствие чего в создавшихся условиях аномально-геотермального режима происходит интенсификация выщелачивания бора. В значительной степени этому способствует появление вблизи очагов магматизма значительных количеств термометаморфической углекислоты. Образовавшиеся при магматических явлениях геотермические аномалии выравниваются медленно, вследствие этого до настоящего времени может ощущаться тепло корневых частей эффузивных излияний верхнечетвертичного времени и интрузий верхнего неогена. Также долго остаются обогащенными термометаморфической углекислотой и метаном осадочные породы, подвергшиеся термометаморфическим процессам [71].

В углекислых водах районов молодого магматизма существует парагенезис бора, калия, аммония и хлора.

Известно обогащение углекислых вод, формирующихся в районах этого магматизма, хлором. В общей схеме гидрогеохимической зональности этих районов уровень хлоридных вод резко поднимается, достигая поверхности, и уже в верхних зонах распространены относительно маломинерализованные $\text{HCO}_3\text{—Cl—Na}$ и даже Cl—Na воды. В связи с этим наиболее высокие концентрации бора (в мг/л и в %) в районах современного и позднечетвертичного магматизма обычно приурочены к ореолам хлоридных вод, окружающих очаги этого магматизма. Но надо специально отметить, что связь между бором и хлором в углекислых водах носит более сложный характер, чем это обычно представляется. Как было показано В. В. Красинцевой [171], в минеральных водах с увеличением содержания хлора бор-хлорное отношение уменьшается. Наши данные это подтверждают (см. рис. 62). Таким образом, в обычных условиях по интенсивности накопления в водах бор отстает от хлора. Но в углекислых водах районов молодого магматизма эта закономерность нарушается. В этих водах бор-хлорное отношение резко увеличивается и становится даже больше аналогичного отношения к земной коре ($n \cdot 10^{-1}$ — $n \cdot 10^{-2}$). Типичными в этом отношении являются углекислые боросные воды структур Большого Кавказа, тяготеющих к очагам позднечетвертичного магматизма (Эльбрусскому и Казбекскому), районам проявления неинтрузивного (плиоцен) магматизма теплинского типа и к зоне Южного глубинного разлома. В этих водах при чрезвычайно высоких содержаниях бора (до 500 мг/л и более) бор-хлорное отношение возрастает до 1 и более, т. е. при формировании углекислых вод

на участках молодого магматизма бор по интенсивности перехода в воду и накоплению в них обгоняет хлор. Это приводит к непропорциональному для данной минерализации возрастанию содержаний бора в водах (до $0, n - n\%$). И, наконец, высокоборосодержащие углекислые воды часто характеризуются значительными концентрациями калия. Отношение Na/K в этих водах опускается до 10 и ниже. Например, в водах Солтон-Си оно достигает 2,3, в Каробских водах (Большой Кавказ) 8,2 и т. д.

Подводя итог изложенному о геохимии углекислых бороносных вод, мы должны отметить, что формирование этих вод является следствием целой цепи геологических процессов, основными звеньями которой являются:

1) благоприятные условия седиментогенеза, приводящие к обогащению бором осадочных пород;

2) наложение процессов магматизма на формирование углекислых вод в гидрогеологических структурах, сложенных этими породами;

3) гидрогеохимические и гидродинамические условия, благоприятные для накопления бора в водах и их сохранения в гидрогеологических структурах.

ПОЯСА БОРОСОСНЫХ ВОД

Общность геолого-исторических, геохимических, гидрогеологических и других условий отдельных структурно-тектонических зон земной коры определяет наличие в пределах горноскладчатых областей своеобразных поясов бороносных вод*. Рассмотрим пояса бороносных вод на примере Средиземноморского пояса

альпийской геосинклинальной системы (рис. 63)*.

Одной из главных особенностей геосинклинальных областей является тектоническая зональность. В пределах Средиземноморского пояса альпийской складчатости выделяются:

1) эвгеосинклинальная (внутренняя) зона, включающая горноскладчатые сооружения Апеннин, Малой Азии, Иранского нагорья, Тибета и др.;

2) миеосинклинальная (внешняя) зона, включающая горноскладчатые сооружения Пиренеев, Альп, Карпат, Крыма, Большого Кавказа, Копет-Дага, Памира.

Эти зоны разделяются полосой межгорных впадин, главными из которых являются Паннонская, Валахская, Куринская и др.

Внутренняя и внешняя зоны альпийской складчатости Средиземноморского пояса значительно различаются по истории геологического

* При построении схемы использовано 1300 анализов углекислых термальных вод Европы, Малой Азии и Ирана. По отдельным регионам использованы данные следующих авторов: по Ирану и Малой Азии В. Г. Хлопина, Ligor Bey, Mehmet Ali, по Большому Кавказу — М. И. Врублёвского, В. Н. Суркова, С. Р. Крайнова и М. Х. Корольковой; по Малому Кавказу — С. Р. Крайнова, М. Х. Корольковой; по Карпатам — Г. А. Голевой, Л. К. Овчинниковой, Р. Petrescu, G. Pitulescu, U. Grasu, I. Straub, I. Hensel; по Альпам — I. Cadisch, G. Nussberger, Ost. Bdrb., по Динаридам — L. Nenadovic, по Балканам и Родопам — В. М. Куситасевой и И. Л. Меламед, И. Борова, К. Щерева, Е. Н. Пенчевой; по Центральному массиву Франции — Р. Urbain, P. Dodel, по Рейнскому грабену и Шварцвальду — Dtsch. Bdrb., M. Frank, F. Michels; по Чешскому массиву — Ost. Bdrb., А. М. Овчинникова, О. Нунье, по Апеннинам — F. Penta, M. Gortany, G. Bragagnolo, P. Sborgi, G. Illari, B. Rioca, E. Puxeddi, D. Marotta, C. Sica, P. Talenti; по Пиринеям — P. Urbain.

* Ранее на существование таких поясов в земной коре было обращено внимание А. В. Щербаковым [311].

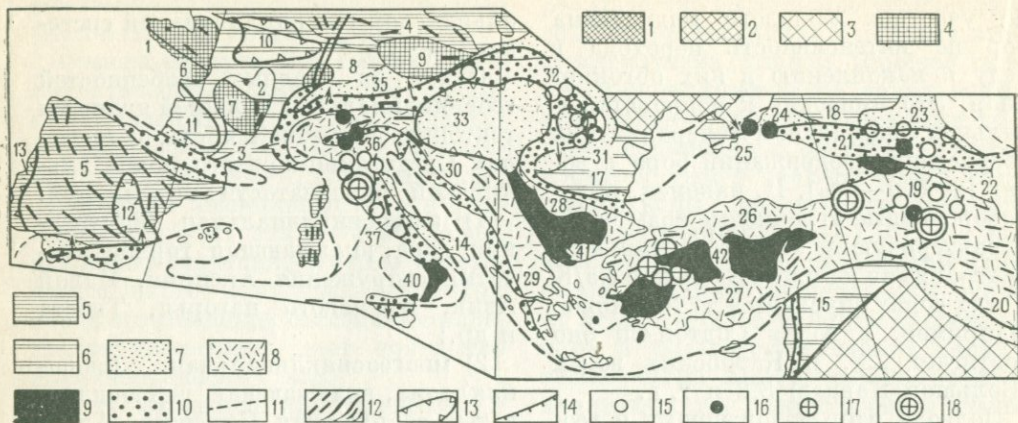


Рис. 63.

Положение углекислых бороносных вод и месторождений боратов (третичных и формирующихся в настоящее время) в общей структурно-тектонической схеме европейской части горноскладчатых областей средиземноморского пояса альпид (структурно-тектоническая зональность по книге «Тектоника Европы», 1964).

Области архейских и протерозойских складчатостей (докембрийские платформы): 1 — щиты (выступы фундамента), сложенные архейскими и протерозойскими складчатыми образованиями; 2 — области неглубокого залегания фундамента (погруженные склоны щитов и антеклиз); 3 — области глубокого залегания фундамента (синеклизы). *Области варисцидской складчатости*: 4 — древние массивы, сложенные байкальскими и более древними складчатыми образованиями, частично переработанными каледонскими и варисцидскими движениями; 5 — выходы варисцидских складчатых сооружений; 6 — варисцидские складчатые сооружения перекрытые мезозойским и кайнозойским платформенным чехлом. *Области альпидской складчатости*: 7 — краевые прогибы и межгорные впадины; 8 — выходы альпидских складчатых сооружений (эвгеосинклиналильные зоны); 9 — срединные массивы; 10 — выходы альпидских складчатых сооружений (миогеосинклиналильные зоны); 11 — границы складчатых областей различных эпох; 12 — простирация складок; 13 — границы межгорных впадин, краевых прогибов, синеклиз, антеклиз; 14 — региональные глубинные разломы, тектонические швы; 15 — группы бороносных вод с содержанием бора 100—500 мг/л; 16 — группы бороносных вод с содержанием бора 500 мг/л и более; 17 — месторождения вулканогенно-осадочных боратов; 18 — участки углекислых и термальных вод, формирующихся в настоящее время месторождения боратов. *Области варисцидской складчатости*: 1 — Армориканский массив; 2 — Морван; 3 — Южная Франция; 4 — Арденны, Судеты, Силезия; 5 — Пиренейский полуостров. Древние ядра: 6 — Вандея; 7 — Центральный массив; 8 — Вогезы и Шварцвальд; 9 — Чешский массив. Впадины эпипалеозойской платформы Европы: 10 — Парижский бассейн; 11 — Аквитанский бассейн; 12 — впадина Манча; 13 — Португальская впадина. Погребенные варисциды: 14 — Адриатическое море; 15 — Сирия, Ливан; 16 — Добруджа; 17 — Валашская впадина; 18 — Скифская плита. *Области альпидской складчатости*: 19 — Малый Кавказ; 20 — Загрос; 21 — Большой Кавказ; 22 — Куринская и Закаспийская впадина; 23 — Терско-Каспийская впадина; 24 — Индоло-Кубанская впадина; 25 — Крым; 26 — Западный и Восточный Понт; 27 — система Тавра; 28 — Стара Плавина; 29 — Эллениды; 30 — Динариды; 31 — Предкарпатский краевой прогиб; 32 — Карпаты; 33 — Венгерская впадина; 34 — Альпиды; 35 — Предальпийский краевой прогиб; 36 — впадина бассейна р. По; 37 — Апеннины; 38 — Бетские кордильеры; 39 — Пиренеи; 40 — Калабрийский массив; 41 — Родопский массив; 42 — массивы Мендересс и Киршехир.

развития. Внутренняя зона характеризуется широким проявлением вулканизма на всем протяжении мезозойской и кайнозойской истории. В настоящее время отдельные структуры этой зоны (Апеннины, Малая Азия, Тибет) характеризуются современным вулканизмом. Внешняя зона отличается относительно слабым раз-

витием вулканизма. Сколько-нибудь значительные проявления четвертичного вулканизма в этой зоне известны в пределах Большого Кавказа и Карпат. По Ю. А. Билибину [29], внутренняя и внешняя зоны формируются в различные стадии геосинклиналильного развития. Внешняя зона, прилегающая к платформе, соот-

Таблица 78

Максимальные содержания бора
в углекислых водах некоторых
горноскладчатых сооружений внутренней
зоны Средиземноморского пояса

Горноскладчатые сооружения	Максимальное содержание бора, мг/л	Источник сведений
Апеннины .	До 1000 и более	[382]
Малая Азия	» 600	[295]
Иранское нагорье .	» 678	[295]
Тибет . . .	Очень много (происходит отложение боратов на выходах)	[295]

ветствует раннему этапу геосинклинального развития, внутренняя — более позднему, т. е. более молодому.

От платформы миеогенсинклинальная (внешняя) зона Средиземноморского пояса отделяется краевыми прогибами, главными из которых являются: Предальпийский, Предкарпатский, Азово-Кубанский, Терско-Карабогазский и т. д.

Кроме территорий собственно альпийской складчатости, альпийскому тектогенезу были подвергнуты некоторые герцинские, киммерийские и ляримийские платформенные структуры. Значительные дислокации претерпели западно-европейские герциниды (Центральное плато Франции, Чешский массив, Рейнская область), где альпийский тектогенез сопровождался вулканическими излияниями, а также герциниды Средней Азии, где происходило главным образом глыбовое перемещение масс вдоль линий глубоких региональных разломов земной коры.

Бороносность углекислых вод внутренней зоны может быть весьма значительной. В большинстве горноскладчатых сооружений этой зоны известны углекислые воды с содержанием бора до 500 мг/л и более (табл. 78).

Еще большей бороносностью обладают углекислые воды внутренней зоны Тихоокеанского пояса. Территория распространения бороносных вод Тихоокеанского пояса широкой полосой протягивается вдоль побережий Тихого океана, проходя через Камчатку, Курильские и Японские о-ва, Новую Зеландию, горы западных штатов США, Аляску, Алеутские о-ва.

В ряде регионов эти воды обладают способностью к образованию так называемых «вулканогенно-осадочных» боратов (см. табл. 78 и рис. 63).

Количество бора, выносимого на поверхность углекислыми водами внутренней зоны, чрезвычайно велико. Ранее нами [160] было показано, какие огромные количества бора выносятся водами отдельных источников этой зоны. Так, вынос бора водами источников Салфер-Бэнк составляет 39,420 т/год. Иными словами, для образования месторождения с запасами 10 млн. т B_2O_3 (среднее североамериканское месторождение) необходимо 63 000 лет деятельности источников типа Салфер-Бэнк, а для создания запасов крупнейшего месторождения вулканогенных боратов Крамер (36 млн. т B_2O_3) 230 000 лет.

Детальный анализ рудообразующей деятельности углекислых бороносных вод структур внутренних зон Средиземноморского и Тихоокеанского поясов альпийской системы показал, что эти воды способны к различным процессам рудообразования как путем непосредственного выделения боратов из воды, так и вследствие замещения карбонатов боратами. Действительно, содержания

Максимальная бороносность углекислых вод внешней зоны некоторых горноскладчатых сооружений Средиземноморского пояса

Складчатые сооружения	Максимальное содержание бора, мг/л	Формула химического состава, источник	Источник сведений	Количество анализов
Карпаты (Румыния, Словакия)	До 324	$\text{CO}_2^2_{2,6}\text{M}_{28,4} \frac{\text{HCO}_3^3\text{Cl}_{36}}{(\text{Na} + \text{K})_{99}}$ Тарлунгени	[416] [415] [384, а]	~200
Средневенгерские горы	229	$\text{CO}_2^2_{1,6}\text{M}_{29,1} \frac{\text{HCO}_3^3\text{Cl}_{22}}{(\text{Na} + \text{K})_{97}}$ Бюксек	[431] [424]	33
Альпы	Обычно до 50 (как исключение 500)	$\text{CO}_2^2\text{M}_{20} \frac{\text{Cl}_{70}}{(\text{Na} + \text{K})_{85}}$ Тарасп шульц	[354] [409]	72
Динарские горы	До 5	—	[410] [407]	10
Балканы, Родопы	До 35	—	[176]	15

бора в них (до $n \cdot 100$ — $n \cdot 1000$ мг/л) достаточны для образования не только улексита, но и буры. Эти воды также обладают высоким потенциалом замещения карбонатов боратами. Их положение на диаграмме полей устойчивости CaV_4O_7 — CaCO_3 можно видеть на рис. 55. Вследствие изложенного в общей схеме структурно-тектонической зональности земной коры рудообразующая деятельность подземных вод во внутренних зонах альпид в третичное и четвертичное время достигает максимальной интенсивности*.

* Формально говоря, часть области третичного и четвертичного образования боратов западных штатов США относится к зоне ляримийской складчатости (Большой

Азотные воды внутренней зоны по своей бороносности резко уступают углекислым водам. Максимальные содержания бора, известные в высокоминерализованных (до 20,0 г/л) азотных термах отдельных горноскладчатых сооружений внутренней зоны Средиземноморского пояса, по нашим данным, не превышают 35 мг/л.

бассейн, пустыня Мохаве). Но детальный анализ формирования структур этой зоны показывает, что орогенический пояс западных штатов США сохранял свою тектоническую подвижность вплоть до конца неогена [136]. Так, например, во впадинах пустыни Мохаве суммарная мощность миоценовых и плиоценовых отложений эвгеосинклиналиного характера достигает 3000—4500 м [300].

Таблица 80

Содержания бора в водах межгорных впадин

Впадины	Содержание бора, мг/л	Источник сведений
Паннонская	До 100	[424]
Венская	» 300	[393]
Ломбардская	» 625	[401]
Трансильванская	300—400	[415, 416, 431]

Горноскладчатые сооружения внешней зоны значительно различаются по бороносности вод (табл. 79). Наибольшей бороносностью в пределах этой зоны обладают воды, характеризующиеся проявлением четвертичного и позднечетвертичного вулканизма (см. рис. 63). По газовому составу эти воды являются углекислыми. Бороносность азотных термальных вод внешней зоны крайне незначительна. Максимальное содержание бора, известное в азотных термаль-

ных водах этой зоны, обычно не превышает 10 мг/л.

Отрицательные структуры, разделяющие внутреннюю и внешнюю зоны альпид (межгорные впадины), обычно характеризуются высокой бороносностью вод (табл. 80).

Бороносность подземных вод структур периферических частей альпид различна. Она зависит от степени консолидации этих структур, распространенности в их пределах пород геосинклинальных фаций, типов гидрогеологических структур, стадий их развития и т. д. Подземные воды слабoproмытых краевых прогибов независимо от их возраста и возраста слагающих пород обычно обладают значительной бороносностью (до 500 мг/л и более). Особенно высокую бороносность имеют воды структур, в составе которых есть галогенные фации.

Подземные воды (даже углекислые) ранее консолидированных и дислоцированных в альпийское время древних структур, заключающих в себе бассейны трещинно-жилных вод,

Таблица 81

Максимальная бороносность углекислых вод зоны дислоцированных герцинских структур Средиземноморского пояса

Структуры	Максимальное содержание бора, мг/л	Формула химического состава, источник	Источник сведений	Количество анализов
Центральное плато Франции	11	$\text{CO}_{0,6}\text{M}_{5,8} \frac{\text{Cl}_{60}\text{HCO}_{35}^3}{(\text{Na} + \text{K})_{98}}$ La Bourbonl	[440]	11
Рейнский грабен и Шварцвальд	4,3	$\text{CO}_{2,1}\text{M}_{13,6} \frac{\text{Cl}_{85}}{(\text{Na} + \text{K})_{70}}$ Bad Kreuznach	[362, 375, 376, 405]	28
Чешский массив	2,9	$\text{CO}_{0,5}\text{M}_{2,2} \frac{\text{HCO}_{50}^3\text{Cl}_{45}}{(\text{Na} + \text{K})_{96}}$ Sadska	[410]	12

имеют минимальную бороносность даже в случае их тяготения к участкам третичного магматизма (табл. 81).

Таким образом, в пределах альпийских геосинклинальных областей максимальной бороносностью обладают углекислые воды внутренней (эвгеосинклинальной) и внешней (миогеосинклинальной) зон, находящихся в центральных частях этих областей и претерпевающих начальные стадии своего гидрогеологического развития.

В заключение отметим, что геологическая деятельность углекислых бороносных вод во внутренней и внешней зонах альпид приводит к формированию не только месторождений вулканогенно-осадочных боратов, но и бороносных озер. Некоторые из

них являются промышленными месторождениями бора.

Промышленные бороносные озера известны в западных штатах США, а также в Цайдамской впадине Китая. Характеристика их приведена Дж. Типл [436], И. Н. Лепешковым [183], Юань Цзян-ци [326], Т. Ф. Бойко [30], [32]. Поэтому здесь отметим лишь, что содержание бора в рапе оз. Сёрлз достигает 3,4 кг/т (карбонатный тип, по М. Г. Валяшко, минерализация 33,6 вес. %, рН 9,4). В рапе некоторых озер Цайдамской впадины (Махе, Децу-Махе, Тацетан и др.) количество бора достигает 580—1000 г/т (сульфатный тип по М. Г. Валяшко), минерализация > 26 вес. % (32, 326).

ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ И МИГРАЦИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

VII

В настоящее время благодаря развитию химико-аналитических методов в подземных водах обнаруживается большое число редких элементов: Li, Rb, Cs (I группа периодической системы), Be, Sr, Cd (II группа), Sc, Ga, In, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb (III группа), Ti, Ge, Zr (IV группа), Nb, Ta (V группа), Se, W (VI группа), Re (VII группа). С развитием аналитической химии список этих элементов будет пополняться. В связи с этим задача данной главы — подвести итог ранее сказанному о геохимии отдельных редких элементов в подземных водах и выявить общие черты геохимии разных групп элементов (по формам миграции) в этих водах.

До настоящего времени большая часть редких элементов (особенно элементов-гидролизатов) относится геохимиками к числу малоподвижных (или неподвижных) в зоне гипергенеза элементов. Проведенные нами исследования позволяют несколько по-иному подойти к оценке миграции редких элементов в водах зоны гипергенеза. Было бы неправильным говорить, что в результате наших исследований была установлена хорошая миграционная способность редких элементов в водах. Это не так. Вопрос о миграционной способности

редких элементов в водах гораздо сложнее. Его нельзя рассматривать в отрыве от гидрогеохимических условий. В определении таких условий, благоприятных для водной миграции отдельных редких элементов, мы и видели одну из основных задач наших исследований. Познание этих условий открывает возможность использования редких элементов при геохимических поисках. Оно необходимо для интерпретации этих поисков, так как позволяет не только объяснять распределение редких элементов в водных ореолах, но и прогнозировать особенности их поведения в водах разного химического состава. Это в свою очередь открывает возможность для целеустремленных поисков высоких концентраций редких элементов в подземных водах (для промышленного их использования). Другая сторона значимости решения вопроса о гидрогеохимических условиях миграции элементов — определение условий осаждения редких элементов, т. е. условий формирования вторичных ореолов в твердой фазе и концентрирования редких элементов в корках выветривания.

Многие особенности поведения редких элементов в подземных водах в сущности должны вытекать из химии этих элементов в водных рас-

творях. Но, как было показано в предыдущих разделах, комплекс природных условий (формы нахождения элементов в породах, концентрации тех или иных аддендов в водах, специфика природных сорбционных и ионообменных процессов и т. д.) накладывает существенный отпечаток на распределение редких элементов в подземных водах. Поэтому физико-химические свойства элементов определяют возможность протекания тех или иных процессов (переход в воду, концентрирование, осаждение и т. д.) только в вероятностном плане, ибо возможность протекания этих процессов и их интенсивность определяются уже внешними гидрогеохимическими условиями.

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Достоверное объяснение особенностей поведения редких элементов в подземных водах разного химического состава в настоящее время немыслимо без знания их форм нахождения в водах. Из ранее изложенного ясно, что определение форм нахождения элементов в подземных водах чрезвычайно сложная задача, с одной стороны, вследствие многокомпонентности этих вод, а с другой — вследствие неполноты наших знаний об их химическом составе. Поэтому в настоящее время этот вопрос можно решать только в вероятностном плане. В результате комплекса экспериментальных и расчетных исследований мы установили наиболее вероятные формы нахождения редких элементов в подземных водах (табл. 82).

Формы миграции редких элементов, показанные в табл. 82, не являются неизменными для всех условий. Они зависят как от гидрогеохи-

мических особенностей внешней среды, так и от свойств и содержаний отдельных элементов. Поскольку формы миграции зависят от химического состава подземных вод, то они изменяются вместе с изменением химического состава и так же, как этот состав, подвержены зональностям. В частности, можно утверждать, что значение комплексных соединений редких элементов с фтором и органическим веществом в аридной зоне снижается, так как в этой зоне фтор и органические вещества связываются кальцием и выводятся из вод в виде плохорастворимых соединений. Формы нахождения отдельных редких элементов, особенно элементов-комплексобразователей, также определяются свойствами и содержаниями самих этих элементов. Пример изучения состояний титана в подземных водах показал, что титано-органические вещества имеют решающее значение преимущественно при малых содержаниях титана.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫХ УСЛОВИЙ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НА МИГРАЦИЮ И КОНЦЕНТРАЦИЮ В НИХ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ДИАПАЗОНЫ ВОДНОЙ МИГРАЦИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Влияние кислотно-щелочных условий на водную миграцию редких элементов — один из наиболее важных, но недостаточно изученных вопросов гидрогеологии и геохимии. В качестве основного критерия для оценки подвижности в водах многих редких элементов в настоящее время часто используется рН гидролиза и осаждения гидроокисей элементов. Мы уже отмечали, что миграция многих редких элементов, особенно элементов-комплексобразователей, далеко

не ограничена, да и не может быть ограничена величиной рН гидролиза и осаждения элемента. Комплексообразование значительно увеличивает рН гидролиза элементов, что существенно расширяет диапазон их водной миграции. В зависимости от физико-химических параметров элементов и условий внешней среды разные редкие элементы должны иметь различный кислотно-щелочной диапазон водной миграции. Выделенные ранее группы элементов (катионогенные, комплексообразователи, анионогенные) существенно различаются по особенностям своей геохимии в разных гидрогеохимических средах.

Катионогенные элементы (Li, Rb, Cs) обладают минимальными значениями ионных потенциалов ($< 2,0$) и электроотрицательностей (< 140 ккал/г-атом). Основной формой нахождения этих элементов в подземных водах являются простые (гидратированные) катионы. Процесс гидролиза для природных концентраций лития, рубидия, цезия в условиях природных сред не имеет никакого значения. Исходя из этого возможно предположение, что геохимия этих элементов независима от кислотно-щелочных условий. Но это не так, поскольку в гетерогенной системе, каковой является система вода — порода, концентрации элементов зависят еще и от агрессивности этих вод. В связи с этим литий и рубидий имеют два максимума концентраций — в кислых и щелочных водах (рис. 64), т. е. в водах, наиболее агрессивных по отношению к силикатам — основным концентратам редких щелочей в литосфере. Цезий, несмотря на наличие соответствующего источника в породах, обычно не обнаруживается даже в резко щелочных водах. Причины этого не совсем ясны. Видимо, это следует

связывать с большей интенсивностью сорбционного извлечения цезия из щелочных вод. Основанием для такого утверждения служат следующие положения: а) цезий является элементом, наиболее сорбирующимся из редких щелочей, б) в щелочных средах широко развиваются глины монтмориллонитовой группы (обладающие максимальной сорбционной емкостью), в) интенсивность сорбции редких щелочных элементов возрастает при увеличении рН вод. Это предположение подтверждается снижением в щелочных водах относительных концентраций редких щелочей в ряду $Li > Rb > Cs$.

Элементы-комплексообразователи (Be, PЗЭ, Ti, Nb), обладающие средними значениями ионного потенциала (2—9) и электроотрицательности (140—260 ккал/г-атом). Эти элементы, будучи типичными элементами-гидролизатами, при отсутствии достаточных концентраций аддендов в подземных водах обычно образуют гидроокисные соединения, склонные к образованию полимерных форм. При увеличении концентраций аддендов в водах происходит вытеснение ионов OH^- из координационной сферы элементов ионами аддендов и разрушение полимерных форм. Таким образом, комплексные соединения рассматриваемых элементов представляют собой системы $Me^{n+} - OH^- - A^{m-}$. Высокие концентрации этих элементов в водах могут быть обусловлены комплексообразованием с F^- , CO_3^{2-} и органическим веществом*. В связи

* Некоторое значение в процессе накопления этих элементов в водах с рН выше рН их осаждения, видимо, имеют явления пересыщения при метастабильных состояниях. Это может быть следствием отсутствия условий для ядрообразования при недостижении критических пересыщений [444].

Вероятные формы миграции редких элементов в подземных водах и гидрогеохимические условия, благоприятные для водной миграции этих элементов

Группы элементов	Элементы	Физико-химические параметры		Формы миграции элементов		Гидрогеохимические условия	
		Ионный потенциал	Электроотрицательность, ккал/г-атом	В кислых водах	В щелочных водах	Кислотно-щелочные условия	Особенности химического состава
Катионогенные	Li	1,47	125	$\text{Li}^+(\text{LiSO}_4)$	Li^+	Кислые > щелочные > нейтральные	Кислые воды сульфатные
	Rb	1,02	97	Rb^+	Rb^+	Кислые = щелочные > нейтральные	Щелочные воды натриевые
	Cs	0,61	89	Cs^+	Cs^+	Кислые > нейтральные > щелочные	
образователи	Be	5,88	210	Be^{2+} ; BeF_n^{2-n}	$\text{Be}(\text{OH})_n^{2-n}$; BeF_n^{2-n} $[\text{Be}(\text{OH}, \text{F})_n]^{2-n}$; $[\text{Be}(\text{HCO}_3)_n]^{2-n}$	Кислые > нейтральные > щелочные	Кислые сульфатные воды Околонейтральные воды, обогащенные F^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+
	TR	2,88—4,54	147—190	TR^{3+} ; $[\text{TRF}_n]^{3-n}$; $\text{TR}(\text{OH})_n^{3-n}$; $\text{TR}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$	$[\text{TR}(\text{CO}_3\text{F})_n]^{q-}$; $[\text{TR}(\text{CO}_3)_n]^{m-}$ TRPO_4^*	Щелочные = кислые > нейтральные	Щелочные воды, обогащенные F^- и CO_3^{2-} ионами Кислые сульфатные воды

Элементы-комплексы	Элементы	Ионный потенциал	Электроотрицательность, ккал/г-атом	Формы миграции элементов		Гидрогеохимические условия	
				В кислых водах	В щелочных водах	Кислотно-щелочные условия	Особенности химического состава
Элементы-комплексы	Ti	6,25	260	Ti^{4+} ; TiO_2^{2+} ; TiF_n^{4-n}	$\text{Ti}(\text{OH})_n^{4-n}$ *; TiF_n^{4-n} ; $\text{Ti}(\text{CO}_3)_n^{4-2n}$; $[\text{Ti}(\text{OH}, \text{F})_n]^{4-n}$; Ti, связанный с органическим веществом	Кислые > щелочные > нейтральные	Кислые сульфатные воды Щелочные воды, обогащенные F^- , CO_3^{2-} , органическим веществом
	Nb	7,57	240		NbF_n^{5-n} *; $[\text{Nb}(\text{F}, \text{CO}_3)_n]^{m-}$; $[\text{Nb}(\text{CO}_3)_n]^{5-2n}$; $\text{Nb}(\text{OH})_n^{5-n}$; ниобаты; Nb, связанный с органическим веществом	Щелочные > нейтральные > кислые	Щелочные и околонейтральные воды, обогащенные F^- , CO_3^{2-} , органическим веществом
Анионогенные	W	9,23	245	H_2WO_4 ; HWO_4^- и их полимеры	WO_4^{2-}	Щелочные > нейтральные > кислые	Щелочные натриевые воды
	Ge	9,09	265	H_2GeO_3 , GeF_n^{4-n}	H_2GeO_3 ; HGeO_3^- ; $\text{Ge}(\text{OH})_n]^{4-n}$ соединения германия с органическим веществом	Щелочные > нейтральные > кислые	Слабо щелочные и околонейтральные натриевые воды
	F	0,75	605	HF ; AlF_n^{3-n} ; FeF_n^{3-n} ; SiF_n^{3-n} ; BF_n^{3-n}	F^-	Щелочные > кислые > нейтральные	Щелочные натриевые воды

* Здесь в составе комплексных соединений предполагаются не только Ti^{4+} и Nb^{5+} , но и TiO^{2+} , NbO^{3+} .

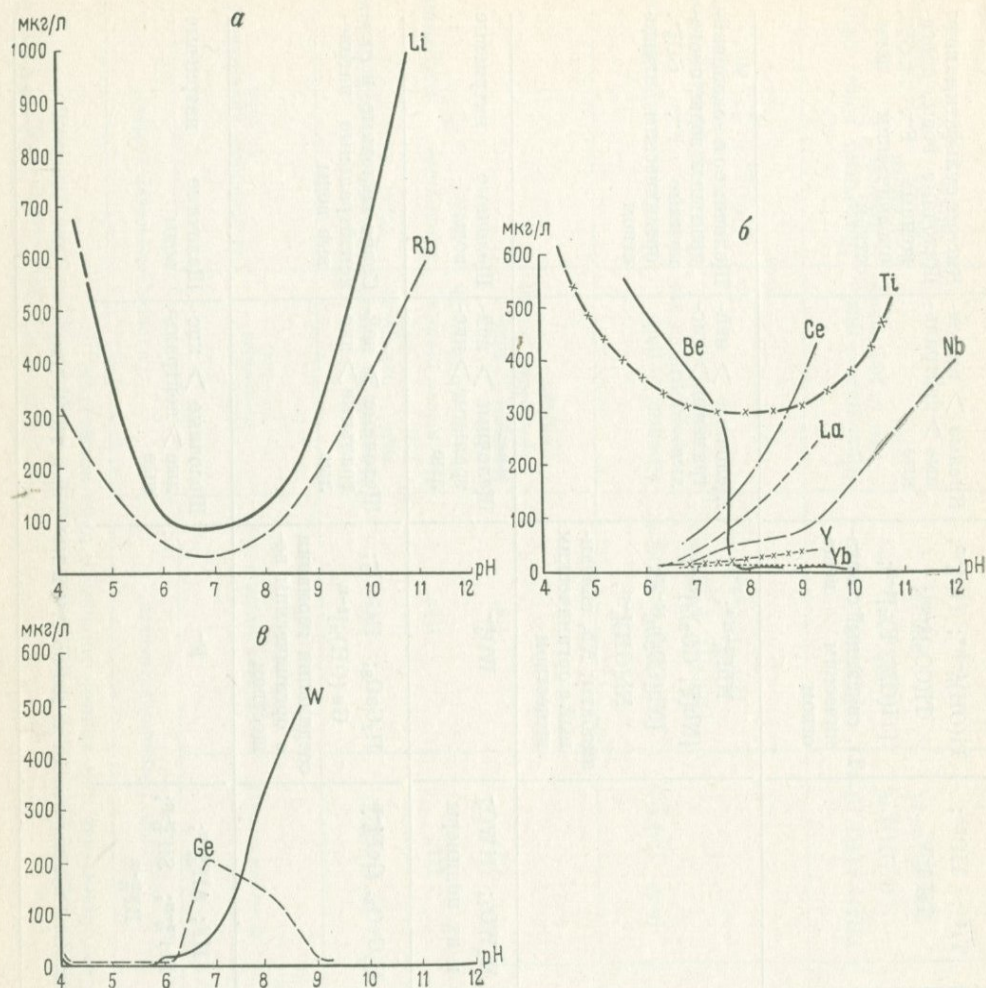


Рис. 64.

Максимальные содержания редких элементов в подземных (преимущественно грунтовых) водах с разными рН

а — катионогенные элементы; *б* — элементы-комплексобразователи; *в* — анионогенные элементы.

с этим многие особенности гидрогеохимии редких элементов-комплексобразователей обусловлены устойчивостью их комплексных соединений. По особенностям гидрогеохимии среди редких элементов-комплексобразователей мы выделяем три подгруппы.

Первая подгруппа включает элементы, дающие максимум концентраций в кислых средах. Типичный представитель — бериллий (см. рис. 64). При $\text{pH} < 6-7$ (pH гидролиза и осаднения природных концентраций) основной формой нахождения бериллия в водах (даже при высоких

содержаниях фтора — до 40 мг/л) является простой катион Be^{2+} , а также комплексные соединения положительного заряда (это подтверждено нами экспериментально методом ионного обмена). Поэтому среди подземных вод наиболее значительные концентрации бериллия (до 500 мкг/л и более) имеют кислые сульфатные воды бериллийсодержащих сульфидных месторождений (данные Г. А. Вострокнута). При $\text{pH} > 6-7$ среди форм нахождения бериллия должны преобладать комплексные соединения с фтором и, видимо, с карбонатными (включая HCO_3^-) ионами, а также гидроокисные соединения. Поскольку бериллий — элемент второй группы периодической системы, устойчивость его комплексных соединений невелика (pK_{BeF^+} всего 5—6). В щелочных средах они гидролизуются с образованием труднорастворимой гидроокиси. В связи с этим в щелочных ($\text{pH} > 8-9$) водах бериллий обнаруживается в минимальных концентрациях.

Вторая подгруппа элементов-комплексообразователей включает элементы, дающие максимумы концентраций в кислых и щелочных водах (см. рис. 64). Среди изучавшихся нами к таким элементам принадлежат РЗЭ и Ti, а среди неизучавшихся к ним, видимо, следует отнести Sc, Ga, Zr, Th. pH гидролиза природных концентраций этих элементов колеблется от ~ 2 (Ti^{4+}) до 8—8,5 (La^{3+}), поэтому концентрирование их в простых и комплексных формах в кислых водах очевидно и достаточно известно. Гораздо менее известным является существование чрезвычайно высоких концентраций РЗЭ и титана в щелочных водах. Между тем таких фактов уже достаточно. Они были

приведены в соответствующих разделах главы IV, посвященной элементам-комплексообразователям. Напомним также, что для большинства РЗЭ амфотерность нехарактерна, а образование титанатов в природных условиях зоны гипергенеза маловероятно. Поэтому существование высоких концентраций титана и РЗЭ в щелочных фторидных и карбонатных водах может быть связано только с образованием достаточно устойчивых комплексных соединений титана и РЗЭ с аддендами этих вод и прежде всего с фтором и карбонат-ионами.

Третья подгруппа элементов-комплексообразователей включает элементы, обладающие максимальными концентрациями в щелочных водах. Типичный представитель этой подгруппы — ниобий. pH гидролиза и осаждения природных концентраций ниобия около 3—4, поэтому преобладающей формой существования его в подземных водах являются простые и комплексные анионы. Константы нестойкости комплексных соединений ниобия с природными аддендами практически неизвестны, но целый ряд косвенных данных: положение в периодической системе, значение электроотрицательности, эксперименты по выщелачиванию ниобийсодержащих минералов искусственными растворами, содержащими различные адденды (см. главу IV), свидетельствует о значительной устойчивости комплексных соединений ниобия. Поскольку наиболее высокие концентрации аддендов, необходимые для комплексообразования ниобия (F^- , CO_3^{2-}), органические вещества гумусового характера), отмечаются в щелочных водах, и их содержания увеличиваются с ростом щелочности вод, то с ростом щелочности возрастают и содержа-

ния ниобия в водах (см. рис. 64). Щелочные воды обогащены аддендами, с которыми комплексируются рассматриваемые элементы, и поэтому являются агрессивными по отношению к минералам, содержащим эти элементы. Комплексообразование в щелочных водах охраняет рассматриваемые элементы от гидролиза и многих других процессов их осаждения (вторичное минералообразование, сорбционные процессы, изоморфизм и пр.). При объяснении причин накопления ниобия и других элементов рассматриваемой подгруппы, видимо, необходимо также иметь в виду и образование в щелочных водах анионов типа ниобатов [12]. Снижение концентраций элементов рассматриваемой подгруппы в кислых водах при отсутствии достаточных концентраций аддендов связано с разными причинами. До рН 3—4 при отсутствии аддендов происходит их гидролиз с образованием труднорастворимых соединений, при рН > 3—4 осажденные элементы происходят вследствие их осаждения гидроокислами железа.

Аниогенные элементы (В, W, Ge) имеют максимальные значения ионного потенциала (> 9) и электроотрицательностей (> 260 ккал/г-атом). Преобладающими формами нахождения этих элементов в природных диапазонах рН подземных вод являются их кислоты, а также анионы — производные этих кислот. Кислоты названных элементов обладают различной растворимостью — максимальная у борных кислот, минимальная у вольфрамовых. Поэтому бор является прекрасным водным мигрантом и способен концентрироваться в значительном диапазоне гидрогеохимических условий. Диссоциация борных

кислот по существу не влияет на его миграционную способность, поэтому рН вод не оказывает существенного значения на концентрацию и миграцию бора в подземных водах. Высокие концентрации бора ($n \times 100$ мг/л) могут обнаруживаться при любых рН подземных вод.

Совсем иные свойства в подземных водах у вольфрама и германия. Надо сказать, что объединение в одну группу вольфрама и германия несколько условно, так как они существенно различаются по своим физико-химическим особенностям. Если вольфрам в значительном диапазоне рН природных вод — типичный аниоген, то германий проявляет аниогенные свойства только в определенном интервале рН (рН > 3 — околонейтральные среды). Но этот интервал в значительной степени совпадает с интервалом рН природных вод. В щелочных средах германий гидролизует с образованием плохо растворимой $\text{Ge}(\text{OH})_4$. Как известно, степень диссоциации вольфрамовой и германиевой кислот возрастает с увеличением щелочности вод. Натриевые соли анионов вольфрамовых и германиевых кислот обладают чрезвычайно высокой растворимостью (растворимость при 20° С $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 724 г/л, Na_2GeO_3 250 г/л). Поэтому с ростом рН вод происходит возрастание содержаний вольфрама и германия. Но совместный рост их содержаний в водах происходит только до рН ~ 8. В дальнейшем пути этих элементов расходятся. Накопление вольфрама в водах с ростом их щелочности происходит по существу беспределно, поэтому в щелочных (минерализованных) водах содержания вольфрама могут достигать десятков миллиграммов на литр. Концентрации германия при рН более 8—8,5 резко па-

дают. Наши специальные исследования по изучению распространения германия в водах резко щелочных (рН 9—10) озер Средней Азии на полях развития гранитоидов показали, что в этих водах германий, в отличие от вольфрама, содержится только в микрограммовых количествах. Содержания вольфрама и германия в кислых водах всегда невелики ($n - n \cdot 10$). Помимо малой растворимости кислот (особенно вольфрамовой), снижение концентраций вольфрама и германия в кислых водах связано с интенсификацией осаждения их в этих средах гидроокислами железа [277, 203].

Приведенные здесь данные свидетельствуют о том, что существуют два типа гидрогеохимических сред, в которых происходит увеличение содержания редких элементов — кислые и щелочные. Распределение сред в зависимости от их благоприятности для накопления отдельных редких элементов в водах можно видеть в табл. 82. Из табл. 82 видно, что интенсивность проявления пиков концентрации элементов в разных областях рН в общем случае зависит от степени катионогенности или анионогенности элементов. С увеличением анионогенности элементов (по мере роста их электроотрицательностей и увеличения номера группы периодической системы) максимум их концентрации в водах все более сдвигается в щелочную сторону.

Таким образом, щелочные среды — это второй полюс природных сред, для которого характерно увеличение подвижности многих редких элементов в водах зоны гипергенеза. Из изложенного также можно сделать вывод о значительном диапазоне водной миграции редких элементов и, в частности, о том, что нет немигрирующих в водах элементов,

а есть среды, неблагоприятные для их водной миграции. Приведенные нами данные о типичных редких элементах свидетельствуют о том, что для любого редкого элемента существуют (и их можно обнаружить) определенные диапазоны гидрогеохимических условий, в которых происходит усиление его водной миграции (см. рис. 64).

В свою очередь среди редких элементов есть элементы с широкими диапазонами водной миграции (В, Вг и др.). Их диапазоны миграции совпадают с наиболее распространенными гидрогеохимическими условиями, поэтому такие элементы обычно относят к элементам с высокой миграционной способностью. Но значительная часть редких элементов имеет относительно ограниченные кислотно-щелочные диапазоны водной миграции, не совпадающие с наиболее распространенными гидрогеохимическими условиями. Такие элементы обычно относят к плохому мигрирующим, хотя в своих диапазонах эти элементы могут быть хорошими мигрантами. Типичный пример таких элементов церий. Диапазон его миграции резко сдвинут в щелочную сторону, поэтому в обычных гидрогеохимических условиях это элемент с ничтожной миграционной способностью.

Таким образом, каждый элемент имеет свой диапазон природных гидрогеохимических сред (условий), в которых происходит усиление его миграционной способности и концентрирование в водах. В этих гидрогеохимических диапазонах можно обнаружить чрезвычайно высокие содержания редких элементов, так как здесь воды недонасыщены этими элементами.

Различное влияние кислотно-щелочных условий подземных вод на

миграцию в них редких элементов приводит к тому, что в этих водах происходит разделение гипогенных ассоциаций элементов. Разделение особенно характерно для элементов, дающих максимумы концентраций в разных гидрогеохимических средах. Типичным примером такого разделения гипогенного парагенеза является пара Ве—Nb. В кислых водах бериллий прекрасно мигрирует, а ниобий малоподвижен, в щелочных водах обратная картина — ниобий прекрасно мигрирует, а бериллий неподвижен. Поэтому в подземных водах и корах выветривания эти элементы должны являться антагонистами.

Но и внутри отдельных сред может происходить относительное разделение по степени подвижности элементов, близких между собой. Например, в щелочных водах Ловозерского массива элементы-комплексобразователи Ti, Nb, Ta, PЗЭ_{Ce}, PЗЭ_Y разделяются по степени подвижности. Об этом можно судить по результатам изучения отношений $\frac{Ti}{Nb}$, $\frac{Nb}{Ta}$,

$$\frac{\sum Ce}{\sum Y}$$

в породах и водах.

Обычные значения отношения $\frac{Ti}{Nb}$ в породах колеблются в пределах 5—15 [69]. В околонейтральных водах это отношение близко к названным цифрам, но в щелочных водах оно уменьшается (до <10), т. е. в этих водах ниобий более подвижен, чем титан. Отношение $\frac{Nb}{Ta}$ в породах Ловозерского массива обычно 10—20, в резкощелочных водах оно более 20, что свидетельствует о лучшей, по сравнению с танталом, миграционной способности ниобия в этих водах. Среднее отношение $\frac{\sum Ce}{\sum Y}$ в от-

дельных комплексах пород Ловозерского массива обычно <20 [69]. В щелочных водах это отношение может достигать нескольких десятков, что свидетельствует о большей подвижности редкоземельных элементов цериевой группы.

Рассмотренное разделение элементов-комплексобразователей по степени подвижности в щелочных водах связано с их различной способностью к комплексообразованию. В паре Nb—Ta ниобий обладает ббльшим (240 ккал/г-атом) значением электроотрицательности, чем тантал (215 ккал/г-атом), и, следовательно, его комплексные соединения должны быть более устойчивы. Аналогичное положение в паре редкоземельных элементов Ce⁴⁺ — Y³⁺, где электроотрицательности соответственно составляют 210 и 160 ккал/г-атом. О максимальной (среди PЗЭ) устойчивости комплексных соединений Ce⁴⁺ мы уже говорили ранее (см. главу IV). И, наконец, в паре Nb—Ti ниобий, будучи элементом V группы периодической системы, также ббльший комплексобразователь, чем Ti⁴⁺.

О СВЯЗИ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ИХ ПОЛОЖЕНИЕМ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

В результате исследований установлена связь между гидрогеохимическими особенностями элементов и их положением в периодической системе Д. И. Менделеева и показано, что периодическая система является основой для понимания и прогноза гидрогеохимических особенностей редких элементов. Идея здесь в том, что вместе с закономерным измене-

Периоды	Подгруппы																	
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa			Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb
1																		
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

1
 2
 3
 4

Рис. 65.

Связь форм нахождения элементов в водах с их положением в периодической системе (для вод с минерализацией менее 35 г/л)

1 — элементы, среди форм которых преобладают простые катионы; 2 — элементы-комплексообразователи, образующие устойчивые комплексные соединения с фтором; 3 — элементы, среди форм которых преобладают простые анионы; 4 — элементы-комплексообразователи, образующие устойчивые комплексные соединения с хлором.

нием физико-химических свойств элементов в периодической системе соответственно должны изменяться и их гидрогеохимические особенности. В этом отношении сопоставление гидрогеохимических особенностей редких элементов с их положением в периодической системе дало чрезвычайно большое число различных по своей значимости закономерностей. Из них обратим внимание на следующие.

1. Существует закономерное изменение природных форм миграции редких элементов в зависимости от их положения в периодической системе. В этой системе элементы, различающиеся по формам миграции, сосредоточены в отдельные группировки (рис. 65). Катионогенные элементы сосредоточены преимущественно в I и II группах периоди-

ческой системы, анионогенные — главным образом в VI, VII и VIII группах, элементы-комплексообразователи — в средних группах. В свою очередь элементы-комплексообразователи по своим природным формам делятся на две подгруппы — первую, образующую устойчивые комплексные соединения с F^- , CO_3^{2-} (HCO_3^-), и вторую, образующую устойчивые комплексные соединения с Cl^- , SO_3^{2-} (HCO_3^-). В соединениях первой подгруппы преобладают ионные связи, во второй — ковалентные. Изучавшиеся нами редкие элементы являются частью обширной группы элементов, комплексирующихся с F^- , CO_3^{2-} (HCO_3^-) и образующих соединения с преобладанием ионных связей. Поэтому возможно использование метода аналогий для прогноза гидрогеохимических особенно-

стей не изученных еще элементов.

2. Устойчивость природных комплексных соединений редких элементов определяется их положением в периодической системе. Существует целый ряд физико-химических исследований, в которых рассмотрена связь устойчивости комплексных соединений элементов с их положением в периодической системе. Это — работы А. А. Гринберга [100] и К. Б. Яцимирского [336]. Очевидно, некоторые из положений этих авторов могут быть перенесены и на природные комплексные соединения. В частности, значения электроотрицательностей элементов, образующих соединения с преобладанием ионных связей, уменьшаются при переходе от первых периодов к последним, т. е. внутри отдельных групп сверху вниз. Отсюда следует, что устойчивость комплексных соединений этих элементов соответственно возрастает снизу вверх — комплексные соединения элементов верхних периодов обладают максимальной устойчивостью. Следовательно, при прочих равных условиях среди элементов-комплексобразователей элементы верхних периодов должны обладать большей миграционной способностью. Это, видимо, так, ибо в III группе бор гораздо лучший мигрант, чем близкие к нему Al и Sc, в IV группе Ti и Ge являются лучшими мигрантами, чем Zr и Sn, в V группе Nb лучший мигрант, чем Ta и т. д.

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 обрат-

ном 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 галогенных соединений обратный нашему $J > Br > Cl > F$. Поэтому установление общих законов устойчивости комплексных соединений элементов с ковалентными связями требует специальных исследований.

3. Существует связь между интенсивностью водной миграции редких элементов и их положением в периодической системе. На рис. 66 показаны относительные концентрации редких элементов в разных типах природных вод, выраженные через коэффициенты концентрации. Из рисунка видно, что степень концентрирования редких элементов в водах тесно связана с их формами нахождения в этих водах. Максимальной способностью концентрироваться в природных водах обладают катионогенные (Li, Rb, Cs) и некоторые анионогенные (B) элементы. Коэффициенты концентрации этих элементов в некоторых типах природных вод (углекислые воды, воды озер аридной зоны) могут превышать единицу, т. е. процентные содержания названных элементов в этих водах больше кларка литосферы и, следовательно, по А. Е. Ферсману [287], эти воды являются уже месторождениями названных редких элементов. Концентрации элементов-комплексобразователей (Nb, PЗЭ, Ti, Be и др.) во всех типах природных вод всегда много

ниже их кларка литосферы. Это наименее подвижные в природных водах элементы. Они являются типичными рассеивающимися в подземных водах элементами, не способными к концентрированию в подземных водах до концентраций, существующих в породах. Следовательно, элементы-комплексобразователи, несмотря на комплексобразование, видимо, менее перспективны в отношении обнаружения их промышленных концентраций в подземных водах. Отсюда вывод: если катионогенные и анионогенные элементы могут использоваться при гидрогеохимических поисках и, судя по концентрациям, видимо, скоро найдут себе использование в промышленных водах, то перспективы использования редких элементов-комплексобразователей, как изучавшихся, так и неизученных, ограничены преимущественно гидрогеохимическими поисками.

Сопоставляя данные о подвижности в водах редких элементов с физико-химическими особенностями элементов и их положением в периодической системе, мы должны сделать следующие выводы: 1) максимальная интенсивность водной миграции свойственна редким элементам с крайними значениями электроотрицательности и ионного потенциала (катионогенные и анионогенные элементы); 2) минимальную интенсивность водной миграции имеют элементы со средними значениями ионного потенциала и электроотрицательности (элементы-комплексобразователи).

Из изложенного следует, что зная физико-химические параметры элементов, гидрогеохимические особенности которых уже известны, возможно предвидеть формы миграции и, следовательно, гидрогеохимические особенности (например, диапазоны

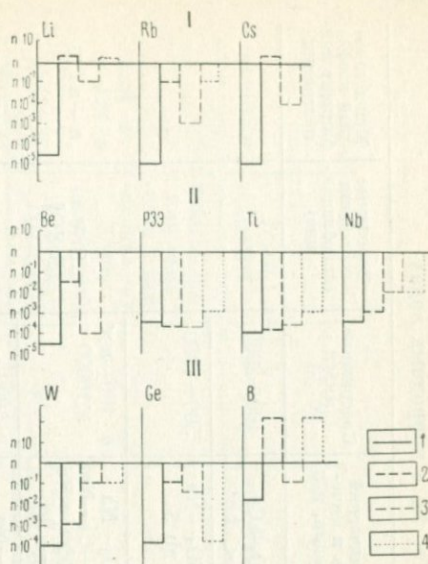


Рис. 66.

Максимальные коэффициенты концентрации редких элементов в различных типах подземных и поверхностных вод.

I — катионогенные элементы; II — элементы-комплексобразователи; III — анионогенные элементы.

1 — грунтовые воды; 2 — углекислые воды районов четвертичного магматизма; 3 — азотные термальные воды кристаллических пород; 4 — воды озер аридной зоны. (Оконтуренные площади — степень дефицита или превышения концентраций элементов по отношению к кларку).

водной миграции) неизученных еще элементов со сходными физико-химическими параметрами. В частности, можно говорить, что такие элементы, как Sc (ЭО 200), Zr (ЭО 200), Th (ЭО 170), Ta (ЭО 215), являются элементами-комплексобразователями, образующими устойчивые комплексные соединения с F^- , CO_3^{2-} . При этом Sc, Th, Zr должны иметь максимумы водной миграции в кислых и щелочных водах, а их аналитические методики должны иметь чувствительности порядка 0, n мкг/л. Тантал должен мигрировать в водах хуже ниобия и иметь максимум миграции в щелочных водах. Его содержания в этих водах должны

Распространение и состояния Sr, Ga, Zr, Th, Ta, Re в природных водах

Группы элементов	Элементы	Электроотрицательность, ккал/г-атом	ПР малорастворимого соединения	Методика определения	Тип вод	Химический состав и минерализация, г/л	Содержание, мкг/л	Вероятные состояния (преобладающие)	Максимальный коэффициент концентрации
Катионные	Sr	Sr ²⁺ 125	SrCO ₃ 1,1 · 10 ⁻¹⁰	Пламенная фотометрия	Грунтовые* воды зоны выщелачивания	HCO ₃ -Ca M < 1	100—2000	Sr ²⁺ SrSO ₄ ⁰	n — n · 10
					Грунтовые* воды зоны континентального засоления	Cl-SO ₄ -Na M до 5	500—7000		
					Углекислые пластово-трещинные и трещино-жилые воды горноскладчатых областей	HCO ₃ -Na HCO ₃ -Cl-Na Cl-HCO ₃ -Na M до 30	n · 100 — n × × 40000		
					Пластово-трещинные воды артезианских бассейнов*	Cl-Na M до 300	5000— 200000		
						Cl-Ca-Na M до 600	1000000— 8000000		
Воды озер* аридной зоны	Cl-SO ₄ -Na M до 320	10000— 300000							
Катионные	Ga	Ga ³⁺ 235	Ga(OH) ₃ 7,1 · 10 ⁻³⁶	Спектральный анализ сухих остатков вод	Грунтовые воды пегматитовых месторождений	HCO ₃ -Ca M < 1	0, n — 10	Ga ³⁺ Ga(OH) ₃ ⁿ⁻ⁿ GaF ₃ ⁿ⁻ⁿ	n · 10 ⁻² — n · 10 ⁻³
					Грунтовые воды сульфидных месторождений	SO ₄ -Ca M до 5	n — n · 10		
					Термальные** воды Японии	SO ₄ -Na Cl-Na	n — n · 10		
Катионные	Zr	Zr ⁴⁺ 200	Zr(OH) ₄ 6,3 · 10 ⁻⁴⁹	Спектральный	Грунтовые воды пегматитовых месторождений	HCO ₃ -Ca M < 1	0, n — 10	Zr(OH) ₄ ⁿ⁻ⁿ ZrF ₄ ⁿ⁻ⁿ Zr(CO ₃) ₂ ⁿ⁻²ⁿ	
					Грунтовые воды сульфидных месторождений	SO ₄ -Ca M < 5	n — n · 100		
					Углекислые пластово-трещинные и трещино-жилые воды горноскладчатых областей	HCO ₃ -Na HCO ₃ -Cl-Na Cl-HCO ₃ -Na M < 10	n — n · 10		
					Термальные** воды Японии	SO ₄ -Na Cl-Na	n — n · 10		
Комплексобразователи				анализ сухих остатков вод	Резкощелочные рудничные воды массивов аргайтовых нефелиновых сиенитов	F-Si-Na до 50—60	n · 100	Zr(PO ₄) ₂ ⁴⁻³ⁿ соединения Zr с органическим веществом	n · 10 ⁻³
					Грунтовые воды сульфидных месторождений	SO ₄ -Ca M < 5	n — n · 100		
					Углекислые пластово-трещинные и трещино-жилые воды горноскладчатых областей	HCO ₃ -Na HCO ₃ -Cl-Na Cl-HCO ₃ -Na M < 10	n — n · 10		
					Термальные** воды Японии	SO ₄ -Na Cl-Na	n — n · 10		
Катионные	Th	Th ⁴⁺ 170	Th(OH) ₄ 7,2 · 10 ⁻⁴²	Фотометрия с арсеназо III	Грунтовые воды месторождений РЗЭ	HCO ₃ -Ca SO ₄ -Ca M до 5	0, n — n	Th(OH) ₄ ⁿ⁻ⁿ ThF ₄ ⁿ⁻ⁿ Th(CO ₃) ₂ ⁿ⁻²ⁿ Th(SO ₄) ₂ ⁿ⁻²ⁿ	n · 10 ⁻² — n · 10 ⁻³
					Воды содовых озер аридной зоны	Cl-CO ₃ -Na M до 100	n · 10 — n × × 100		
Катионные	Ta	Ta ⁵⁺ 210	Ta(OH) ₅ < n · 10 ⁻⁴⁰	Соосаждение с последующим колориметрированием	Резкощелочные рудничные воды аргайтовых нефелиновых сиенитов	F-Si-Na M до 50—60	n	Ta(OH) ₅ ⁿ⁻ⁿ TaF ₅ ⁿ⁻ⁿ Ta(CO ₃) ₂ ⁿ⁻²ⁿ TaO ₃ ⁿ⁻ⁿ Ta, связанный с органическим веществом	n · 10 ⁻³ — n · 10 ⁻⁴
Анионные	Re	Re ⁷⁺ 260		Колориметрия с роданидом	Грунтовые*** и рудничные воды месторождений молибдена Термальные*** воды магматических пород	HCO ₃ -SO ₄ -Ca SO ₄ -Ca Cl-HCO ₃ -Na	0, n — n до 29	HReO ₄ ⁰ ReO ₄ ⁰	n — n · 10

*) По данным М. С. Галицына.
 **) По данным Я. Узумаса [441].
 ***) По данным И. А. Клименко.

быть $0, n - n$ мкг/л и, следовательно, чувствительность аналитического определения — $0, 0n - 0, n$ мкг/л. Аналитические методики определения всех названных элементов должны иметь операции по разрушению их комплексных соединений.

В табл. 83 приведены данные о распространении и состояниях в подземных водах ряда редких элементов, не вошедших в данную работу и изученных в рекогносцировочном плане. Как следует из табл. 83, основные закономерности миграции и концентрирования редких элементов, установленные на основании результатов изучения типичных элементов, имеют общий характер.

ГОРИЗОНТАЛЬНАЯ И ВЕРТИКАЛЬНАЯ ЗОНАЛЬНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Фундаментальным достижением советской гидрогеологии является создание учения о гидрогеохимической (как вертикальной, так и горизонтальной) зональности. Гидрогеохимическая зональность носит всеобщий характер, ей подвержены не только макрокомпонентный химический состав подземных вод, но и его микрокомпонентный состав и в том числе редкие элементы. В предыдущих разделах было показано, что формы нахождения редких элементов в подземных водах и их миграционная способность в них определяются химическим составом подземных вод. Поскольку общий химический состав подземных вод подвержен зональности, то, очевидно, распределение, миграция и способность редких элементов к концентрированию в подземных водах также должны быть зональны.

В свое время Г. Н. Каменским [140] среди грунтовых вод были выделены две горизонтальные зоны — зона грунтовых вод выщелачивания и зона грунтовых вод континентального засоления. При переходе от зоны выщелачивания к зоне континентального засоления происходит изменение химического состава грунтовых вод от $\text{HCO}_3 - \text{Ca}$ до $\text{Cl} - \text{Na}$ и увеличение минерализации от десятков миллиграммов до граммов на литр. Распределение и концентрации редких элементов в грунтовых водах тесно связаны с горизонтальной зональностью этих вод и не могут быть поняты вне этой зональности. При изменении химического состава грунтовых вод и их минерализации по мере перехода от зоны грунтовых вод выщелачивания к зоне засоления изменяются абсолютные и относительные концентрации редких элементов. Эти изменения различны для разных групп элементов (по формам миграции в водах).

Катионогенные (редкие щелочные) элементы (Li, Rb, Cs) образуют хорошо растворимые соединения с анионами подземных вод, поэтому в общем случае абсолютные содержания этих элементов в грунтовых водах зоны континентального засоления выше, чем в зоне выщелачивания (см. табл. 47). Но если рассматривать относительные концентрации этих элементов в водах (% к минерализации), то наблюдается обратная картина — концентрации закономерно уменьшаются с ростом минерализации грунтовых вод (см. рис. 37). В связи с этим минимальные относительные концентрации редких щелочных элементов характерны для грунтовых вод сухостепных и пустынных ландшафтов. Как мы отмечали в главе V, значитель-

ная роль в уменьшении концентраций редких щелочных элементов в водах зоны континентального засоления принадлежит сорбционным процессам. Интенсивность падения относительных концентраций редких щелочных элементов в грунтовых водах зоны континентального засоления происходит в ряду, соответствующем их способности к сорбции глинами: $Cs > Rb > Li$ (см. рис. 37).

Концентрации элементов-комплексобразователей в кальциевых водах зоны континентального засоления также уменьшаются. В этих водах адденды, необходимые для комплексообразования (F^- , CO_3^{2-} органические вещества гумусового типа), связаны кальцием. Последнее обуславливает малую агрессивность грунтовых вод по отношению к минералам, содержащим элементы-комплексобразователи, а также приводит к гидролитическому и сорбционному осаждению этих элементов в зоне гипергенеза.

Абсолютные содержания некоторых аниогенных элементов (В, W, F) в зоне континентального засоления обычно возрастают с увеличением минерализации грунтовых (особенно щелочных) вод, но их относительные концентрации (% к минерализации) всегда уменьшаются. Это связано с осаждением кальциевых солей этих элементов (преимущественно В и F), с их сорбционным осаждением (В, W, F) с кальциевыми солями (эффект Панета—Фаянса) и т. д.

Таким образом, уменьшение относительных концентраций редких элементов в грунтовых водах зоны континентального засоления с ростом их минерализации — это общее правило. Соответственно в этих водах происходит и снижение коэффициентов водной миграции.

Одновременно в грунтовых водах происходит увеличение отношений между близкими в геохимическом отношении элементами (K/Rb, K/Cs, Cl/B, Mo/W). Эти отношения, обычно высокие в грунтовых водах вследствие сорбционных процессов, в водах зоны континентального засоления еще более возрастают, значительно превосходя аналогичные отношения в водовмещающих породах.

Мы перечислили частные (действующие для отдельных редких элементов) причины падения относительных концентраций редких элементов в более минерализованных водах зоны континентального засоления. Но есть и более общая причина — постоянно меньший выход редких элементов из пород сравнительно с макроэлементами (с большими кларками) при формировании химического состава подземных вод, что в интегральном выражении приводит к отставанию роста концентраций редких элементов от роста минерализации вод. На фоне этого общего явления проявляются различные (например, сорбционные) процессы, которые или усиливают или смягчают общую закономерность. В частности, благодаря специфике сорбционных процессов в зоне гипергенеза, падение относительных концентраций катиогенных элементов (Li, Rb) происходит более интенсивно, чем падение аниогенных (В, F) с близкими кларками.

Пока имеется немного данных о вертикальной зональности распределения редких элементов в подземных водах горноскладчатых областей. Но уже можно говорить, что в водах более глубоких зон этих областей (пластово-трещинных и трещинно-жильных) вне сферы действия сорбционных процессов зоны гипергенеза миграционная способность

подавляющего числа редких элементов возрастает. Это положение иллюстрируется данными, представленными на рис. 66, где показаны коэффициенты концентрации редких элементов в различных типах природных вод. На рисунке видно возрастание коэффициентов концентрации всех изучавшихся нами элементов по мере перехода от грунтовых вод ($n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-5}$) к пластово-трещинным и трещинно-жильным углекислым и азотным термальным щелочным водам ($n \cdot 10^{-2} - n$).

Одновременно в водах глубоких зон горноскладчатых областей наблюдается значительное снижение отношений между близкими элементами (Na/K, K/Rb, K/Cs, Cl/B, Mo/W). В отличие от грунтовых вод, где вследствие более интенсивных сорбционных процессов названные отношения обычно велики, в водах глубоких зон эти отношения снижаются и могут быть близкими к аналогичным отношениям в водовмещающих породах. Исключением являются воды, формирующиеся в галогенных породах. В них даже при значительных содержаниях редких элементов указанные отношения обычно остаются высокими.

Таким образом, для подземных вод характерны два типа соотношений между редкими элементами и макроэлементами. Обычный и преобладающий тип, характерный для грунтовых вод и вод многих напорных систем, отличается отставанием степени накопления редких элементов от степени накопления макроэлементов. В интегральном выражении это находит себе отражение в уменьшении относительных концентраций редких элементов с ростом минерализации вод (см. рис. 37). Другой тип соотношений характеризуется тем, что редкие элементы

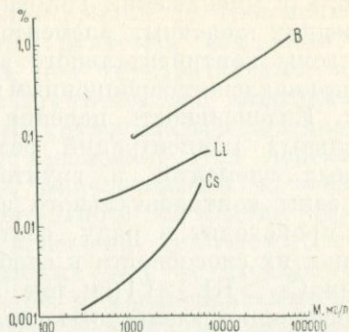


Рис. 67.

Связь относительных концентраций бора, лития и цезия (% к минерализации) с минерализацией углекислых вод районов позднечетвертичного магматизма.

по интенсивности накопления обгоняют макроэлементы (Cs и Rb обгоняют K, B обгоняет Cl и т. д.). В этих водах наблюдается резкое снижение отношений между близкими элементами (Na/K, K/Rb, K/Cs, Cl/B и др.) и они становятся меньше аналогичных отношений в водовмещающих породах. Этот тип более редкий. Он характерен только для отдельных элементов (преимущественно катионогенных и анионогенных) и для отдельных типов вод (например, литий, рубидий, цезий, бор в углекислых водах районов современного и позднечетвертичного магматизма, фтор в грунтовых водах агнаитовых нефелиновых сиенитов). В интегральном выражении этот тип проявляется в росте относительных концентраций редких элементов при увеличении минерализации подземных вод (рис. 67).

В пределе процесс более интенсивного (сравнительно с макрокомпонентами) накопления редких элементов в водах рассматриваемого типа приводит к настолько резкому обогащению этих вод редкими элементами, что они приобретают свой-

Вынос редких элементов различными типами подземных вод

Группы элементов	Элементы	Грунтовые воды месторождений, кг/сутки с 1 км ²	Группы источников и месторождения (кг/сутки)	
			углекислых вод	азотных термальных вод
Катионогенные	Li	До 0,1	До 100	До 0,5—1,0
	Rb	» 0,01	» 10	» 0,05—0,1
	Cs	» 0,001—0,005	» 10	» 0,02—0,05
Комплексообразователи	Be	» 0,005—0,008	» 0,5	» 0,0005—0,001
	PЗЭ	» 0,01—0,1		
	Ti	» 0,5	» 0,1	» 0,1—0,5
Анионогенные	Nb	» 0,01	» 0,01	» 0,1
	F ⁻	» 1—2	» 3—4	» 10—20
	B	» 1	» 100—1000	» 1—5
	W	» 0,005—0,010	» 0,001	» 0,05—0,1
	Ge	» 0,005—0,010	» 0,05—0,1	» 0,010—0,030

ства рудообразующих растворов. Типичный пример — ранее рассмотренные нами [160] подземные бороносные воды, формирующие так называемые вулканогенно-осадочные бораты.

Изложенные особенности миграции редких элементов в подземных водах определяют и масштаб их выноса различными типами подземных вод (табл. 84). Здесь мы опять видим резкое различие между разными группами элементов. Максимальный вынос подземными водами (>1 кг/сутки) характерен для некоторых редких щелочных элементов (литий) и некоторых анионогенных элементов (бор). Минимальный вынос вод дают наименее подвижные элементы-комплексообразователи.

ВЕРОЯТНОСТНО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Изучению характера распределения элементов в геологических образованиях в последнее время посвя-

щено чрезвычайно много работ. В них обычно делается попытка выявить типы распределения элементов, что необходимо для правильного применения статистического аппарата (в основе статистических операций лежит положение о нормальном распределении величин). Гораздо меньше работ посвящено рассмотрению влияния геологических и гидрогеохимических условий на статистическое распределение элементов. И совсем мало работ, в которых решается обратная задача — установить на основании статистических распределений геохимические и гидрогеохимические условия (состояния и вид равновесий, степень благоприятности для нахождения элемента в системе) миграции элементов. В геохимии подземных вод первая полная работа, посвященная вероятностно-статистическим закономерностям распределения компонентов химического состава, принадлежит С. И. Смирнову [263], который установил связь между видом физико-химического равновесия элементов в водах и

типом вероятностно-статистического распределения их концентраций (первое определяет второе). Им показано, что математико-статистической моделью химического равновесия является нормальное распределение, а моделью динамических равновесий — логнормальное распределение вероятностей.

Результаты статистической обработки распределения редких элементов в подземных водах, проведенной нами совместно с И. В. Батуриной, показали, что распределение подавляющей части этих элементов во всех типах подземных вод близко к логнормальному закону. Кривые распределения большинства элементов имеют положительную кривизну, т. е. $M_0 < \bar{x}$ (II тип кривой распределения по С. И. Смирнову [263]). Логнормальный характер распределения элементов в данном случае был подтвержден графически (на вероятностном граффаре), а также подсчетом величин асимметрии и эксцесса.

Логнормальное распределение многих редких элементов в подземных водах свидетельствует о том, что их состояния в этих водах далеки от химического равновесия. Для всех редких элементов, обладающих логнормальным распределением в подземных водах, характерны высокие значения дисперсий и средних квадратичных (стандартных) отклонений (табл. 85). Их коэффициенты вариации всегда более 100 и в отдельных случаях могут достигать 400%. Максимальные коэффициенты вариации в грунтовых водах характерны для ниобия (в щелочных водах нефелиновых сиенитов его коэффициент вариации достигает 483%), а в глубоких водах для цезия (коэффициент вариации в углекислых водах 319%). Отсюда следует, что максимальные

значения коэффициентов вариации редких элементов характерны для условий, наиболее благоприятных для водной миграции и концентрации этих элементов.

Среди изучавшихся нами элементов есть отдельные элементы, распределение которых в водах, в целом подчиняясь логнормальному закону, имеет тенденцию тяготеть к нормальному. К ним относятся фтор в сульфатно-кальциевых водах галогенно-осадочных пород, бор в грунтовых водах некоторых датолитовых месторождений и бериллий в грунтовых щелочных водах нефелиновых сиенитов. Кривые распределения этих элементов в отмеченных типах вод близки к I типу (расхождение между \bar{x} и M_0 невелико), а линии накопленных частостей на вероятностном граффаре в линейном масштабе приближаются к прямым. «Чистого» нормального распределения здесь нет, в данном случае можно говорить только о некотором приближении к нормальному распределению. Коэффициент вариации для этих элементов не опускается до 12%, свойственных нормальному распределению. Он всегда выше и достигает 50—70%. Поскольку распределение вероятностей (частот) концентраций химических элементов, подчиняющихся нормальному закону, служит указанием на существование в системе состояния, близкого к химическому равновесию [263], мы можем предположить, что приближение распределения некоторых элементов к нормальному связано с их близостью к химическому равновесию в конкретной гидрогеохимической среде. Обращаясь к конкретным гидрогеохимическим особенностям разбираемых редких элементов, можно без труда заметить, что это именно так. Действи-

Параметры распределения редких элементов в подземных водах

Элемент	Типы вод и месторождений	n	Наиболее распространённые содержания	\bar{x}	s	v, %
F, мг/л	Грунтовые воды месторождений:					
	в кислых и осадочных породах					
	зона выщелачивания	722	0,2—1,0	0,44	0,73	164
	зона засоления	274	0,2—1,0	1,22	1,15	95
	в агпайтовых нефелиновых сиенитах (pH > 7)	85	1—10	1871	4027	215
Nb, мкг/л	в галогенно-осадочных породах (SO ₄ —Ca воды)	55	0,5—1,5	1,5	0,9	59,8
	Азотные термальные воды кристаллических пород	130	5—6	8,4	5,9	70
Be, мкг/л	Грунтовые воды массивов агпайтовых нефелиновых сиенитов (pH > 7)	248	0,1—15	3,1	15,1	483
	миаскитовых нефелиновых сиенитов (околонейтральные)	140	0,1—3,2	2,8	3,7	134
Li, мкг/л	Грунтовые воды месторождений сульфидных (pH < 4)	23	10	46,4	165	355
	пневматолиито-гидротермальных пегматитов (околонейтральные) . .	55	0,01—1,0	0,31	0,16	130
	массивов нефелиновых сиенитов (pH > 7)	47	0,05—0,2	0,27	0,23	85
	Грунтовые воды месторождений зона выщелачивания	183	0,5—5,0	8,3	14,9	168
Rb, мкг/л	зона засоления	58	0,5—25	42,4	37,2	87
	Углекислые воды (Большой Кавказ)*	230	0,5—2,0	2,1	3,2	149
	Грунтовые воды месторождений зона выщелачивания	183	0,1—1,0	1,6	1,14	71
Cs, мкг/л	зона засоления	58	0,1—5,0	5,6	7,2	127
	Углекислые воды (Большой Кавказ)*	224	< 0,5	0,208	0,53	258
	Грунтовые воды месторождений . .	35	< 1,0	1,4	2,1	147
W, мкг/л	Углекислые воды (Большой Кавказ)*	229	< 0,5	0,19	0,63	319
	Грунтовые воды месторождений . . .	284	0—5	8,7	36,8	423
Ge, мкг/л	Азотные термальные воды кристаллических пород	43	20—60	79	76	96
	Углекислые воды (Большой Кавказ)	141	0—10	2,9	5,8	201,4
B, мг/л	Азотные термальные воды кристаллических пород	53	0—10	5,2	6,03	116
	Грунтовые воды месторождений галогенных	229	1—10	54	81,9	152
	гипогенных	232	0,1—0,25	1,2	0,82	68
	Углекислые воды (Малый Кавказ) . .	167	0,1—20	23,8	44,9	146

* Содержания элементов в мг/л.

тельно, как было показано в соответствующих главах, содержания бериллия в щелочных водах лимитируются его гидролизом, и в этих водах система $\text{Be}^{2+} - \text{OH}^-$ близка к равновесию.

В связи с ограниченным ростом концентраций бериллия в щелочных водах его коэффициент вариации в них уменьшается до 85. Но относительно низкий коэффициент вариации бериллия в щелочных водах — далеко не общее свойство его распределения в водах. В гидрогеохимических условиях, более благоприятных для водной миграции бериллия, например в кислых водах, его распределение типично логнормальное с коэффициентом вариации до 355%.

Аналогичное положение характерно для фтора в грунтово-трещинных сульфатно-кальциевых водах гипсовой шляпы солянокупольных структур, а также в трещинно-жилых термальных водах кристаллических пород, в которых, как уже было ранее показано, содержания фтора лимитируются содержаниями кальция и система $\text{Ca}^{2+} - \text{F}^-$ также близка к равновесной (содержания фтора близки к расчетным, исходя из PR_{CaF_2}). В соответствии с этим коэффициент вариации фтора в этих водах уменьшается до 70%. Таким образом, характер распределения и варьирования концентраций элементов в водах зависит от их химического состава и степени его благоприятности для ми-

грации и концентрирования элементов.

Из изложенного возможен вывод — логнормальный закон, являющийся основным законом распределения элементов в земной коре [242, 338], характерен и для редких элементов в подземных водах. Редкие элементы не являются исключением из общего правила. Общая закономерность вероятностно-статистического поведения редких элементов в подземных водах заключается в том, что по мере ухудшения условий для водной миграции элементов наблюдается тенденция к переходу от логнормального распределения с максимальным коэффициентом вариации (в средах, наиболее благоприятных для водной миграции) к распределениям с минимальными коэффициентами вариации (в средах, наименее благоприятных для водной миграции, где существует приближение к химическому равновесию редких элементов). Таким образом, подтверждены положения С. И. Смирнова [263], что особенности вероятностно-статистического распределения элементов в подземных водах тесно связаны с гидрогеохимическими условиями их миграции. Следовательно, по распределению частот редких элементов в водах и по их коэффициентам вариации возможно составить представление о степени благоприятности гидрогеохимических условий водной миграции редких элементов и степени удаленности их от химического равновесия.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВОДНОГО РАССЕЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ВОКРУГ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

VIII

Разложение минералов, содержащих редкие элементы, приводит к рассеянию этих элементов в подземных водах. В связи с этим вокруг скоплений минералов, содержащих редкие элементы, образуются водные ореолы рассеяния, обладающие различной протяженностью и контрастностью.

ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДНЫХ ОРЕОЛОВ РАССЕЯНИЯ ОСНОВНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Пегматитовые и пневматолито-гидротермальные месторождения лития, цезия, ниобия, тантала имеют много общего в формировании химического состава и водных ореолов. Общий химический состав вод этих месторождений изменяется чрезвычайно слабо. Он определяется главным образом условиями горизонтальной гидрогеохимической зональности грунтовых вод и конкретными условиями геохимического ландшафта. Реакция подземных вод близка к нейтральной. По катионному составу подземные воды являются преимущественно каль-

циевыми, в их анионном составе до минерализации 600—800 мг/л преобладает ион HCO_3 , а при большей минерализации — ион SO_4 (рис. 68). Специфической особенностью химического состава этих вод является возрастание содержания калия и натрия. Содержания натрия особенно возрастают в случае взаимодействия вод с альбитизированными пегматитами и гранитами. Изменения общего химического состава вод не являются достаточно хорошими показателями пегматитовых и пневматолито-гидротермальных месторождений. Некоторым исключением являются пневматолито-гидротермальные месторождения, содержащие флюоритовую и сульфидную минерализацию. В этом случае их подземные воды содержат аномально повышенные содержания сульфат-иона и фтора.

Гораздо большее значение как гидрогеохимические показатели пневматолито-гидротермальных и особенно пегматитовых месторождений имеют сами редкие элементы. Вокруг пегматитовых и пневматолито-гидротермальных месторождений обычно существуют водные ореолы рассеяния лития, рубидия, бериллия, ниобия. Месторождения пневматолито-гидротермального типа (обладающие

обычно флюоритовой и сульфидной минерализацией), помимо перечисленных редких элементов, сопровождаются ореолами рассеяния цинка, молибдена. В случае наличия на пегматитовых месторождениях поллуцита (сподумено-поллуцитовые пегматиты) эти месторождения сопровождаются отчетливыми водными ореолами рассеяния цезия (рис. 69). Таким образом, цезий в грунтовых водах является хорошим индикатором цезиевой минерализации. Среди гидрогеохимических показателей пегматитовых и пневматолито-гидротермальных месторождений особое значение имеет ниобий. Этот элемент, будучи геохимическим спутником тантала, является не только прямым показателем ниобиевой минерализации, но и косвенным показателем танталовой (в настоящее время отсутствуют достаточно чувствительные методики определения тантала в водах).

Содержания элементов в ореольных водах зависят от минерального состава руд месторождений. Максимальные содержания большинства элементов обнаруживаются в водах пневматолито-гидротермальных месторождений. Особенно это характерно для бериллия, содержания которого в водах этих месторождений на целый порядок выше, чем в водах пегматитовых ($n - n \cdot 10$ мкг/л против $0, n - n$). Последнее связано с наличием в пневматолито-гидротермальных месторождениях сульфидной и флюоритовой минерализации.

Примеры водных ореолов месторождений редких элементов рассматриваемого типа можно видеть на рис. 69, 70, а их основные характеристики приведены в табл. 86. Протяженность ореолов достигает нескольких километров, а контрастность $n - n \cdot 10$. Эти параметры в значительной

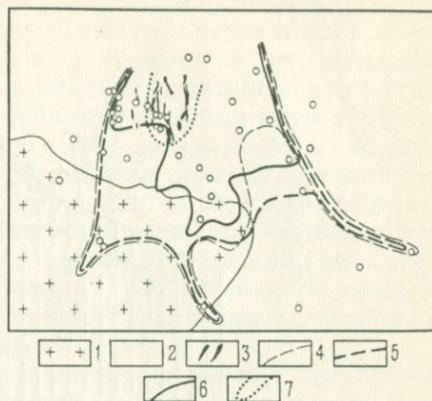


Рис. 69.

Схема распространения ореолов рассеяния лития, рубидия, цезия, бериллия и редких земель в подземных и поверхностных водах месторождений сподумено-поллуцитовых пегматитов; зона грунтовых вод выщелачивания, горнотаежный и гольцовый ландшафт (по материалам С. Д. Капранова).

1 — граниты; 2 — осадочно-метаморфические породы; 3 — пегматитовые жилы. Контурные водных ореолов рассеяния: 4 — лития; 5 — рубидия; 6 — цезия; 7 — бериллия и редких земель.

степени определяются условиями горизонтальной гидрогеохимической зональности грунтовых вод. В общей схеме зональности наиболее протяженные и контрастные ореолы характерны для месторождений зоны грунтовых вод выщелачивания. В более минерализованных кальциевых водах зоны континентального засоления водные ореолы лития, рубидия, бериллия, ниобия, фтора имеют всегда меньшие протяженности и контрастности — это следствие меньшей агрессивности вод зоны континентального засоления и различных процессов осаждения редких элементов из этих вод. Все эти процессы были рассмотрены в разделах, посвященных гидрогеохимии отдельных элементов. Поэтому здесь обратим внимание лишь на то, что процессы извлече-

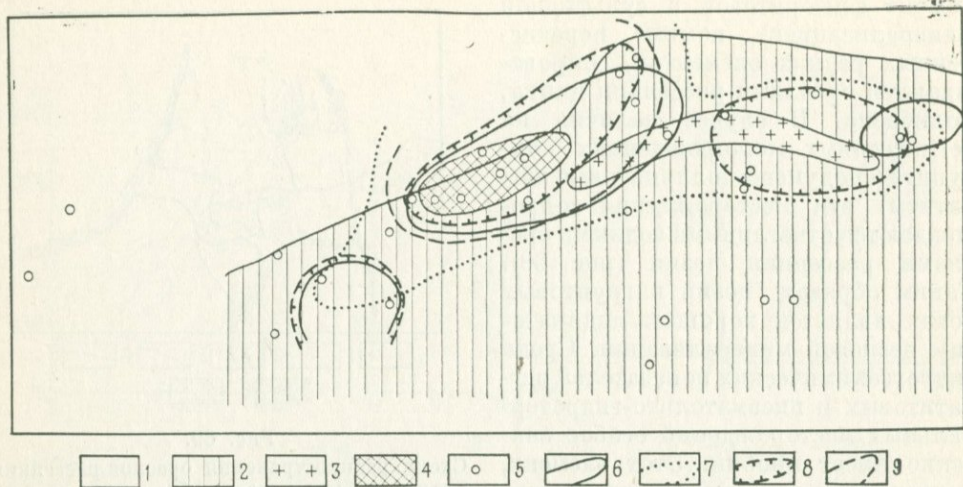


Рис. 70.

Схема распространения ореолов рассеяния лития, рубидия, ниобия и фтора в подземных водах месторождения сподумено-лепидолитовых пегматитов (зона грунтовых вод континентального засоления, предгорный сухостепной ландшафт).

1 — рыхлые отложения четвертичного и третичного возраста; 2 — песчано-сланцевые и карбонатные породы; 3 — граниты; 4 — известная площадь распространения пегматитовых жил; 5 — пункты отбора проб. Контуры водных ореолов рассеяния: 6 — лития (по отношению $\frac{Li}{M} \cdot 10^3 > 0,04$); 7 — фтора; 8 — рубидия > 1 мкг/л; 9 — ниобия $> 0,5$ мкг/л.

ния элементов из вод в зоне континентального засоления приводят, с одной стороны, к угнетению водных ореолов месторождений, а с другой — к хорошему развитию их вто-

ричных ореолов в твердой фазе (в рыхлых отложениях и почвах).

В свою очередь в каждой зоне водные ореолы изменяются в зависимости от конкретных геохимиче-

Таблица 86

Характеристика водных ореолов пегматитовых и пневматолито-гидротермальных месторождений

Элементы, являющиеся гидрохимическими поисковыми признаками	Содержание, мкг/л	Зона выщелачивания		Зона континентального засоления	
		протяженность ореолов, км	контрастность ореолов	протяженность ореолов, км	контрастность ореолов
Li	$n - n \cdot 100$	$n - n \cdot 10$	$n - n \cdot 10$	< 1	< 5
Rb	$n - n \cdot 10$	n	$n - n \cdot 10$	< 1	< 10
Cs	$0, n - n$	$0, n - n$	$n - n \cdot 10$	$< 0,5$	$1 - 2$
F	$n \cdot 100 - n \cdot 1000$	n	$n - n \cdot 10$	n	n
Be	$0, n - n$	$0, n - n$	$n \cdot 10$	$0, n$	n
Nb	$0, n - n$	n	n	$0, n$	n

ских ландшафтов. В зоне выщелачивания наиболее отчетливые ореолы характерны для геохимических ландшафтов, воды которых обладают меньшей минерализацией. Поэтому в общей схеме зональности горных ландшафтов протяженность и контрастность ореолов увеличиваются с возрастанием абсолютных отметок, так как при этом уменьшается минерализация подземных вод. Таким образом, в зоне выщелачивания наиболее протяженные ореолы свойственны высокогорным, горнолуговым, горнотажным ландшафтам. Среди геохимических ландшафтов зоны континентального засоления водные ореолы более угнетены в ландшафтах, отличающихся большей минерализацией подземных вод. К таким ландшафтам прежде всего относятся сухостепные и пустынные.

Важным фактором, влияющим на распространение ореолов редких элементов вокруг пегматитовых и пневматолито-гидротермальных месторождений, являются особенности распространения первичных и вторичных ореолов вокруг этих месторождений. Пегматитовые и пневматолито-гидротермальные месторождения редких элементов сопровождаются первичными ореолами лития и рубидия. Характеристика этих ореолов приведена в работах А. И. Гинзбурга (1964 г.), О. Д. Ставрова (1963 г.) и др. По данным этих авторов, первичные ореолы лития и рубидия во вмещающих породах — результат метасоматических процессов (альбитизации, грейзенизации). Формы нахождения элементов в первичных ореолах изучены недостаточно. Имеются данные, что литий в первичных ореолах присутствует в виде минерала гольмквистита, а также в качестве изоморфной примеси в целом ряде минералов — биотите, муско-

вите, кордиерите, амфиболе и др. Протяженность первичных ореолов лития и рубидия вокруг пегматитовых месторождений может достигать нескольких десятков метров. В связи с этим в районах месторождений, подвергшихся метасоматическим процессам, водные ореолы являются отражением не только собственно рудных тел месторождений, но и всей площади рудного поля, в пределах которой проявляется первичный ореол.

Наши исследования в Забайкалье, Средней Азии и других регионах показали, что в районах метасоматических измененных редкометалльных пегматитов обычно выделяются водные ореолы первого порядка — гидрогеохимические поля, являющиеся отражением всего рудного поля. В пределах этих гидрогеохимических полей содержания лития и рубидия в водах даже вне рудных тел повышены по сравнению с водами нерудоносных районов. В пределах гидрогеохимических полей выделяются ореолы второго порядка, являющиеся следствием собственно рудных тел месторождений. Это особенно характерно для районов с региональной грейзенизацией. В этом случае площадь грейзенизированных пород сопровождается обширными гидрогеохимическими полями с повышенными содержаниями лития и рубидия в водах.

Не меньшее значение в увеличении протяженности водных ореолов лития и рубидия имеют и вторичные ореолы. В горных районах, характеризующихся интенсивными эрозийными процессами, обычно широко развиваются механические ореолы месторождений. Поэтому в этих районах образуются протяженные водные ореолы (вернее, потоки рассеяния) по долинам, дренирующим месторо-

ждение (см. рис. 69). Наличие первичных и вторичных ореолов месторождений обуславливает сложную конфигурацию водных ореолов лития и рубидия и значительные превышения площади водного ореола над площадью собственно месторождения.

Для водных ореолов пегматитовых и пневматолито-гидротермальных месторождений характерна зональность. Она выражается в том, что в пределах общего водного ореола выделяются концентрические водные ореолы, обладающие различной протяженностью, обусловленной разными миграционными способностями элементов в конкретном ландшафте. Максимальной протяженностью обладают ореолы лития, фтора, минимальными — цезия, бериллия, ниобия.

Гидрогеохимическая поисковая ассоциация пегматитовых и пневматолито-гидротермальных месторождений имеет безрудные аналоги. В рудных районах гидрогеохимические аномалии, аналогичные по составу и концентрациям лития, рубидия, цезия, бериллия, создаются в очагах разгрузки углекислых вод. В разделах, посвященных геохимии редких щелочных элементов и бериллию, было показано, что содержания этих элементов в углекислых водах, формирующихся вне всякой связи с месторождениями, могут быть значительны Li $n - n \cdot 10$ мг/л, Rb , $Cs - n$ мг/л, $Be - 0, n$ мг/л.

Безрудными аномалиями по ряду элементов (Li , Rb , Nb) также являются многие щелочные минерализованные воды озер аридной зоны. Особенно часто озера, воды которых обогащены редкими элементами, формируются в случае дренирования гранитоидных пород. Вследствие значительной минерализации воды этих

озер могут содержать значительные количества Li ($n - n \cdot 10$ мг/л), Rb (n мг/л), Nb ($0,0 n$ мг/л). Типичный пример — озера Центрального Памира (см. табл. 60).

Скарновые и гидротермальные месторождения вольфрама (шеелито-касситерит-сульфидные, шеелитомолибденитовые, кварц-касситерит-вольфрамитовые, кварц-вольфрамитовые, ферберит-антимонитовые). Эти месторождения близки между собой по химическому составу подземных вод. Изменения состава подземных вод в пределах этих месторождений определяются количеством сульфидов, сопровождающих вольфрамовую минерализацию. Вследствие окисления сульфидов воды вольфрамовых месторождений обычно характеризуются повышенными содержаниями сульфат-иона, а их рН может уменьшаться до 4—5 (см. рис. 68, табл. 57). Таким образом, скарновые и гидротермальные месторождения имеют общий химический состав грунтовых вод, несколько аномальный по отношению к окружающим водам.

В водах вольфрамовых месторождений обнаруживается весьма широкий комплекс редких и других элементов — W , Mo , Zn , Cu , Li , Rb , Be , F , Sn , Hg , Sb , As . Состав этих элементов в водах конкретных месторождений определяется минеральным составом руд месторождения, их генетическим типом и общей металлогенической характеристикой региона. Так, в ореольных водах месторождений кварц-касситерит-вольфрамовой формации помимо вольфрама постоянно присутствует олово*, в ореольных водах ферберит-антимонитовой и кварц-шеелит-антимонито-

* По данным спектрального анализа сухих остатков.

вой формации — ртуть, сурьма, мышьяк; в ореольных водах шеелит-молибденитовой формации (особенно в гранитоидах) — литий, рубидий и т. д. Значительный отпечаток на состав ореольных вод вольфрамовых месторождений накладывают региональные металлогенические особенности. Так, в ореольных водах вольфрамовых месторождений Забайкалья постоянно присутствует фтор, в водах месторождений Центрального Кавказа — мышьяк и т. д. Порядок увеличения содержаний, обнаруживаемых в ореольных водах вольфрамовых месторождений, можно видеть в табл. 87. Все перечисленные в табл. 87 элементы образуют водные ореолы вокруг вольфрамовых месторождений. Примеры таких ореолов можно видеть на рис. 71, 72, 73.

Таблица 87

Содержания некоторых элементов в ореольных водах вольфрамовых месторождений

Тип месторождений	Месторождения	Максимальные содержания элементов, мг/л													
		W	Mo	Sn	Zn	Hg	Sb	As	Be	Li	Rb	F			
Шеелит-касситерит-сульфидные	Майхура	70	—	—	1300	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—
	Тырынауз, Чорух-Дайрон, Койгаш	10—15	900	—	300	—	—	400	—	30	5	—	—	—	0.5
Шеелит-молибденитовые	Дедовогорское, Ангагуйское	50	40	2	200	—	—	10000	0.7	100	5	—	—	—	2.5
Кварц-касситерит-вольфрамитовые	Кти-Геберда	5	—	—	200	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—
Кварц-шеелит-арсенопиритовые	Сагеби	5	4	—	500	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—
Ферберит-антимонитовые	Белуха и др.	n—	n·10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Вольфрамит-молибденит-сульфидные		n·10													

Прямым гидрогеохимическим показателем вольфрамовой минерализации является вольфрам. Как было показано в разделе, посвященном геохимии вольфрама в подземных водах, большая часть вольфрама на вольфрамовых месторождениях при разложении их руд фиксируется гипергенными новообразованиями. Тем не менее часть вольфрама все же выносится подземными водами и вокруг месторождений вольфрама существуют достаточно протяженные его водные ореолы рассеяния. В отличие от других типов месторождений на формирование водных ореолов рассеяния вольфрамовых месторождений мало влияют горизонтальная гидрогеохимическая зональность и условия геохимического ландшафта. Порядок содержаний вольфрама в ореольных водах месторождений, располагающихся в разных гидрогеохимических зонах и ландшафтах, близок.

Зона континентального засоления, неблагоприятная для гидрогеохи-

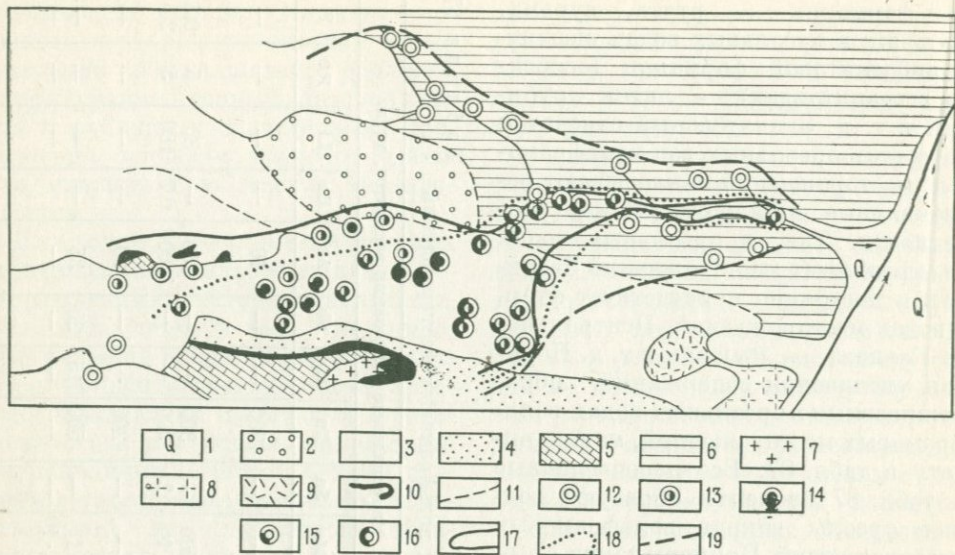


Рис. 71.

Схема распространения ореолов рассеяния вольфрама, молибдена, цинка, меди и сульфат-иона в подземных и поверхностных водах шпелит-молибденитового месторождения Тырынауз (горно-луговой ландшафт).

1 — четвертичные отложения; 2 — песчаники и конгломераты; 3 — вулканогенно-осадочные породы; 4 — биотитовые роговики; 5 — мраморы; 6 — кристаллические сланцы; 7 — лейкократовые граниты; 8 — зльджуртинские граниты; 9 — липариты; 10 — скары с орудением; 11 — тектонические контакты. Содержания вольфрама в водах (мкг/л): 12 — $< 0,5$ (фоновые); 13 — $0,5 - 2,0$; 14 — $> 2,0$. Содержание молибдена в водах (мкг/л): 15 — до 100; 16 — > 100 . Контуры водных ореолов рассеяния: 17 — вольфрама; 18 — молибдена; 19 — цинка, меди, сульфат-иона.

мических поисков многих элементов, не является таковой для поисков месторождений вольфрама. Это связано с широким распространением в ней подземных и поверхностных вод с щелочной реакцией, являющихся благоприятными для миграции и концентрирования вольфрама. Изучение геохимии подземных вод месторождений аридной зоны Средней Азии (Чорух-Дайрон и др.) показало, что при наличии в районе месторождения щелочных вод миграция вольфрама интенсифицируется, а его ореолы в этих водах возрастают до нескольких километров. Особое поисковое значение в зоне континентального засоления приобретают щелочные минерализованные воды озер, явля-

ющиеся концентраторами вольфрама. Наши исследования в аридной зоне Средней Азии показали, что при наличии в бассейне питания щелочных озер вольфрамовой минерализации содержания вольфрама в водах этих озер возрастают до $0, n - n$ мг/л.

В любой гидрогеохимической зоне проявление водных ореолов различно в грунтово-трещинных и аллювиальных водах. В грунтово-трещинных ореольных водах мы обычно имеем лишь остатки вольфрама от процессов его осаждения. Свидетельством этого является резкий перепад содержаний вольфрама при переходе от рудных к ореольным водам (от $n \cdot 10$ до n мкг/л). Поэтому протяженность ореолов в грунтово-трещинных

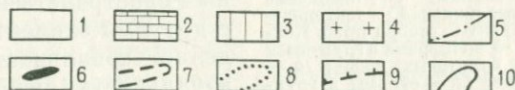
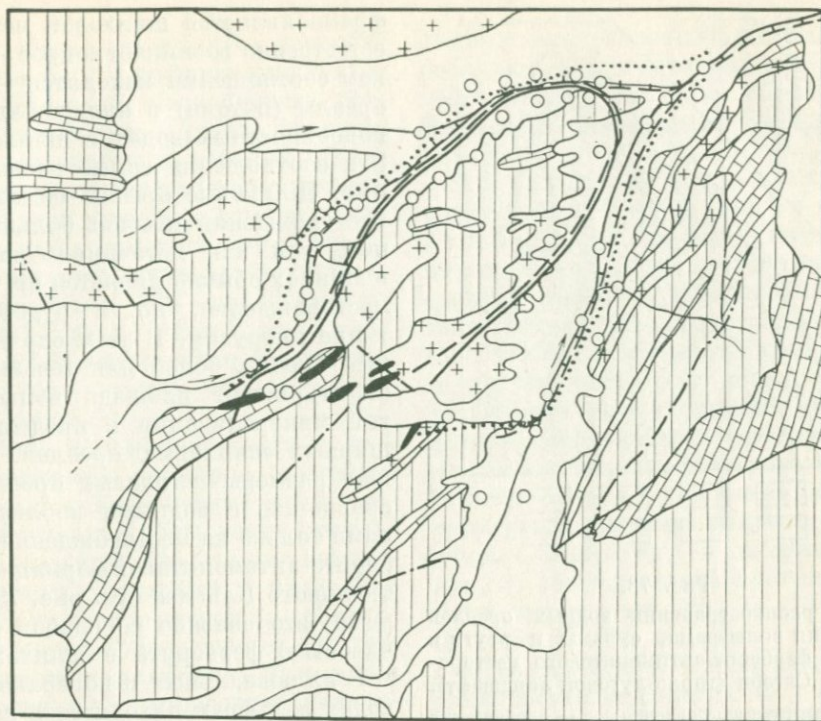


Рис. 72.

Схема распространения ореолов рассеяния вольфрама, цинка, меди в подземных и поверхностных водах вольфрамового (шеелитового) месторождения Майхура, высокогорный ландшафт (по материалам Н. Г. Петровой).

1 — четвертичные отложения; 2 — мраморы; 3 — метаморфические сланцы; 4 — интрузивные породы; 5 — тектонические нарушения; 6 — рудные зоны. Контуры ореолов: 7 — цинка и меди в грунтовых водах; 8 — цинка и меди в поверхностных водах; 9 — вольфрама в поверхностных водах; 10 — вольфрама в грунтовых водах.

водах невелика, порядка первых сотен метров, а их контрастность достигает 100—500.

Особенностью ореолов вольфрама в грунтово-трещинных водах является их четко выраженная локальность и приуроченность к участкам собственно вольфрамовой минерализации. В большинстве рудных районов эта минерализация расположена локально внутри обширных рудных полей с сульфидной минерализацией.

Если все рудное поле характеризуется обширным гидрогеохимическим полем с повышенными содержаниями в водах сульфатов, цинка, меди, молибдена и других халькофильных элементов, то в пределах этого поля ореол вольфрама приурочен только к площади собственно вольфрамовой минерализации (см. рис. 71).

В аллювиальных и поверхностных водах источником вольфрама являются механические ореолы

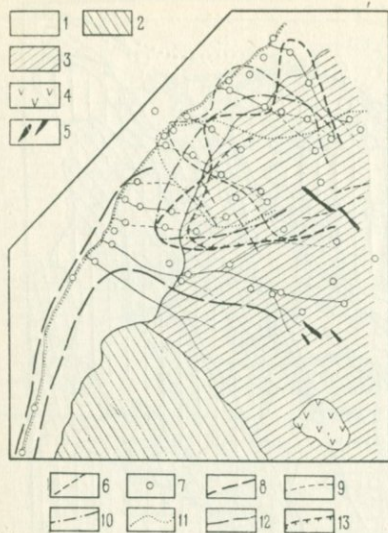


Рис. 73.

Схема распространения водных ореолов рассеяния вольфрама, сурьмы и ртути в районе ферберит-антимонитовой месторождения Сагеби (горно-луговой ландшафт).

1 — четвертичные отложения; 2 — карбонатные породы; 3 — глинистые сланцы; 4 — кварцевые альбитофиры; 5 — рудные жилы; 6 — тектонические нарушения; 7 — пункты отбора проб. Контуры водных ореолов: 8 — вольфрама в грунтовых водах; 9 — мышьяка в грунтовых водах; 10 — ртути в грунтовых водах; 11 — сурьмы в грунтовых и поверхностных водах; 12 — контур шликсового ореола вольфрама.

месторождений. Вследствие относительной устойчивости основных гипогенных минералов вольфрама в зоне гипергенеза механические ореолы протягиваются на значительные расстояния по долинам, дренирующим месторождение. Протяженность этих ореолов значительна. В соответствии с этим и протяженность водных ореолов (потоков) вольфрама в аллювиальных и поверхностных водах может достигать многих километров, но их контрастность низка (*n*). Этим они значительно отличаются от ореолов в грунтово-трещинных водах.

Поскольку одним из главных методов поисков месторождений воль-

фрама является шликсовый метод, то естественно возникает вопрос — в каком соотношении находятся водные ореолы (потоки) в аллювиальных и поверхностных водах с шликсовыми. Эти соотношения самые разнообразные. Шликсовые ореолы шеелитовых месторождений обычно больше водных, так как источником шеелита в шлихах обычно является не только месторождение, но и рудообразующие интрузии. В этом случае водные ореолы более или менее четко оконтуривают площадь вольфрамовой минерализации в пределах обширных шликсовых ореолов. Меньшие размеры шликсовых ореолов по сравнению с водными наблюдались нами только на месторождениях ферберит-антимонитовой формации Центрального Кавказа (см. рис. 73). Видимо, это связано со слабой устойчивостью ферберита в шлихах.

В аллювиальных и поверхностных водах вольфрам находится в различных пространственных соотношениях с другими элементами — это определяет зональность ореола. Но эта зональность существенно отличается от зональности ореолов в грунтово-трещинных водах. Вследствие того что минералы вольфрама в механических ореолах более устойчивы, чем минералы других элементов (особенно сульфидов), вольфрамовые ореолы в аллювиальных и поверхностных водах всех типов месторождений протягиваются дальше, чем ореолы многих других элементов (см. рис. 72, 73).

Гидрогеохимические поисковые ассоциации вольфрамовых месторождений имеют безрудные аналоги. В рудных районах, особенно в районах, сложенных кристаллическими породами, гидрогеохимические аномалии, аналогичные по содержаниям W, F, Mo, Zn, Li, Rb и других эле-

ментов, создаются в очагах разгрузки термальных трещинно-жильных вод. В разрезах, посвященных геохимии вольфрама и фтора, были детально рассмотрены условия обогащения термальных вод этими элементами. Здесь еще раз отметим, что содержания вольфрама, фтора и других элементов в этих водах могут быть значительными: W — до 300 мкг/л, F — до 27 мг/л. Эти же воды обладают значительными содержаниями Mo — $n \cdot 100$ мкг/л, Zn — $n \cdot 100$ мкг/л.

Другим типом безрудных гидрогеохимических аномалий являются щелочные поверхностные воды бессточных впадин зоны континентального засоления. Такие аномалии периодически возникают в этой зоне в районах распространения гранитоидных пород с повышенным средним содержанием вольфрама. Дело в том что существует горизонтальная зональность распределения вольфрама в почвах, рыхлых образованиях и корках выветривания. В зоне грунтовых вод континентального засоления содержания вольфрама в почвах возрастают до $0,00n - 0,0n\%$, т. е. на один-два порядка выше кларковых [57, 26]. При этом наиболее значительные содержания обнаруживаются в пониженных частях рельефа. Увеличение концентраций вольфрама в почвах и рыхлых образованиях зоны континентального засоления связано с капиллярным подъемом грунтовых вод, формирующихся в гранитоидах, с их испарительной концентрацией близ поверхности. В весеннее время происходит размыв обогащенных вольфрамом образований и снос его в бессточные впадины, где образуются временные водоемы, содержащие повышенные количества вольфрама ($0, n - n$ мкг/л). Воды этих водоемов обычно имеют повы-

шенную минерализацию и щелочную реакцию. При испарении вод на месте таких водоемов образуются безрудные литогеохимические аномалии.

М а с с и в ы щ е л о ч н ы х п о р о д и и х к о р ы в ы в е т р и в а н и я. С массивами щелочных пород и их корами выветривания связаны месторождения ниобия, тантала, редких земель, титана, циркония. Общие особенности химического состава щелочных пород: 1) дефицит кремния и алюминия (по сравнению с аналогичными породами нормального петрографического ряда), 2) избыточное по отношению к кремнезему и алюминию количество щелочных элементов — натрия и калия, 3) обогащенность многими редкими элементами: Nb, Ta, PЗЭ, Ti, Zr, Be, Li, Rb и др.

В соответствии с этим и химический состав подземных вод, формирующихся в щелочных породах, необычен. Некоторые особенности общего химического состава вод массивов щелочных пород мы уже приводили при рассмотрении геохимии фтора и ниобия в подземных водах (см. главы V, VI). Поэтому здесь отметим лишь главные особенности химического состава подземных вод массивов щелочных пород, необходимые для понимания условий формирования вокруг них водных ореолов рассеяния. Особенности общего химического состава подземных вод массивов щелочных пород приведены в табл. 88 и на рис. 68. Из этих иллюстраций видно, что воды отдельных типов щелочных пород обогащены натрием. Особенно высокие содержания натрия характерны для вод алмаитовых нефелиновых сиенитов. Воды этих пород имеют $\text{HCO}_3(\text{CO}_2)$ —Na состав при минимальном количестве кальция. Как показали наши экспе-

Массивы	рН	Макрокомпоненты, мг/л			
		HCO_3^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	Cl^-
Ловозерский (агпайтовые нефелиновые сиениты)					
Грунтово-трещинные и трещинно-жильные воды	6,8—9,4 (7,3)	6—100 (29)	Не обн. — 15 (3,0)	Не обн. — 17 (2,6)	0,7—7 (3,7)
Воды глубоких горных выработок	6,6—12 (8,95)	9—10220 (1050)	Не обн. — 8225 (1145)	Не обн. — 59 (6,5)	2—85 (15,6)
Вишневогорский (миаскитовые нефелиновые сиениты)					
Грунтово-трещинные воды					
Миаскиты	6,4—7,5 (6,8)	51—184 (93)	Не обн.	Не обн. — 115 (30)	Не обн. — 54 (6)
Фениты	7,4—9,3 (7,9)	79—244 (146)	Не обн. — 25 (5,5)	3—102 (45)	2—10 (4,5)
Турий мыс (ультраосновные щелочные породы)					
Грунтово-трещинные воды	6,0—6,6 (6,45)	30—43 (36,5)	Не обн.	4—9 (6,5)	5—9 (7)
Африканда (ультраосновные щелочные породы)					
Грунтово-трещинные породы	5,3—9,0 (7,0)	12—75 (36)	3,12 (< 6)	2—12 (6)	0,4—11 (29)
Вуори-Ярви (карбонатиты)					
Грунтово-трещинные воды	6,3—7,8 (7,32)	9—301 (184)	—	Не обн. — 1101 (55,6)	1—9 (2,2)
Ковдор (карбонатиты)					
Грунтово-трещинные воды	6,2—8,0 (7,4)	15—137 (72,6)	—	3—20 (8)	2—3 (2,1)

Продолжение табл. 88

Массивы	рН	Макрокомпоненты, мг/л				
		F ⁻	Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂
Ловозерский (агпайтовые нефелиновые сиениты)						
Грунтово-трещинные и трещинно-жильные воды	6,8—9,4 (7,3)	Не обн. — 28 (2,7)	1,0—45 (10)	Не обн. — 3 (0,9)	Не обн. — 2 (0,9)	Не обн. — 62 (6,4)
Воды глубоких горных выработок	6,6—12 (8,95)	Не обн. — 15000 (2080)	0,7—28332 (3620)	Не обн. — 140 (1,4)	Не обн. — 140 (9,7)	3—13000 (1456)
Вишневогорский (миаскитовые нефелиновые сиениты)						
Грунтово-трещинные воды						
Миаскиты	6,4—7,5 (6,8)	Не обн. — 0,4 (0,08)	6,8—16,5 (11,6)	11—62 (25,1)	0,7—7,0 (2,2)	8—48 (13,3)
Фениты	7,4—9,3 (7,9)	Не обн. — 0,68 (0,36)	6,7—24,8 (14,4)	14—63 (33)	0,7—26 (7,8)	Не обн. — 26 (13,8)
Турий мыс (ультраосновные щелочные породы)						
Грунтово-трещинные воды	6,0—6,6 (6,45)	0,3—0,4 (0,36)	10—17 (13,5)	3—6 (4,5)	Не обн. — 2 (1,3)	7—9 (8)
Африканда (ультраосновные щелочные породы)						
Грунтово-трещинные породы	5,3—9,0 (7,0)	Не обн. — 0,2 (< 0,2)	1—9 (4,5)	2—26 (10)	0,6—4,6 (1,8)	1—9 (6)
Вуори-Ярви (карбонатиты)						
Грунтово-трещинные воды	6,3—7,8 (7,32)	Не обн. — 0,48 (< 0,2)	Не обн. — 435 (45)	2—79 (47,6)	1—34 (12,4)	6—14 (8,5)
Ковдор (карбонатиты)						
Грунтово-трещинные воды	6,2—8,0 (7,4)	0,3—0,8 (0,5)	3—10 (5,1)	3—32 (17,3)	1—8 (3,86)	3—12 (9)

Массивы	рН	Микрокомпоненты, мг/л		Минерализация вод, мг/л	Формула химического состава	Количество анализов
		Al	Nb			
Ловозерский (агпаитовые нефелиновые сиениты)						
Грунтово-трещинные и трещинно-жильные воды	6,8—9,4 (7,3)	1—15 (5)	Не обн. — 10 (1,4)	11—192	$M_{0,011-0,2} \frac{HCO_{18-84}^3 Cl_{1-46} SO_{0-30}^4 CO_{0-48}^3}{(Na+K)_{42-100} Ca_{0-63} Mg_{0-80}}$	273
Воды глубоких горных выработок	6,6—12 (8,95)	0,75—1000 (13,6)	Не обн. — 400 (22,3)	24—65600 (9100)	$M_{0,0,21-65\ 000} \frac{F-Si}{Na+K}; \frac{F(HCO^3+CO^3)}{Na+K}$	
Вишневогорский (миаскитовые нефелиновые сиениты)						
Грунтово-трещинные воды						
Миаскиты	6,4—7,5 (6,8)	0,8—10 (3,1)	Не обн. — 17 (5,6)	97—321 (186)	$M_{0,097-0,32} \frac{HCO_{0-98}^3 SO_{0-100}^4 Cl_{0-34}}{Ca_{38-76} (Na+K)_{12-62} Mg_{0-18} Fe_{0-2}^{...}}$	196
Фениты	7,4—9,3 (7,9)	1,3—6,3 (1,1)	Не обн. — 14 (3,5)	151—471 (280)	$M_{0,15-0,47} \frac{HCO_{50-95}^3 SO_{3-42}^4 Cl_{1-6} CO_{10-24}^3}{Ca_{6-79} (Na+K)_{12-90} Mg_{2-51}}$	
Турий мыс (ультраосновные щелочные породы)						
Грунтово-трещинные воды	6,0—6,6 (6,45)	—	1—2 (1,5)	69—87 (78)	$M_{0,07-0,09} \frac{HCO_{59-68}^3 SO_{0-18}^4 Cl_{14-29}}{(Na+K)_{58-71} Ca_{24-29} Mg_{18}}$	20
Африканда (ультраосновные щелочные породы)						
Грунтово-трещинные породы	5,3—9,0 (7,0)	—	Не обн. — 5 (1,4)	35—140 (77)	$M_{0,035-0,14} \frac{HCO_{34-100}^3 SO_{0-57}^4 Cl_{0-22}}{Ca_{33-75} (Na+K)_{0-49} Mg_{7-49}}$	34
Вуори-Ярви (карбонатиты)						
Грунтово-трещинные воды	6,3—7,8 (7,32)	0,5—25 (1,5)	Не обн. — 17 (5,2)	21—1831 (405)	$M_{0,02-1,83} \frac{HCO_{70-90}^3 SO_{7-28}^4 Cl_{1-25}}{Ca_{10-79} Mg_{19-50} (Na+K)_{9-22} Fe_1^{...}}$	39
Ковдор (карбонатиты)						
Грунтово-трещинные воды	6,2—8,0 (7,4)	1—25 (2,1)	1,0—4 (2,2)	36—218 (110,4)	$M_{0,04-0,22} \frac{HCO_{33-88}^3 SO_{5-18}^4 Cl_{7-12}}{Ca_{21-72} Mg_{12-31} (Na+K)_{9-33} Fe_{2-13}^{...}}$	24

рименты по выщелачиванию различных типов пород, слагающих комплекс агпаитовых нефелиновых сиенитов (уртиты, фойяиты, луавриты), основная причина высокой натриевости вод агпаитовых нефелиновых сиенитов связана с выщелачиванием нефелина, в значительном количестве содержащегося в этих породах (до 95% в уртитах). Уменьшение степени щелочности пород в ряду: агпаитовые нефелиновые сиениты > миаскитовые нефелиновые сиениты > карбонатиты сопровождается уменьшением роли натрия, карбонатов, фтора в водах и возрастанием в них содержания кальция. В соответствии с этим снижается и величина pH вод. Воды массивов карбонатитов характеризуются уже обычным для грунтовых вод зоны гипергенеза HCO_3^- — Ca составом при минимальном количестве F^- и CO_3^{2-} и околонейтральной реакцией. Характерной особенностью этих вод являются повышенные концентрации сульфат-иона и железа.

Из изложенного понятно, что наиболее простым гидрогеохимическим показателем массивов щелочных пород (особенно нефелиновых сиенитов) является изменение общего химического состава подземных вод. Увеличение роли натрия в водах нефелиновых сиенитов приводит к тому, что эти массивы оконтуриваются щелочными водами (рис. 74). Изменения химического состава вод массивов карбонатитов по сравнению с водами окружающих пород незначительны. Некоторое исключение составляет увеличение содержаний сульфат-иона на участках карбонатитов, обогащенных сульфидами.

Гидрогеохимическая поисковая ассоциация массивов щелочных пород, обогащенных редкими элементами, включает F, Nb, Li, Rb, PЗЭ, иног-

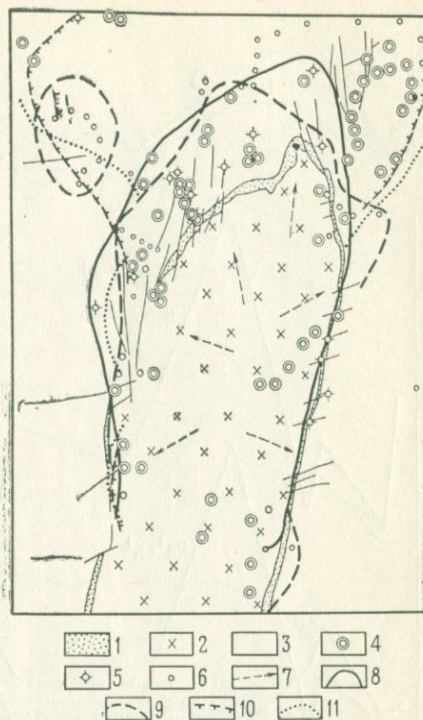


Рис. 74.

Водные ореолы рассеяния ниобия, лития, рубидия и щелочных вод вокруг массива щелочных пород миаскитового комплекса.

1 — породы контактового ореола (фениты); 2 — миаскиты; 3 — вмещающие породы. Типы вод: 4 — грунтово-трещинные; 5 — трещинно-жильные; 6 — аллювиально-делювиальные; 7 — направление движения подземных вод. Водные ореолы рассеяния: 8 — ниобия; 9 — щелочных вод (pH > 7,5); 10 — лития; 11 — рубидия.

да Be и Ti. Все эти элементы образуют водные ореолы вокруг массивов таких щелочных пород (рис. 75, 76).

Универсальным гидрогеохимическим поисковым показателем массивов щелочных пород, обогащенных редкими элементами, является фтор. Из изложенного в главе V о геохимии фтора в водах следует, что среди массивов щелочных пород по условиям благоприятности для водной

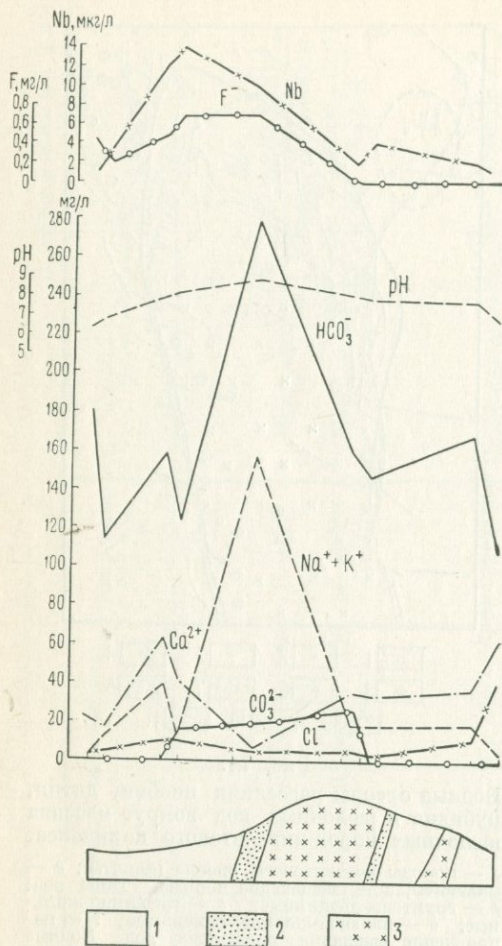


Рис. 75.

Гидрохимический профиль через массив щелочных пород миаскитового типа.

1 — вмещающие породы; 2 — породы контактового ореола (фениты разного состава); 3 — миаскиты.

миграции фтора можно выделить два крайних типа.

Первый тип — наиболее благоприятный для водной миграции фтора. К нему относятся массивы агпаитовых нефелиновых сиенитов, воды которых имеют существенно натриевый состав. Кальций — основной

осадитель фтора, в водах этих массивов содержится в крайне незначительных количествах. Поэтому фтор может беспрепятственно мигрировать, снижение его концентраций связано только с разбавлением. В пределах этих массивов горизонты и участки пород, обогащенных фтором и редкими элементами, находят себе отражение в повышенной фтороносности формирующихся в их пределах вод. Протяженность водных ореолов вокруг таких участков значительна, она колеблется от нескольких сотен метров до нескольких километров. Контрастность водных ореолов фтора в районах массивов нефелиновых сиенитов зависит от интенсивности водообмена. Это выражается в том, что в пределах разных глубин массивов контрастность водного ореола фтора неравноценна. В верхней части массивов, характеризующейся весьма интенсивным водообменом, контрастность ореолов обычно не превышает 2—4. В более глубоких горизонтах массивов, имеющих замедленный водообмен, контрастность ореолов фтора возрастает до 500—1000.

Второй тип — наименее благоприятный (а вернее, просто неблагоприятный). Это массивы карбонатитов, воды которых вследствие высоких концентраций кальция обладают минимальной агрессивностью по отношению к фторсодержащим минералам. Помимо этого высокая кальциевость этих вод подавляет возрастание в них содержания фтора. Массивы карбонатитов, даже обогащенные фтором и редкими элементами, сопровождаются только слабыми, не отчетливыми ореолами фтора. Эти ореолы имеют минимальные протяженности (десятки, иногда сотни метров) и контрастность (2—3). Во многих случаях массивы карбонатитов, несмотря на обогащенность их фто-

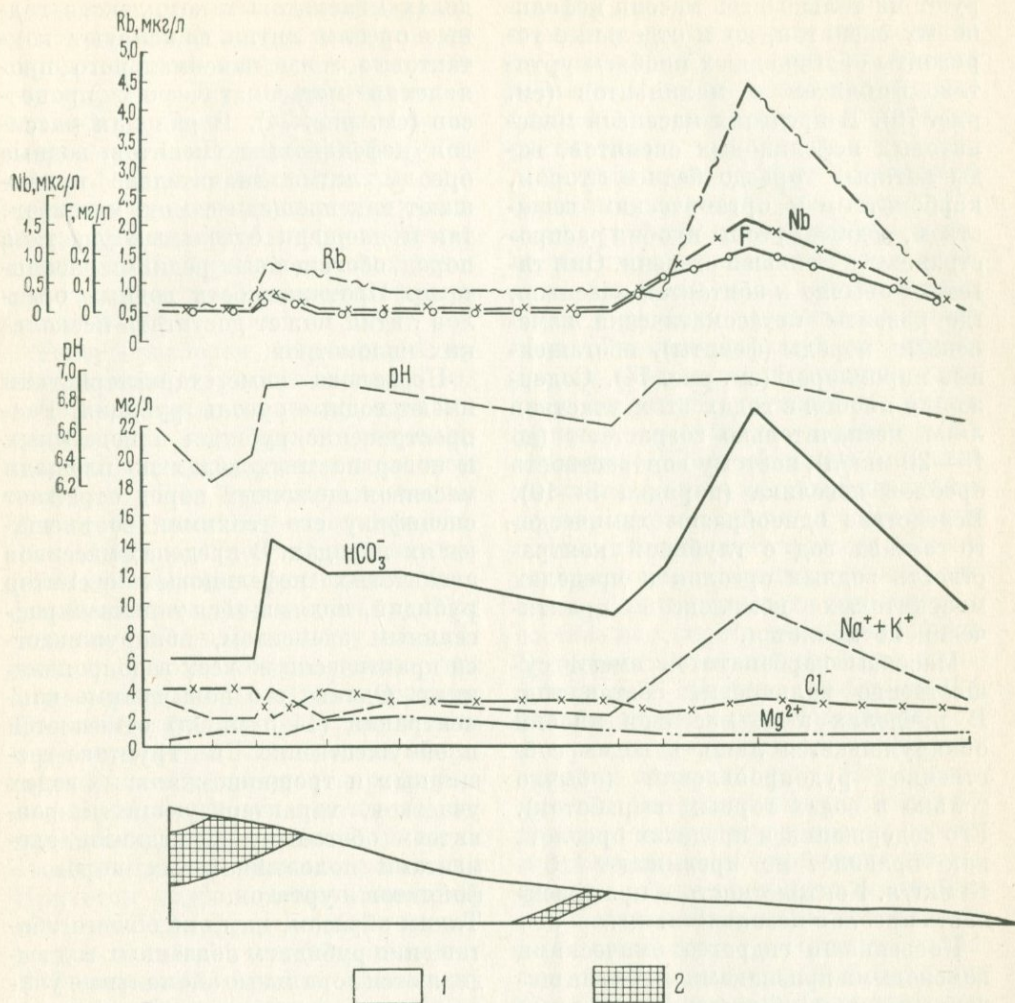


Рис. 76.

Гидрохимический профиль через участок массива щелочных пород агпайтового типа.

1 — нерудные породы; 2 — породы, обогащенные редкими элементами.

ром, вообще не имеют водных ореолов фтора.

Прямыми гидрогеохимическими поисковыми признаками щелочных, обогащенных редкими элементами, пород являются сами редкие элементы Li, Rb, Nb, TR и др. Из них универсальным гидрогеохимическим ин-

дикатором концентраций редких элементов в щелочных породах является ниобий. Водные ореолы ниобия наиболее развиты в пределах массивов агпайтовых нефелиновых сиенитов, воды которых обогащены фтором, карбонат-ионом и органическим веществом. Эти ореолы обычно фикси-

руют не только весь массив нефелиновых сиенитов, но и отдельные горизонты обогащенных ниобием уртитов, фойяитов и малинбитов (см. рис. 76). В пределах массивов миаскитовых нефелиновых сиенитов, воды которых гораздо беднее фтором, карбонатами и органическим веществом, водные ореолы ниобия распространены в меньшей степени. Они тяготеют обычно к контактам массивов, где развиты метасоматически измененные породы (фениты), обогащенные пироксеном (см. рис. 74). Содержание ниобия в водах этих участков лишь незначительно возрастают (до 15—20 мкг/л), поэтому контрастность ореолов невелика (порядка 5—10). Вследствие однообразия химического состава вод с глубиной контрастность водных ореолов в пределах миаскитовых комплексов практически не меняется.

Массивы карбонатитов имеют существенно кальциевый состав вод. В пределах этих массивов ниобий обнаруживается лишь в водах собственно рудопроявлений (обычно только в водах горных выработок). Его содержания в пределах ореолов, как правило, не превышают 10—15 мкг/л. Контрастность и протяженность ореолов незначительны.

Косвенными гидрогеохимическими поисковыми признаками массивов щелочных пород, обогащенных редкими элементами, являются литий и рубидий. Они прекрасно мигрируют в водах гумидной зоны, поэтому все геологические образования, обогащенные этими элементами, фиксируются их повышенными концентрациями в водах. В массивах агпаитовых нефелиновых сиенитов повышенные содержания лития в водах (до 5 мкг/л) сопровождают все горизонты дифференцированного комплекса, обогащенные редкими элементами. В пре-

делах миаскитовых комплексов водные ореолы лития фиксируют контактовые зоны максимального проявления метасоматических процессов (см. рис. 74). В районах массивов нефелиновых сиенитов водные ореолы лития значительно превышают как площади самих массивов, так и площади отдельных участков пород, обогащенных редкими элементами. Протяженность водных ореолов лития может достигать нескольких километров.

Несколько иные характеристики имеют водные ореолы рубидия. Распространение рубидия в подземных и поверхностных водах по площади массивов щелочных пород отражает специфику его геохимии во вмещающих породах. В пределах массивов агпаитовых нефелиновых сиенитов рубидий, являющийся типичным рассеянным элементом, обнаруживается практически во всех водопроявлениях. Однако его повышенные концентрации (1—5 мкг/л) отмечаются преимущественно в грунтово-трещинных и трещинно-жильных водах участков, характеризующихся развитием обогащенных редкими элементами полевошпатовых пород — фойяитов и уртитов.

Таким образом, на фоне общего обогащения рубидием подземных вод выделяются локальные аномальные участки с повышенными его концентрациями, связанные с обогащением этим элементом уртитовых разностей щелочных пород (см. рис. 76).

Миаскитовые интрузии также сопровождаются водными ореолами рассеяния рубидия в подземных и поверхностных водах. Поскольку наиболее высокие концентрации рубидия в районах миаскитовых интрузий отмечаются в фенитах контактово-метасоматического ореола, грунтово-трещинные и трещинно-жильные

воды этих участков характеризуются повышенными концентрациями рубидия; при этом максимальные значения (до 18—20 мкг/л) отмечаются в водах глубоких горизонтов фенитового ореола. Водные ореолы рубидия по своей площади всегда значительно превышают площади участков, занимаемых фенитизированными породами. Протяженность этих ореолов достигает 1—2 км при контрастности 3—30.

Теперь разберем возможность использования других элементов вод щелочных пород в качестве гидрогеохимических показателей редкоэлементной минерализации в щелочных породах: РЗЭ, бериллия и титана. Редкоземельные элементы, конечно, являются прямыми поисковыми гидрогеохимическими признаками массивов щелочных пород, обогащенных редкими элементами, но у нас нет достаточного количества данных для характеристики их водных ореолов. Пока мы можем говорить лишь о том, что содержания РЗЭ в водах, обогащенных ими щелочных пород, увеличиваются и могут достигать значительных цифр (особенно в водах агпайтовых нефелиновых сиенитов). При этом гидрогеохимическими поисковыми признаками щелочных пород в большей степени являются РЗЭ цериевой группы. Поскольку миграция РЗЭ в водах щелочных пород связана с комплексообразованием, среди массивов щелочных пород наиболее благоприятными для формирования водных ореолов РЗЭ должны являться массивы нефелиновых сиенитов, особенно агпайтовых, воды которых обогащены аддендами, необходимыми для водной миграции РЗЭ — карбонатами и органическим веществом. Воды массивов карбонатитов, обогащенные кальцием, гораздо менее благоприятны

для миграции РЗЭ. В пределах этих массивов происходит интенсивное осаждение РЗЭ, поэтому их водные ореолы должны обладать гораздо меньшей протяженностью и контрастностью.

Из изложенного ранее о геохимии бериллия в водах (см. главу IV) ясно, что его использование в качестве гидрогеохимического поискового признака массивов щелочных пород с редкими элементами ограничено. В щелочных водах происходит распад комплексов бериллия вследствие гидролиза, поэтому его миграционная способность в этих водах ограничена. Распределение бериллия в водных ореолах массивов щелочных пород характеризуется спорадичностью и определяется не столько его содержанием в породах, сколько степенью благоприятности химического состава вод для его водной миграции. В пределах массивов агпайтовых нефелиновых сиенитов распространение бериллия в водах настолько ограничено, что говорить о его водных ореолах не приходится. Воды миаскитовых интрузивных комплексов обладают меньшей щелочностью, поэтому условия для водной миграции бериллия в них несколько более благоприятные. В пределах этих массивов существует тяготение наиболее высоких содержаний бериллия (> 1 мкг/л) к водам фенитизированных пород и пегматитов.

Специфическим элементом щелочных пород является титан. В водах этих пород (особенно в водах агпайтовых нефелиновых сиенитов) содержания титана иногда повышены. Но использование титана в качестве гидрогеохимического поискового признака массивов щелочных пород в большинстве случаев ограничено. Основная причина — относительно малая контрастность по титану самих

щелочных пород среди вмещающих образований. Вследствие значительного кларка титана различие между его содержаниями в фоновых и ореольных водах незначительны (исключение составляют резко щелочные воды агпайтовых нефелиновых сиенитов). Помимо этого значительная часть титана в водах мигрирует в составе механической взвеси.

Гидрогеохимическая поисковая ассоциация массивов щелочных пород имеет много безрудных аналогов. Возникновение водных ореолов ряда редких элементов (Nb, РЗЭ, Ti) вокруг массивов щелочных пород является помимо всего прочего следствием развития щелочных вод в пределах этих массивов. Но поскольку формирование щелочных вод, обогащенных неорганическими (F^- , CO_3^{2-}) и органическими аддендами, не ограничено только массивами щелочных пород с высокими содержаниями редких элементов, то и гидрогеохимические аномалии по указанным элементам-комплексообразователям распространены достаточно широко. При увеличении концентрации аддендов избирательная агрессивность щелочных вод по отношению к породам с кларковыми содержаниями элементов - комплексообразователей возрастает. Поэтому щелочные воды, формирующиеся в пределах пород с околокларковыми содержаниями редких элементов-комплексообразователей, часто обогащены этими элементами. Назовем типичные примеры таких щелочных вод.

1. Воды щелочных пород, лишенных рудной минерализации. Примером таких вод являются воды глубоких скважин Хибинского массива (табл. 89). Вследствие формирования в обогащенных нефелином породах эти воды имеют $HCO_3(CO_3) - Na$ состав, а их рН возрастает до 9,8. Со-

держания ниобия возрастают до 5—10 мкг/л, что связано с повышенной щелочностью этих пород и ощутимыми количествами в них фтора и карбонатов.

2. Воды ультраосновных пород. Эти воды обычно имеют $HCO_3(CO_3) - Mg - Ca$ состав, а их рН может увеличиваться до 9 и более. Высокая щелочность вод связана с разложением магниевых минералов. Накопление в водах магния в сочетании с высоким значением рН гидролиза магния (рН 10—11) обеспечивает поддержание высокой щелочности. Содержания ниобия в этих водах достигают 5—10 мкг/л.

3. Щелочные термальные воды массивов кристаллических пород (акратотермы). Эти воды имеют обычно $HCO_3(CO_3) - Na$ и $SO_4 - Na$ состав, их рН возрастает до 9 и более. Воды значительно обогащены фтором и карбонат-ионом, вследствие чего содержание ниобия и РЗЭ в них могут быть весьма значительными (до десятков мкг/л).

4. Щелочные озера, формирующиеся в районах гранитоидных пород аридной зоны. Воды этих озер имеют $Cl - CO_3 - Na$ и $Cl - CO_3 - SO_4 - Na$ состав и значительную минерализацию ($n \cdot 10 - n \cdot 100$ г/л), рН вод возрастает до 10. Щелочная реакция этих вод связана с выщелачиванием натрия из полевых шпатов гранитоидов и накоплением его в водах в результате испарительного концентрирования. Преобладание в анионном составе вод слабых кислот обеспечивает поддержание высокой щелочности вод, которая возрастает по мере увеличения их минерализации. Понятно, что гидрогеохимические условия рассматриваемых озер чрезвычайно благоприятны для концентрирования в их водах многих элементов-комплексообразователей. Со-

Химический состав вод из глубоких скважин Хибинского массива (самоизлив)

Компоненты и показатели	Участки			
	Малый Вудъявр		Юкспор	
	557	558	33	168
Глубина скважины, м	1143	1132	200	1200
Температура воды, °C	16	—	3	2
Na ⁺ + K ⁺	13	33	14	14
Ca ²⁺	2	3	Не обн.	2
Mg ²⁺	Не обн.	Не обн.	1	Не обн.
Cl ⁻	3	5	3	3
SO ₄ ²⁻	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
CO ₃ ²⁻	3	16	» »	6
HCO ₃ ⁻	24	43	33	18
F ⁻	2	4	0,2	2
SiO ₂	8	10	7	7
Nb	0,001	0,001	0,003	0,002
Ti	0,015	0,009	0,020	0,002
Al	2,5	1,8	1,8	1,3
P	0,02	0,07	0,05	0,01
pH	9,4	9,8	8,7	9,4
Минерализация, мг/л	55	114	57	52
Формула химического состава	M _{0,06} $\frac{\text{HCO}_{59}^3\text{CO}_{15}^3\text{Cl}_{15}\text{F}_{11}}{(\text{Na} + \text{K})_{85}\text{Ca}_{15}}$	M _{0,11} $\frac{\text{HCO}_{44}^3\text{CO}_{35}^3\text{F}_{11}}{(\text{Na} + \text{K})_{90}\text{Ca}_{10}}$	M _{0,06} $\frac{\text{HCO}_{83}^3\text{Cl}_{15}\text{F}_2}{(\text{Na} + \text{K})_{86}\text{Ca}_{14}}$	M _{0,05} $\frac{\text{HCO}_{43}^3\text{CO}_{29}^3\text{Cl}_{14}\text{F}_4}{(\text{Na} + \text{K})_{86}\text{Ca}_{14}}$

Компоненты и показатели	Участки			
	Юкспор	Коашва		
	453	524а	521	531
Глубина скважины, м	1000	1000	1000—1100	1100
Температура воды, °С	3	4	5	3,5
Na ⁺ + K ⁺	14	11	16	16
Ca ²⁺	2	2	1	1
Mg ²⁺	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Cl ⁻	7	7	9	5
SO ₄ ²⁻	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
CO ₃ ²⁻	1	3	4	6
HCO ₃ ⁻	21	12	12	18
F ⁻	1	1	1,4	2
SiO ₂	7	7	9	9
Nb	0,001	0,001	0,001	0,001
Ti	0,035	0,025	0,006	0,003
Al	1,3	1,5	1,0	1,5
P	0,15	0,15	0,25	0,40
pH	9,1	9,3	9,3	9,3
Минерализация, мг/л	55	45	57	57
Формула химического состава . .	$M_{0,06} \frac{HCO_{51}^2 Cl_{29} CO_7^2 F_7}{(Na + K)_{85} Ca_{45}}$	$M_{0,05} \frac{HCO_{34}^2 Cl_{34} CO_{17}^2 F_8}{(Na + K)_{83} Ca_{17}}$	$M_{0,06} \frac{Cl_{53} HCO_{27}^2 CO_{20}^2 F_9}{(Na + K)_{93} Ca_7}$	$M_{0,06} \frac{HCO_{41}^2 CO_{28}^2 Cl_{20} F_{11}}{(Na + K)_{93} Ca_7}$

держания Nb в водах озер возрастают до 50—60 мкг/л, Ti — до 4 мг/л, РЗЭ и Th — до $n \cdot 100$ мкг/л, U — до $n \cdot 10^{-2}$ г/л.

Редкоземельно - бериллиево - полиметаллические месторождения. Описание гидрогеохимических особенностей таких месторождений мы приводим на основании изучения группы месторождений Н. Г. Петровой, И. В. Батуринской и нами в условиях среднегорной климатической зоны, переходной к аридной. В рудах этих месторождений редкоземельные минералы (ксенотим, монацит, паризит, флюоцерит, иттрофлюорит и др.) ассоциируются с бериллиевой (фенакит, бавенит, берилл) и сульфидной (галенит, сфалерит, пирит, халькопирит, молибденит) минерализацией. Содержания РЗЭ и бериллия в рудах составляют 0, n — n %. Рудные зоны месторождений приурочены к апикальной части метасоматически измененных гранофиров, а также к сланцевым породам на контакте с аляскистыми гранитами. В пределах района месторождений выделяется несколько участков, характеризующихся преобладанием той или иной минерализации — редкоземельной, бериллиевой, ториевой, полиметаллической. Для этих месторождений характерна вертикальная зональность — в нижних зонах преобладает ториево-редкоземельная минерализация, в верхних — кварц-сульфидная. Помимо указанных элементов руды месторождений обогащены халькофильными элементами (Zn, Cu, Pb, Mo), ниобием, литием, рубидием и др. Таким образом, набор элементов, обнаруживаемых в рудах месторождений, чрезвычайно велик, что является отражением различных геохимических этапов рудообразовательного процесса.

В районе месторождений распространены грунтово-трещинные воды и воды поверхностных потоков. Эти воды формируются в условиях резко окислительной обстановки, Eh достигает +500 мв. Рассматриваемые месторождения достаточно четко выделяются в химическом составе, подземных и поверхностных вод. По материалам Н. Г. Петровой в гидрогеохимическом отношении район месторождений представляет собой чрезвычайно сложно построенное гидрогеохимическое поле, резко выделяющееся среди окружающих фоновых вод. По общему химическому составу воды этого поля близки к водам сульфидных месторождений. Состав вод $\text{HCO}_3\text{—SO}_4\text{—Ca}$ и $\text{SO}_4\text{—HCO}_3\text{—Ca}$, их минерализация изменяется в широких пределах при максимуме около 1 г/л. Парагенезис редкоземельного и бериллиевого оруденения с сульфидной минерализацией приводит к тому, что это оруденение оконтуривается ореолом вод аномально высокой сульфатности (рис. 77). Существующая в пределах рассматриваемой группы месторождений карбонатизация пород (как гипогенная, так и гипергенная) приводит к тому, что кислые воды в рудных зонах не обнаруживаются (рН 4,5—8,7). По этому содержанию ряда халькофильных элементов — цинка и особенно меди в водах месторождений минимальны. Они обнаруживаются достаточно редко и поэтому не являются гидрогеохимическими поисковыми признаками. Гораздо большее значение как поисковые признаки изученных месторождений имеют фтор и сами редкие элементы. Содержания фтора в подземных водах месторождений достигают 2,5 мг/л (при обычных 0, n мг/л), РЗЭ 280 мкг/л (при обычных — $n \cdot 10$ мкг/л), Be 0,5 мкг/л (при обычных <0,5 мкг/л), Th 20 мкг/л (при

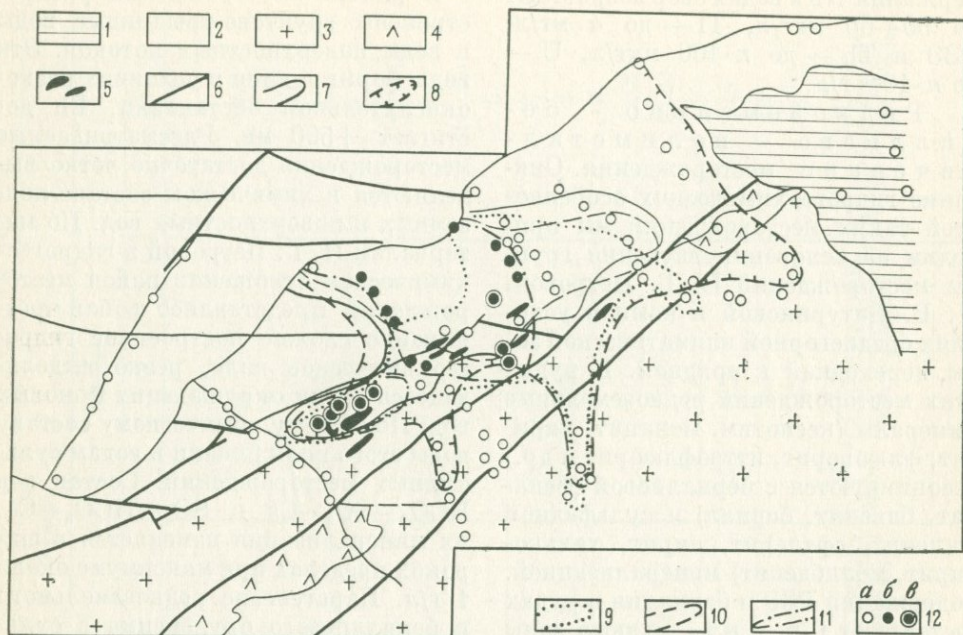


Рис. 77.

Распространение водных ореолов рассеяния бериллия, редких земель, молибдена, фтора, сульфат-иона в районе бериллиево-редкоземельно-полиметаллического месторождения (по материалам Н. Г. Петровой).

1 — четвертичные отложения; 2 — комплекс метаморфических пород; 3 — субщелочные лейкократовые граниты, гранодиориты, адамеллиты; 4 — сиенито-диориты; 5 — рудные зоны; 6 — тектонические нарушения. Контурсы водных ореолов рассеяния: 7 — сульфатных вод (по коэффициенту $\frac{rSO_4}{rHCO_3+rCl}$); 8 — бериллия; 9 — фтора; 10 — молибдена; 11 — редкоземельных элементов и тория; 12 — содержания редкоземельных элементов в водах: а — не обнаружено; б — 5 мкг/л; в — > 5 мкг/л.

обычных $0, n - n$ мкг/л), Li 300 мкг/л (при обычных $n \cdot 10$ мкг/л), Rb 225 мкг/л (при обычных $n \cdot 10$ мкг/л). Содержания элементов-комплексобразователей (Be, РЗЭ, Ti) в водах месторождений возрастают при увеличении содержаний фтора и их ореолы пространственно совпадают с его ореолами (см. рис. 77). Высокие содержания кальция в водах, неблагоприятные для миграции и образования ореолов фтора, оказы-

ваются неблагоприятными для миграции и образования ореолов рассеяния бериллия, редкоземельных элементов, тория. Набор редких элементов, образующих водные ореолы рассеяния месторождений, представлен преимущественно элементами, обладающими хорошей миграционной способностью в кислых водах. Отсюда понятно, что условия для формирования водных ореолов будут улучшаться в случае увеличения кис-

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОИСКОВЫЕ ПРИЗНАКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

лотности вод месторождений. Вместе с тем в ореольных водах обнаружены и элементы, увеличивающие свою миграционную способность в щелочных средах. К ним относятся ниобий (в наиболее фтороносных подземных водах до 20 мкг/л), вольфрам и молибден (содержания соответственно до 60 мкг/л и до 120 мкг/л). Таким образом, рассматриваемые месторождения являются уникальными по количеству редких элементов, обнаруживаемых в подземных водах в повышенных содержаниях. Необычное сочетание элементов в рудах месторождений, являющееся следствием значительного геохимического диапазона рудообразовательного процесса, привело в свою очередь к широкому диапазону кислотно-щелочных условий вод месторождения и к чрезвычайно широкому набору элементов, присутствующих в водах.

В заключение отметим, что генетические типы месторождений редких элементов, конечно, не исчерпываются здесь рассмотренными*. Их гораздо больше. Но гидрогеохимические условия формирования водных ореолов вокруг других типов месторождений нетрудно предвидеть исходя из приведенных в этой главе сведений, а также из ранее охарактеризованной геохимии отдельных редких элементов в подземных водах.

* Гидрогеохимические условия формирования водных ореолов рассеяния различных генетических месторождений бора рассмотрены нами ранее [160].

В разделах, посвященных гидрогеохимическим особенностям отдельных типов месторождений редких элементов, было показано, что водные ореолы этих месторождений могут включать большое число элементов. Аналитическое определение многих из них (особенно элементов-комплексобразователей) достаточно трудоемко, поэтому вряд ли целесообразно при гидрогеохимических поисках определять все эти элементы. Поэтому мы выделяем для каждого типа редких элементов свой комплекс гидрогеохимических поисковых признаков. В основу такого выделения положены следующие принципы. Месторождения редких элементов в большинстве случаев являются комплексными; они содержат большой набор редких элементов. Это находит себе отражение в многочисленности элементов, входящих в гидрогеохимические ассоциации этих месторождений. В этих ассоциациях часто повторяются одни и те же элементы, которые могут быть гидрогеохимическими признаками большинства месторождений редких элементов. Это — фтор — постоянный спутник большинства редких элементов на их месторождениях; РЗЭ, различные группы которых встречаются в водах разных месторождений (иттриевая группа в водах месторождений, связанных с кислыми породами, цериевая — в водах месторождений щелочных пород). Литий и рубидий — постоянные элементы вод негматитовых и пневматолито-гидротермальных кислых и щелочных пород.

В то же время имеется целый ряд элементов, специфичных для данного

Гидрогеохимические поисковые признаки месторождений редких элементов

Генетические типы месторождений	Ведущие редкие элементы месторождений	Универсальные признаки	Специальные признаки
Формации месторождений кислых пород			
Пегматитовые месторождения			
Берилло-мусковитовые	Be	Li, Rb	Be, PЗЭ _Y
Танталито-бериллиевые	Ta, Be (Nb)	Li, Rb	Nb, PЗЭ _Y
Сподуменовые	Li, Be	Li, Rb	Be, PЗЭ _Y
Сподумено-лепидолитовые	Li, Rb, Cs, Be, Ta	Li, Rb, F	Cs, Be, Nb, PЗЭ _Y , B
Сподумено-поллцитовые	Li, Cs	Li, Rb	Cs, PЗЭ _Y
Пневматолито-гидротермальные месторождения			
Грейзенизированные и альбитизированные граниты (апограниты) и пегматиты	Li, Be, Nb, Ta	F, Li, Rb	Nb, Be, PЗЭ _Y , B
Фенакит-флюоритовые	Be	F	Be
Кварц-касситерит-вольфрамитовые	W, Sn	F	W, Sn
Скарновые			
Шеелит-касситерит-сульфидные . .	W, Sn	F	W, Sn
Шеелит-молибденитовые	W, Mo	F, Li, SO ₄ , Zn	W, Mo
Боросиликатовые скарны	B	F, SO ₄ , Zn	B
Магнезиальные скарны с гипогенными боратами	B	F, SO ₄ , Zn	B, Mg
Гидротермальные			
Кварц-шеелит-арсенопиритовые . .	W, As	SO ₄ , Zn	W, Sb, As
Ферберит-антимонитовые	W, Sb	SO ₄ , Zn	W, Sb, Hg, As
Редкоземельно-полиметаллические	PЗЭ	F, SO ₄ , Zn	PЗЭ _Y , Th
Формации месторождений щелочных пород			
Магматические и пневматолито-гидротермальные месторождения			
Нефелиновые сиениты агпаитового типа	Nb, PЗЭ _{Ce}	F, Li, Rb	Nb, PЗЭ _{Ce} , pH
Нефелиновые сиениты миаскитового типа и связанные с ними фениты	Nb, PЗЭ, Zr	F, Li, Rb	Nb, PЗЭ _{Ce} , Zr, pH
Пироклоровые карбонатиты и их коры выветривания	Nb, PЗЭ, Ta	Zn, SO ₄	Nb, PЗЭ _{Ce} , Th, Mg
Барит-карбонатные с фторкарбонатами PЗЭ	PЗЭ	F	PЗЭ
Флюорит-барит-сидеритовые с фторкарбонатами PЗЭ	PЗЭ	F	PЗЭ, Fe
Магнетит-гематит-флюоритовые с фторкарбонатами PЗЭ	PЗЭ	F	PЗЭ
Формации осадочных месторождений			
Галогенно-осадочные бораты и их коры выветривания	B	F	B, K

типа месторождений и встречающихся только в водах этих месторождений. К их числу относятся вольфрам (для вод вольфрамовых месторождений), цезий (для вод сподумено-поллудитовых месторождений), ниобий (для вод ниобийсодержащих месторождений). В связи с этим целесообразно выделение универсальных и специальных гидрогеохимических

признаков месторождений редких элементов. Такое деление признаков было впервые сделано Б. А. Колотовым [152]. Мы считаем это разделение перспективным для практики гидрогеохимических поисков. В табл. 90 приведены универсальные и специальные гидрогеохимические поисковые признаки основных типов месторождений редких элементов.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ГЛУБОКИХ ГОРИЗОНТОВ ГОРНОСКЛАДЧАТЫХ ОБЛАСТЕЙ

IX

Настоящее время характеризуется тенденцией увеличения производства целого ряда элементов из природных вод. Сейчас из природных вод помимо брома и йода уже извлекают литий, рубидий, цезий, бор, уран; ведутся технологические исследования по извлечению из вод вольфрама, германия.

В дальнейшем список элементов, извлекаемых из вод, конечно, будет увеличен. Наиболее интенсивные исследования по использованию природных вод как сырья на редкие элементы ведутся в США. Еще сравнительно недавно вес природных вод в добыче лития в США не превышал 5—6% [270]. В настоящее время получение лития из вод возросло во много раз. В недалеком прошлом 97% перспективных запасов лития за рубежом приходилось на гранитные пегматиты. Сейчас около половины всех запасов лития в зарубежных странах приходится на природные воды (табл. 91), а в США основная масса его ресурсов (~85%) заключена в природных водах. В СССР перспективные запасы лития в различных типах природных вод также значительно превышают запасы этого металла в пегматитовых и других генетических типах месторождений [270].

Наиболее изученными с точки зрения промышленного извлечения редких элементов являются озера с высокоминерализованными водами. К ним относится оз. Серлз в Калифорнии, из рапы которого извлекают литий, хлорид калия, сульфат натрия, бром, фосфорную кислоту, соду, буру и предполагают (если уже не извлекают) извлекать вольфрам. Запасы редких элементов в рапе оз. Серлз были значительны: лития 81 тыс. т Li_2O , бора 17,35—30 млн. т B_2O_3 [30, 428]; вольфрама 75 тыс. т WO_3 [30]. В 1964 г. в США начато извлечение лития из рапы оз. Клайтон (Невада), содержащей 400 г/т лития [32]. В последние годы в США ведутся исследования по утилизации поверхностной рапы Большого Соленого озера (Юта), содержащего ~60 г/т лития. Запасы окиси лития в рапе исчисляются несколькими миллионами тонн [270]. Подземные воды для извлечения редких элементов используются пока в гораздо меньшей степени. В США предполагают использовать подземные рассолы близ г. Сильвер-пик, содержащие 0,085% Li_2O и имеющие запасы многие миллионы тонн. Глубина залегания этих рассолов составляет 90—215 м [270]. Интерес к природным водам как к сырью для извлечения редких эле-

Таблица 91

Распределение запасов редких щелочных элементов по типам месторождений
зарубежных стран (по Н. А. Солодову) [270]

Типы месторождений	Li ₂ O		Rb ₂ O		Cs ₂ O	
	тыс. т	%	тыс. т	%	тыс. т	%
Альбит-сподуменовые пегматиты . . .	6080	32	—	—	—	—
Альбитовые пегматиты со сподуменом	400	2	—	—	—	—
Микроклин-альбитовые пегматиты с лепидолитом, сподуменом, петалитом, эквирицитом и поллудцитом . .	3420	18	150	4	180	95
Межкристалльная рапа и погребенные рассолы	1800	9	—	—	—	—
Воды соляных озер	7500	39	3000	80	8	4
Карналлиты	—	—	600	16	2 (?)	1
Всего	19200	100	3750	100	190	100

ментов в настоящее время проявляют многие другие страны (Франция, Япония, ФРГ, Израиль и др.).

**ОБЩИЕ УСЛОВИЯ
ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕКИСЛЫХ
И УГЛЕКИСЛО-АЗОТНЫХ ВОД,
ОБОГАЩЕННЫХ
РЕДКИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ**

В настоящее время обычным объектом поисков промышленных вод в СССР являются глубокие минерализованные воды краевых прогибов, межгорных впадин и платформ. Подземные воды горноскладчатых областей до недавнего времени практи-

чески не рассматривались в качестве промышленных. Это было справедливо, пока из вод извлекали только бром и йод. Но сейчас, когда идет речь о возможном извлечении из вод уже большого комплекса редких элементов, пренебрегать подземными водами горноскладчатых областей уже нельзя. Действительно, при относительно малой минерализации (обычно <35 г/л) отдельные генетические типы этих вод, особенно углекислые и углекисло-азотные (термальные), содержат высокие концентрации катионогенных и анионогенных элементов Li, Rb, Cs, B, Ge (табл. 92).

Таблица 92

**Максимальные содержания редких элементов в углекислых
и углекисло-азотных водах**

Элементы	Содержания, мг/л	% к минерализации	Коэффициент концентрации
Li	До 100 и более	0, n—n	n
Rb	» 10 »	0, n	0, n
Cs	» 6 »	0, n	n
B	» 1000 »	n—n·10	n·10—n·100
Ge	0.2	0, n	0, n

Особенности химического состава и регионального распространения в пределах горноскладчатых областей подземных вод, обогащенных литием, рубидием, цезием, бором, германием, представлены в табл. 93.

Многолетний опыт изучения гидрохимии редких элементов и поисков их высоких концентраций в водах привел нас к выводу, что формирование вод, обогащенных редкими элементами, является итогом всего геологоисторического развития структур, начиная от процессов седиментогенеза (и магматогенеза) и кончая их современными гидродинамическими и геотермическими условиями. При этом без среды, представленной обогащенными редкими элементами породами (и определяемой общими геологоисторическими и металлогеническими особенностями региона), углекислые и углекисло-азотные термальные воды с высокими концентрациями рассматриваемых редких элементов не формируются. Это — необходимая предпосылка, определяющая основной источник элемента в водах (хотя, принципиально говоря, полностью отрицать эндогенный источник для вод активных в тектоно-магматическом отношении районов, конечно, нельзя).

В геологическом цикле развития каждого региона существуют эпохи, геологоисторические, палеогеографические и металлогенические, особенности которых наиболее благоприятны для формирования пород, обогащенных редкими элементами. Именно в этих породах даже в районах четвертичного магматизма наиболее часто формируются воды, обогащенные редкими элементами. В разных регионах, обладающих сходной историей магматизма, состав и количество редких элементов в водах изменяются в зависимости от лито-

лого-геохимических особенностей пород, в которых формируются воды. Так, например, широкое развитие кристаллических и сланцевых пород, обогащенных редкими щелочными элементами и германием, в одном из регионов позднечетвертичного магматизма Кавказа, обуславливает значительные концентрации в его водах Li, Rb, Cs, Ge. Совершенно иными перспективами обладает другой регион Кавказа с аналогичным возрастом магматизма. Специфические геологоисторические условия, приведшие к формированию здесь мощных толщ нормальноморских и лагунных фаций, обуславливают значительные концентрации в углекислых водах этого региона бора, лития и цезия.

В пределах Приэльбрусья углекислые воды различных литолого-геохимических комплексов, прилегающих к Эльбрусскому очагу и, видимо, в равной степени испытывающих его воздействие *, характеризуются различным составом и концентрациями редких элементов. Вследствие этого в любом регионе углекислые и углекисло-азотные воды, максимально обогащенные отдельными редкими элементами, приурочены только к определенным водоносным комплексам.

В то же время необходимым условием для формирования вод, обогащенных редкими элементами, в любом водоносном комплексе является наличие в бассейнах их формирования проявлений молодого магматизма (обычно не древнее плейстоцена), глубинного разрывного неотектонизма и геотермальных ано-

* В настоящее время установлено, что Эльбрус — современный вулкан, находящийся в стадии покоя [150]. По своей тепловой мощности он близок к современным вулканам.

малый. Все эти явления объединяет одно общее свойство — создание геотермической напряженности в структурах.

Сопоставление данных по распространению редких элементов в углекислых и углекисло-азотных водах с данными в тепловом режиме структур, в которых они образуются, показало, что участки формирования вод, наиболее обогащенных редкими элементами, характеризуются аномальным геотермическим режимом. Для них характерны высокие значения геотермического градиента (до 3—5° С/100 м) и плотности тепловых потоков (до 3 и более μ кал/см²·сек*).

В отдельных районах горноскладчатых областей, воды которых обогащены редкими элементами, нет проявлений магматизма, а есть геотермальные аномалии. Классический пример в этом отношении — район бороносных вод Тосканы [368, 412]. Особенно высокие плотности тепловых потоков характерны для участков подземных вод, формирующихся в глинистых сланцах, обогащенных органическим веществом. В таких условиях переход редких элементов из пород (как вследствие выщелачивания, так и вследствие термометаморфизации пород) максимально интенсифицируется.

При более детальном изучении условий формирования углекислых и углекисло-азотных вод установлено, что существует связь между возрастом магматизма и составом редких элементов, присутствующих в этих водах (в повышенных концентрациях). С увеличением «древности магматизма» (от современного к тре-

тичному) происходит последовательное уменьшение количества элементов, присутствующих в водах в высоких концентрациях. Так, углекислые воды районов современного и позднечетвертичного (голоцен, поствюрм) магматизма могут содержать и обычно содержат высокие концентрации Li, Rb, Cs, В, Ge. В водах районов среднечетвертичного магматизма (плейстоцен, миндель — рисс) обнаруживаются высокие концентрации В, Li (иногда Rb, Cs). И, наконец, комплекс редких элементов, обнаруживаемых в районах плиоценового интрузивного магматизма, ограничен В, As (иногда Li), т. е. элементами, в энергетическом отношении наиболее «непритязательными». Таким образом происходит своеобразное «затухание» ореолов редких элементов во времени вокруг очагов магматизма, выражающееся как в изменении качественного состава элементов, присутствующих в ореоле, так и в снижении их концентраций. Это затухание, в частности, подтверждается изучением геохимии травертинов, формирующихся в очагах разгрузки углекислых вод [160].

Отмеченную закономерность мы связываем с изменением тепловой жизни структур, подвергшихся магматическим и постмагматическим процессам. По данным Н. А. Огильви [219], образовавшиеся в результате этих процессов геотермальные аномалии выравниваются медленно, но магматическая деятельность, происшедшая в дочетвертичное время, уже практически не сказывается на геотермическом поле, поэтому число элементов, обнаруживаемых в высоких концентрациях в водах горноскладчатых областей с дочетвертичным магматизмом, минимально.

Чрезвычайно большое значение в формировании подземных вод, обо-

* Плотность теплового потока является основной характеристикой теплового поля Земли. Она представляет собой произведение градиента температуры на теплопроводность среды.

Характеристика основных типов вод горноскладчатых областей,

Элементы	Структурно-тектонические зоны земной коры	Гидрогеологические структуры и типы вод	Породы	Газовый состав
Рубидий, цезий	Эвгеосинклинальная и миогеосинклинальная зоны альпийской системы Зоны эпплатформенного орогенеза	1. Бассейны трещинно-жилых вод массивов кристаллических, метаморфических и вулканогенно-осадочных пород 2. Артезианские бассейны пластово-трещинных вод в осадочных и вулканогенно-осадочных породах. Наложенные впадины в пределах массивов кристаллических и метаморфических пород	Интрузивные	CO ₂
			Метаморфические Вулканогенно-осадочные Галогенно-осадочные Песчано-сланцевые	CO ₂ -N ₂
Бор	Эвгеосинклинальная и миогеосинклинальная зоны альпийской системы	1. Артезианские бассейны пластово-трещинных вод в осадочных и вулканогенно-осадочных породах 2. Бассейны трещинно-жилых вод в кристаллических и метаморфических породах	Галогенно-осадочные Карбонатные Вулканогенно-осадочные	CO ₂ CO ₂ -CH ₄
			Песчано-сланцевые Кристаллические (интрузивные)	CO ₂ CO ₂ -CH ₄

Названия бассейнов подземных вод Кавказа даны по следующим авторам:

* Б. Кавказ — по М. И. Врублевскому.

** М. Кавказ — по А. П. Демехину, Н. И. Долухановой, Л. Н. Барабанову.

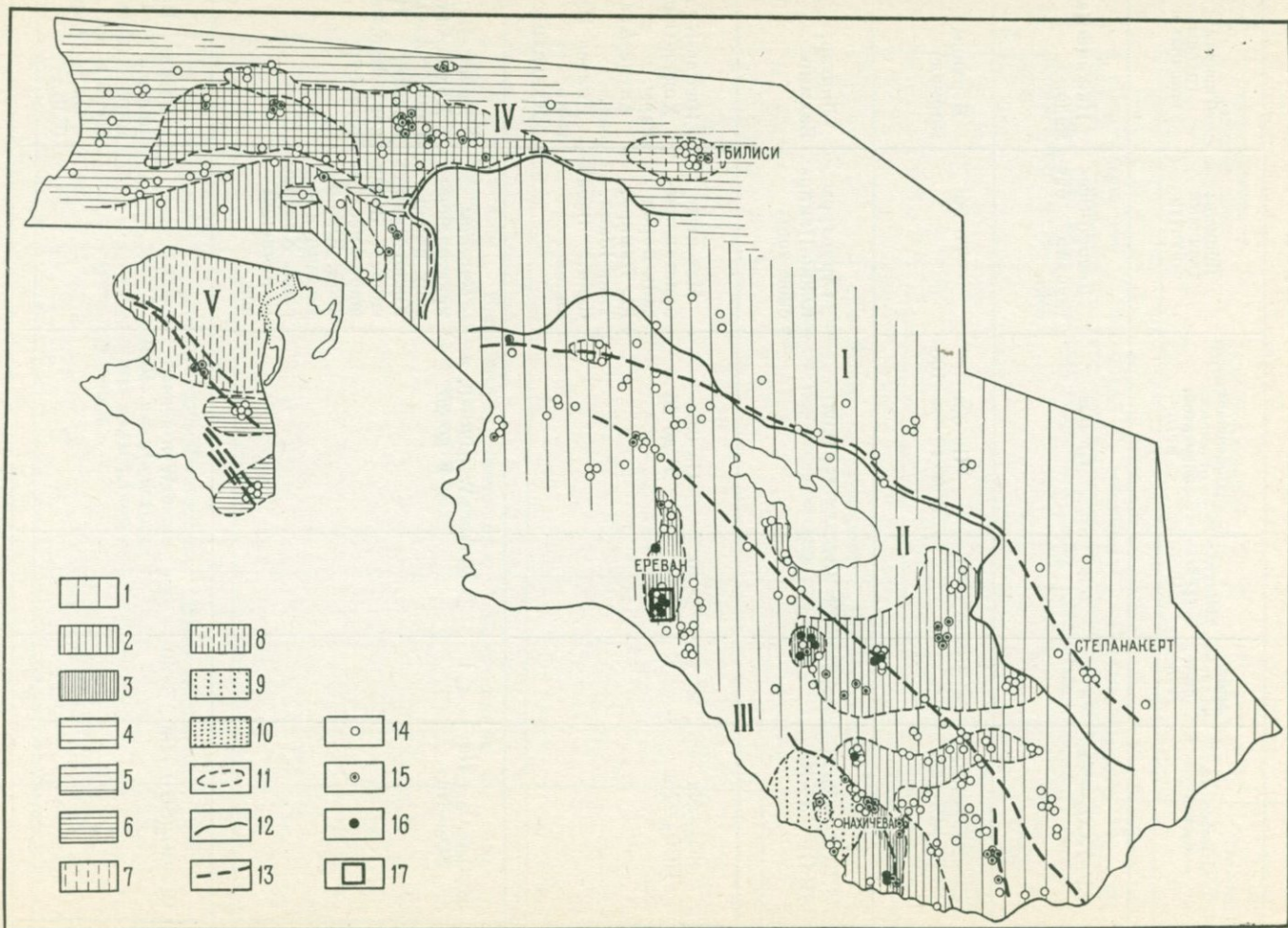
содержащих высокие концентрации редких элементов

Химический состав	Минерализация, г/л	Температура, °С	Содержания отдельных элементов, мг/л	Примеры типичных структур	Типичные группы источников
HCO ₃ -Cl-Na	5—35	n—n·10		Дигоро-Осетинский бассейн*	Верхний Кармадон
Cl-HCO ₃ -Na			Rb 0,n—n·10	Структуры Приэльбрусья	Верхний Баксан
			Cs 0,n—n·10	Чатминский бассейн**	Азатаван
			B n·10—n·100	Арзаканский массив	Анкаван
			As n—n·100	Наложенные впадины Чешского массива	Франтишковы Лазне
HCO ₃ -Cl-Na	15—35	n—n·10	B n·100	Чатминский бассейн	Азатаван
Cl-HCO ₃ -Na			Rb 0,n—n·10	Ордубадский бассейн	Джультфа
			Cs 0,n—n·10	Арпинский бассейн	Горбатех
HCO ₃ -Na HCO ₃ -Cl-Na	6—35	n—n·10	B n·10—n·100	Свано-Осетинский бассейн	Уцера
Cl-HCO ₃ -Na			Rb 0,n—n	Структуры Приэльбрусья	Баксан, Кыртык
			Cs 0,n—n		
			As 0,n—n	Мегринский массив	Личк

Элементы	Структурно-тектонические зоны земной коры	Гидрогеологические структуры и типы вод	Породы	Газовый состав
Германий	Структуры альпийской системы и зоны эпиплатформенного орогена	Бассейны трещинно-жильных вод в метаморфизованных осадочных породах.	Песчано-сланцевые, обогащенные углистым веществом	N_2-CH_4
				CO_2-CH_4
		Бассейны трещинно-жильных вод в кристаллических и метаморфических породах	Интрузивные и метаморфические породы	CO_2
				N_2
Вольфрам	Структуры альпийской системы и зоны эпиплатформенного орогена	Бассейны трещинно-жильных вод массивов кристаллических пород	Интрузивные	N_2
		Озера аридной зоны в очагах разгрузки трещинно-жильных и грунтовых вод районов вольфрамовых месторождений	Интрузивные и др.	—

Продолжение табл. 93

Химический состав	Минерализация, г/л	Температура, °C	Содержания отдельных элементов, мг/л	Примеры типичных структур	Типичные группы источников
$Cl-HCO_3-Na$	< 4	> 30	Ge 0, <i>n</i>	Дигоро-Осетинский бассейн	Нижний Кармадон
$Cl-HCO_3-Na$ $HCO_3-Cl-Na$	< 10	> 30	Ge 0, <i>n</i> В <i>n</i> · 10 — <i>n</i> · 100	То же	Верхний Кармадон
HCO_3-Na $HCO_3-Cl-Na$	< 5	> 40	Ge 0, 0 <i>n</i>	Структуры Южно-Памирской зоны	Лянгар, Бахмыр
SO_4-Na HCO_3-Na	< 1	> 40	Ge 0, 0 <i>n</i> F до 26	Массивы кристаллических пород Ю. Памира, Тянь-Шаня, Саян, Забайкалья	Яшиль-Куль, Ходжа-Оби-Гарм, Алтын-Арасан, Нилова Пустынь, Кульдур
$HCO_3(CO_3)-Na$ SO_4-Na	< 1	> 40	W 0, 0 <i>n</i> — 0, <i>n</i> F до 26	Массивы кристаллических пород Южно-Памирской, Зеравшано-Гиссарской, Южно-Иссыккульской, Хингано-Бурейнской зон	Яшиль-Куль, Ходжа-Оби-Гарм, Алтын-Арасан, Нилова Пустынь, Кульдур
$Cl-CO_3(SO_4)-Na$	> 40	—	W <i>n</i> — <i>n</i> · 10 В <i>n</i> · 10 — <i>n</i> · 1000 Li <i>n</i> — <i>n</i> · 10		Озера Восточного Памира (Сасык-Куль и др.). Оз. Серлз (США)



гащенных редкими элементами, имеют гидрогеологические факторы. Прежде всего гидродинамические условия развития структур. Наиболее обогащенные редкими элементами воды формируются преимущественно в начальные стадии гидрогеологического развития структуры. По классификации Н. К. Игнатовича [132, 133] такие структуры являются непромытыми или промываемыми. Степень промытости, а следовательно и химизм вод структур, в значительной степени определяются положением их водоносных комплексов относительно регионального базиса эрозии. По мере воздымания структур и их промываемости вместе с изменением общего химического состава подземных вод (от $\text{Cl}-\text{Na}$ до HCO_3-Ca) происходит и снижение концентраций в них редких элементов. Процесс замены минерализованных хлоридных вод, обогащенных редкими элементами, мало минерализованными, в конечном итоге приводит к сокращению площадей распространения этих вод и к их исчезновению.

Н. К. Игнатович [132] показал, что каждая геологическая структура в процессе своей эволюции проходит определенные стадии (этапы) гидрогеологического развития. При этом

каждый этап характеризуется своими особенностями химического состава подземных вод, а гидрогеологическая деятельность структур на разных этапах их развития имеет разные геологические последствия. Эти положения Н. К. Игнатовича имеют большое значение для решения многих вопросов, связанных с деятельностью подземных вод. По своей значимости их можно сравнить с идеями Ю. А. Билибина о металлогенической эволюции геосинклинальных зон.

Гидрогеологические структуры горноскладчатых областей характеризуются высокой динамичностью. В связи с этим формирование вод, обогащенных редкими элементами — свойство только определенных стадий и этапов тектонического и соответственно гидрогеологического развития структур этих областей. Их не может быть вне этих этапов. Так же как формирование рудных месторождений представляет собой закономерный этап в развитии каждого подвижного пояса, так и формирование подземных вод, обогащенных редкими элементами, — проявление определенных стадий гидрогеологической эволюции структур, которые на разных этапах своего развития характеризуются различными металло-

Рис. 78.

Бороносность минеральных вод Малого Кавказа.

Углекислые воды $\text{CO}_2 \geq 50\%$. 1 — HCO_3-Ca , $\text{HCO}_3-\text{Ca}-\text{Mg}$, $\text{HCO}_3-\text{Mg}-\text{Ca}$, $\text{HCO}_3-\text{Ca}-\text{Na}$, $\text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Ca}$ с минерализацией до 6,0 г/л; 2 — HCO_3-Na , $\text{HCO}_3-\text{Na}-\text{Ca}$, $\text{HCO}_3-\text{Na}-\text{Mg}$, $\text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Na}$ с минерализацией до 10 г/л; 3 — $\text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Na}$, $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$ с минерализацией 10—30 г/л. *Азотные воды* $\text{N}_2 > 50\%$. 4 — CO_3-Na , HCO_3-Na с минерализацией до 0,4 г/л; 5 — SO_4-Na , $\text{Cl}-\text{Na}$ с минерализацией до 1,0 г/л; 6 — $\text{Cl}-\text{Na}$ с минерализацией до 20 г/л. *Метановые воды* $\text{CH}_4 > 50\%$. 7 — HCO_3-Ca , HCO_3-Na , SO_4-Ca с минерализацией до 2,3 г/л; 8 — $\text{Cl}-\text{Na}$ с минерализацией до 20 г/л. *Негазирующие воды*. 9 — SO_4-Ca с минерализацией до 4,8 г/л (в гипсоносных породах); 10 — $\text{Cl}-\text{Na}$ с минерализацией до 350 г/л (в соленосных породах); 11 — контуры распространения вод различного химического состава; 12 — границы структурно-тектонических зон; 13 — зоны региональных тектонических нарушений. *Содержания бора в условных единицах*. 14 — $< 1,0$; 15 — 1,0—6,0; 16 — $> 6,0$; 17 — участки бороносных вод, способных к образованию боратовой минерализации. *Структурно-тектонические зоны*: I — Сомхето-Кафанская (кimmerийская); II — Армянская складчатая (среднеальпийская); III — Аджаро-Триалетская (среднеальпийская); IV — Приараксинская (позднеальпийская); V — Талышская.

геническими, гидрогеологическими, геотермическими, гидрогеохимическими и газовыми свойствами.

Мы уже отмечали, что формирование высоких концентраций редких элементов в подземных водах тесно связано с формированием общего химического состава подземных вод и является частью формирования этого химического состава. Поэтому в процессе гидрогеологической эволюции структур вместе с изменением общего химического состава подземных вод, изменяются и содержания в них редких элементов.

Мы изучили распространение редких элементов в подземных водах большинства горноскладчатых областей СССР и везде видели, что воды, обогащенные редкими элементами, распространены не хаотично, а строго закономерно, занимая определенное место в гидрогеологической структуре горноскладчатых областей. Типичен в этом отношении Малый Кавказ (рис. 78). В его пределах углекислые воды, обогащенные бором (а также литием), распространены только в наиболее молодых в гидрогеологическом отношении структурах — в среднеальпийских (например, в Армянской складчатой зоне) и позднеальпийских (Приараксинская зона). Совсем нет вод, обогащенных редкими элементами, в структурах киммерийского возраста, в частности, в Сомхето-Кафанской зоне.

Аналогичная картина наблюдается и в других горноскладчатых областях. В пределах Большого Кавказа углекислые воды, обогащенные редкими элементами, приурочены к наиболее молодым структурам Свано-Осетинского и Дигоро-Осетинского бассейнов. В пределах Памира такие воды формируются в наиболее молодой Южно-Памирской зоне (Кзыл-Рабатская впадина) и т. д. В свою

очередь в большинстве названных структур важнейшая роль в выведении вод, обогащенных редкими элементами, принадлежит наиболее молодым глубинным разломам (рис. 79). На Малом Кавказе — это Анкавано-Зангезурский и Ереванский, на Большом Кавказе — Тырнауз-Шекишский и Южный.

Подводя итог изложенному, отметим, что общность геологоисторических, геохимических и гидрогеологических условий отдельных структурно-тектонических зон земной коры определяет наличие поясов и провинций подземных вод, наиболее обогащенных отдельными редкими элементами. Эти воды занимают определенное положение как в общей структуре земной коры, так и в гидрогеологической структуре отдельных горноскладчатых областей, образуя своеобразные пояса, в целом соответствующие структурно-тектонической зональности земной коры (см. рис. 63, 78, 79).

Действительно, в глобальном плане углекислые воды с наиболее высокими содержаниями лития, рубидия, цезия, бора, германия формируются преимущественно во внутренней (эвгеосинклинальной) и внешней (миогеосинклинальной) зонах альпид, претерпевающих наиболее ранние этапы своего гидрогеологического развития (см. табл. 93). Их практически нет в зонах эпиплатформенного орогенеза, обрамляющих структуры альпийской зоны (см. рис. 63). Термальные воды, обогащенные фтором и вольфрамом, наоборот, приурочены к зонам эпиплатформенного орогенеза, прошедшим стадии консолидации и дробления и находящимся в гораздо более поздних стадиях своего гидрогеологического развития. Таким образом, каждая стадия гидрогеологического развития структур

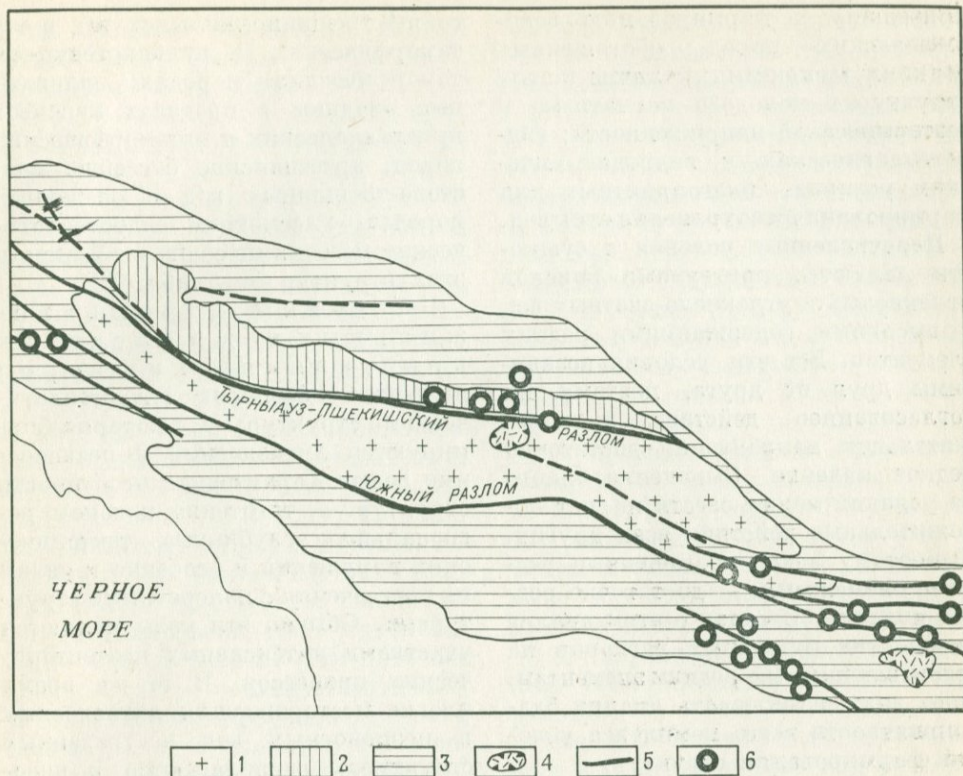


Рис. 79.

Схема распространения углекислых вод, содержащих повышенные концентрации редких элементов, в пределах Большого Кавказа.

Водоносные комплексы: 1 — в кристаллических и метаморфических породах (AR — PZ); 2 — в метаморфических, вулканогенных и осадочных породах (PZ); 3 — в мезозойских (J — Cr) осадочных (песчано-сланцевых и карбонатных) и вулканогенных (байосские порфириты) породах; 4 — проявления позднечетвертичного магматизма; 5 — глубинные и наиболее значительные разломы; 6 — группы источников углекислых вод с повышенными концентрациями редких элементов.

имеет свой тип подземных вод, обогащенных определенным комплексом редких элементов. Исходя из этих положений, бесполезно искать углекислые воды с высокими содержаниями бора, рубидия, цезия, германия в структурах горноскладчатых областей, находящихся в поздних стадиях своего развития, например, в зонах эпи платформенного орогенеза, обрамляющих пояса альпийской складчатости. Эти структуры в своем гидрогеологическом развитии

уже прошли стадии развития бороносных, цезиеносных, рубидиеносных и германиеносных вод.

Причину такого закономерного распределения вод, обогащенных редкими элементами, и их приуроченности к определенным структурам мы видим в наличии в этих структурах общности рассмотренного выше последовательного комплекса условий, благоприятных для формирования таких вод: благоприятных условий седиментогенеза и магматогенеза,

приведших к формированию водовмещающих пород, обогащенных редкими элементами; наличия в этих структурах молодого магматизма и геотермической напряженности; гидрогеологических и гидродинамических условий, благоприятных для формирования и сохранения этих вод.

Перечисленные условия в сущности являются критериями поисков углекислых и углекисло-азотных вод с высокими содержаниями редких элементов. Все эти условия независимы друг от друга, поэтому их согласованное действие в положительном направлении достаточно редкое явление. Выпадение одного из условий может свести на нет положительные действия всех других. И поэтому воды, обогащенные редкими элементами, — достаточно редкое явление. В связи с этим анализ перспектив отдельных регионов на промышленные (по редким элементам) воды должен включать анализ благоприятности всего комплекса условий формирования структур.

**ТИПЫ
ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ СТРУКТУР,
ВМЕЩАЮЩИХ УГЛЕКИСЛЫЕ
И УГЛЕКИСЛО-АЗОТНЫЕ ВОДЫ,
ОБОГАЩЕННЫЕ
РЕДКИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ,
ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ
И ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ
ОСОБЕННОСТИ ЭТИХ СТРУКТУР**

Гидрогеологические структуры горноскладчатых областей, вмещающие углекислые воды, обогащенные редкими элементами, представляют собой малые и весьма динамичные бассейны трещинно-жильных и пластово-трещинных вод. Основными типами этих структур являются: бассейны трещинно-жильных вод в массивах кристаллических пород; бас-

сейны трещинно-жильных вод в метаморфических (и вулканогенно-метаморфических) породах; наложенные впадины в пределах массивов кристаллических и метаморфических пород; артезианские бассейны пластово-трещинных вод в осадочных породах. Рассмотрим гидрогеологические и геохимические особенности этих структур (см. табл. 93).

Бассейны трещинно-жильных вод в массивах кристаллических пород являются обычными гидрогеологическими структурами, в которых формируются литиеносные и цезиеносные воды. Характерная особенность структур — тяготение к зонам региональных глубинных тектонических нарушений и особенно к узлам их пересечения с поперечными структурами. Обычно эти узлы являются участками интенсивных неотектонических процессов. В то же время многие месторождения литиеносных и цезиеносных вод в указанных структурах располагаются в непосредственной близости к очагам позднечетвертичного магматизма. Углекислые воды рассматриваемых структур, несмотря на формирование в кристаллических породах, чрезвычайно обогащены хлором, они имеют $\text{HCO}_3\text{—Cl—Na}$ - и $\text{Cl—HCO}_3\text{—Na}$ -состав (при значительных концентрациях калия) и минерализацию до 7—15 г/л. В газовом составе вод преобладает углекислота, их температура от 5—6 до 100° С и более. Содержания лития в углекислых водах рассматриваемых структур достигают нескольких десятков, а цезия и рубидия — нескольких миллиграммов на 1 л (см. табл. 50). Максимальные содержания лития, рубидия и цезия приурочены к наиболее минерализованным водам. Помимо указанных элементов углекислые

воды обычно обогащены калием ($n \cdot 100$ мг/л), бором ($n \cdot 10$ мг/л), германием ($n \cdot 10$ мкг/л).

Бассейны трещинно-жилых вод в метаморфических (и вулканогенно-метаморфических) породах. В таких структурах формируются углекислые и азотные воды, обогащенные Li, Rb, Cs, Ge, В. Содержания этих элементов в водах указанных структур могут быть значительными (Li $n \cdot 10$ мг/л; Rb, Cs n мг/л; Ge $n \cdot 100$ мкг/л; В $n \cdot 100$ мг/л). В этих же водах обычно обнаруживаются значительные концентрации мышьяка (до десятков мг/л), иногда ртути (до 60 мкг/л и более). Структуры, вмещающие воды с высоким содержанием редких элементов, характеризуются чрезвычайно интенсивной дислоцированностью водовмещающих пород. Обычно они тяготеют или к очагам позднечетвертичного (и современного) эффузивного и позднечетвертичного (плиоцен) интрузивного магматизма, или к зонам глубинных тектонических нарушений. Породы, в которых формируются воды с высокими содержаниями редких элементов, часто характеризуются повышенными содержаниями этих элементов. Так, изученное нами месторождение германиеносных и литиеносных вод приурочено к углистым породам, обогащенным органическим веществом, германием (0,0 n %) и литием (до 0,0 n %). Максимальные концентрации редких элементов в рассматриваемых структурах приурочены к водам Cl—НСО₃—Na- и Cl—Na-состава, характеризующимися значительными концентрациями калия. Содержания лития и цезия возрастают с ростом минерализации вод, поэтому максимальные содержания элементов приурочены к наиболее минерализованным водам. Минера-

лизация наиболее германиеносных вод не превышает 10 г/л, при этом наблюдается увеличение содержаний германия с ростом щелочности вод. В газовом составе литиеносных, цезиеносных и бороносных вод рассматриваемых структур преобладает углекислота (до 99%). Газовый состав германиеносных вод различен — в них могут быть высокие содержания азота и метана. Так, в пределах того же месторождения минеральных вод максимальные содержания лития и цезия приурочены к углекислым водам (содержание углекислоты до 98%), а максимальные содержания германия к азотно-метановым (N₂ 75%, СН₄ 23%) водам. Температура вод рассматриваемых структур всегда значительна (>30° С). При этом воды, наиболее обогащенные редкими элементами, формируются в структурах, характеризующихся аномальным геотермическим режимом (см. рис. 53).

Анализы литиеносных, цезиеносных и германиеносных вод рассматриваемых месторождений можно видеть в табл. 62.

Наложённые впадины в пределах массивов кристаллических и метаморфических пород. Примером вод, приуроченных к таким структурам, является месторождение литиеносных вод Франтишковы Лазне в Чешском массиве. Содержание лития в этих водах чрезвычайно велико (~100 мг/л). Воды с такими содержаниями лития распространены в мульде, заполненной песчано-глинистыми углистыми породами миоцена. Мощность этих отложений до 50—60 м. Мульда подстилается метаморфическими породами (филлитами), в верхней части каолинизированными. Воды поступают в мульду по тектоническим

нарушениям в кристаллических породах. В районе Франтишковых Лазней известны пегматитовые и пневматолито-гидротермальные месторождения редких элементов (Li, Be, Sn). В связи с этим, помимо лития, углекислые воды чрезвычайно обогащены бериллием [432, 433]. Углекислые литиеносные воды имеют $\text{SO}_4\text{—HCO}_3\text{—Na}$ -состав и минерализацию до 23,5 г/л (Глаубер IV). Минерализация вод и их литиеносность увеличиваются с глубиной с приближением к кристаллическому фундаменту. Обогащение вод сульфатами связано с растворением вторичного гипса в осадочных породах мульды и разложением сульфидов в кристаллических породах. В связи с этим, по данным П. Шантручек [434], воды обогащены железом, алюминием, марганцем. Анализы вод Франтишковых Лазней можно видеть в табл. 50. В газовом составе этих вод резко преобладает углекислота, температура вод 13°C .

Артезианские бассейны пластово-трещинных вод являются основными структурами, в которых формируются бороносные воды. Рассмотрим особенности формирования бороносных углекислых вод на примере Малого Кавказа. В пределах этого региона существуют два типа артезианских бассейнов, где формируются высокобороносные воды: артезианские бассейны, сложенные карбонатными и вулканогенно-осадочными породами верхнего мела и палеогена, и артезианские бассейны, сложенные песчано-глинистыми и галогенными породами лагунных фаций мела, палеогена и миоцена. Породы водоносных комплексов бассейнов первого типа характеризуются нормальными и слегка повышенными средними содержаниями бора. Обра-

зование бороносных вод в этих бассейнах происходит обычно при наложении явлений верхнететрвичного (поствулканогенного) эффузивного и верхнетретичного (плиоценового) интрузивного магматизма на формирование углекислых вод. Содержание бора в водах этих бассейнов достигает 80—150 мг/л, при этом повышенные содержания бора могут сопровождаться значительными содержаниями мышьяка (до 40 мг/л).

В рассматриваемом типе артезианских бассейнов существует гидрогеохимическая зональность, выражающаяся в последовательной смене следующих химических типов с глубиной: $\text{HCO}_3\text{—Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{—Na—Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{—Cl—Na} \rightarrow \text{Cl—HCO}_3\text{—Na}$. Смена химических типов вод с глубиной сопровождается увеличением их минерализации (до 10—20 г/л). Максимальные содержания бора (до 150 мг/л) приурочены к наиболее хлоридным водам погруженных частей структур, обладающим максимальной минерализацией. В газовом составе резко преобладает углекислота, но могут присутствовать метан и арсин. Анализы вод этих месторождений можно видеть в табл. 75.

Наиболее значительные содержания бора формируются в водах артезианских бассейнов второго типа. Среди водоносных комплексов этих бассейнов главное значение имеют комплексы, сложенные песчано-глинистыми и глинисто-гипсоносно-солевыми породами. Содержание бора в этих породах достигает 0,1—0,3%, в связи с этим углекислые воды, формирующиеся в этих бассейнах, содержат до 500 мг/л бора и более (см. табл. 75). Высокие содержания бора в этих водах сопровождаются повышенными содержаниями брома (150—160 мг/л), йода (46 мг/л), мышьяка (до 50—120 мг/л). Углекислые

воды имеют $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$ - и $\text{Cl}-\text{Na}$ -состав, их минерализация достигает 25—90 г/л. В пределах рассматриваемых артезианских бассейнов наиболее бороносными являются воды не собственно галогенных (соленосных) пород, а глинисто-гипсоносных отложений периферии соленосного бассейна. Относительная обогащенность бором вод этих отложений (% к минерализации) всегда максимальная (до 1%). В артезианских бассейнах рассматриваемого типа существует гидрогеохимическая зональность, выражающаяся в увеличении хлоридности и минерализации вод с глубиной. Максимальные содержания бора приурочены к наиболее погруженным частям структур, содержащим минерализованные воды. В газовом составе вод преобладает углекислота, но могут в значительных количествах присутствовать азот и метан. Характерной особенностью вод является наличие в них органических веществ битумного характера (до 10 мг/л и более).

В заключение кратко рассмотрим возможности использования азотных термальных вод кристаллических пород (акратотерм). В настоящее время установлено, что эти воды обладают повышенными содержаниями ряда анионогенных элементов (фтор, вольфрам, германий). Обычно содержания вольфрама и германия в этих водах незначительны (см. гистограммы в главе VI). Иногда они могут быть большими (0, *n* мг/л), но всегда ниже кларковых (см. рис. 66). Поэтому перспективы использования этих элементов в будущем, видимо, невелики. Но вследствие высокой натриевости и щелочности азотных терм кристаллических пород они должны быть концентраторами многих других редких анионогенных элементов. В этих водах, видимо,

следует ожидать высокие содержания рения — дефицитнейшего в настоящее время элемента. Обнаружение в них 100 мкг/л Re (а это вполне возможно) даст его коэффициент концентрации $n \cdot 100$. Поэтому следует продолжать изучение азотных щелочных терм кристаллических пород в отношении распределения в них дефицитных редких элементов. Основным критерием обнаружения азотных термальных вод, обогащенных редкими элементами, является сочетание структурно-геологических и гидрогеологических условий, благоприятных для формирования высоко-термальных вод существенно натриевого состава с металлогеническими условиями, обеспечивающими наличие обогащенных редкими элементами кристаллических пород. В общей схеме структурно-тектонической зональности земной коры районы распространения обогащенных редкими элементами щелочных термальных вод приурочены к зонам жестких, дислоцированных в альпийское время структур, обрамляющих зону альпийской складчатости.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В работе охарактеризована геохимия ряда редких и других элементов в подземных водах горноскладчатых областей: катионогенных (Li, Rb, Cs), комплексообразователей (Be, Nb, РЗЭ, Ti) и анионогенных (W, Ge, V).

На примере типичных элементов установлено, что многие редкие элементы обладают достаточно хорошей миграционной способностью в определенных геохимических типах подземных вод и способны концентрироваться в них до значительных

содержаний. Миграционная способность редких элементов в подземных водах определяется главным образом гидрогеохимическими условиями. Показано, что нет не мигрирующих в подземных водах элементов, а есть среды, неблагоприятные для водной миграции элементов. В природных условиях всегда можно найти гидрогеохимические условия, в которых возможна интенсивная миграция редких элементов в водах и их аккумуляция в них. Возможность водной миграции редких элементов и особенности их поведения в определенных гидрогеохимических условиях определяются состояниями их в водах. Большое значение имеют комплексные соединения редких элементов (особенно элементов средних групп периодической системы Д. И. Менделеева). Комплексообразование значительно расширяет диапазоны водной миграции элементов-гидролизатов.

Каждый редкий элемент в зависимости от устойчивости комплексных соединений и интенсивности его осаждения в общем ряду кислотно-щелочных условий имеет свои собственные (только ему присущие) оптимальные диапазоны интенсификации водной миграции. Различное влияние кислотно-щелочных условий подземных вод на миграцию в них редких элементов приводит к тому, что в этих водах происходит разделение гипогенных ассоциаций элементов.

Распределение и концентрации редких элементов в подземных водах, так же как и общий химический состав этих вод, подвержены горизонтальной и вертикальной гидрогеохимическим зональностям. В глубоких водах горноскладчатых областей (углекислых и азотных термальных) миграционная способность ред-

ких элементов увеличивается, эти воды концентрируют многие редкие элементы. В ряде случаев концентрация отдельных редких элементов (Li, Cs, В) в глубоких водах горноскладчатых областей (особенно углекислых) превосходит их кларковые концентрации в земной коре.

Существует связь гидрогеохимических особенностей редких элементов с их положением в периодической системе Д. И. Менделеева. Вместе с закономерным изменением физико-химических свойств элементов в периодической системе соответственно изменяются их формы нахождения и способность к водной миграции.

Вокруг месторождений редких элементов всех минералогических и генетических типов существуют водные ореолы рассеяния. Редкие элементы могут быть использованы при гидрогеохимических поисках разных масштабов, при этом они обладают ярко выраженной способностью обнаружения скрытого оруденения.

В результате изучения геохимии редких элементов в глубоких водах горноскладчатых областей было установлено, что наиболее перспективными (в отношении обнаружения промышленных вод) являются углекислые и углекисло-азотные воды районов кайнозойского тектоно-магматизма. В них могут быть значительные концентрации лития, рубидия, цезия, бора, германия. Формирование высоких концентраций редких элементов в этих водах — это итог последовательного комплекса благоприятных условий, в состав которых как необходимые компоненты должны входить: а) благоприятные условия седиментогенеза и магматогенеза, приводящие к обогащению редкими элементами водовмещающих пород; б) наложение процессов магма-

тизма и неотектонических процессов на формирование подземных вод в водонапорных системах, сложенных этими породами; в) существование аномальных геотермальных условий (низкие геотермические ступени и высокие значения плотности тепловых потоков) в бассейнах формирования вод; г) гидродинамические и гидрогеохимические условия, благо-

приятные для выщелачивания и аккумуляции редких элементов.

В заключение подчеркнем, что проведенные исследования показали большие возможности и перспективы использования гидрогеохимических данных для решения практических геологопоисковых вопросов, а также теоретических вопросов экзогенного рудообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдуллаев А. А., Ким А. П. Нейтронно-активационное определение Ду, Еи, Sm в природных водах. В кн.: Активационный анализ элементного состава геологических объектов. Ташкент. Изд. ФАН, 1967.
2. Александров С. М., Барсуков В. Л., Щербина В. В. Геохимия эндогенного бора. М., «Наука», 1968.
3. Александров С. М. Изменение эндогенных боратов и боросиликатов в условиях зоны гипергенеза. — В кн.: Геохимия эндогенного бора. М., «Наука», 1968.
4. Алексеев А. А. Фтор в акратотермах. — «Геохимия», 1956, № 4.
5. Амфлетт Ч. Неорганические пониты. М., «Мир», 1966.
6. Арсанова Г. И. К геохимии редких щелочей в термальных водах вулканических областей. — В кн.: Молодые гидротермальноизмененные породы и минералы Камчатки и Курильских о-вов. М., «Наука», 1969.
7. Арсанова Г. И. Литий, рубидий и цезий в термальных водах вулканических областей (на примере Камчатки и Курильских островов). — Автореферат канд. диссертации, МГУ, 1971.
8. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Изд-во АН УССР, Киев, 1955.
9. Бабко А. К., Клейнер К. Е. Железofторидные комплексы в растворе. — «Журнал общей химии», 1947, т. XVII, вып. 7.
10. Бабко А. К., Шамадина Л. Г. Связь между прочностью фторидных комплексов и положением центральных атомов в периодической системе. — «Журнал неорганической химии», 1959, т. IV, вып. 5.
11. Бабко А. К., Лукачина В. В. Изучение относительной прочности некоторых комплексных соединений ниобия и тантала в растворе. — «Укр. химический журнал», 1961, т. 27, № 6.
12. Бабко А. К., Лукачина В. В., Набиванец Б. И. Растворимость и кислотно-основные свойства тантала и ниобия. — «Журнал неорганической химии», 1963, № 8.
13. Бабко А. К., Гридчина Г. И. Об основном состоянии германево-кислоты в водных растворах. — «Журнал неорганической химии», 1966, т. 11, вып. 8.
14. Бабко А. К., Набиванец Б. И. Состояние ниобия и тантала в растворах. — В кн.: Проблемы современной химии координационных соединений. Вып. 2, Л., Изд-во ЛГУ, 1968.
15. Бабко А. К. и др. Сульфатные комплексы титана (IV) в растворе. — «Журнал неорганической химии», 1969, т. 14, № 8.
16. Балашов Ю. А., Дорфман М. Д., Туранская Н. В. Отделение церия от редкоземельных элементов при выветривании эвдиалита. — «Тр. минералог. музея АН СССР. Вып. 16». М., «Наука», 1965.
17. Балашов Ю. А., Кудинов Ю. А. Отделение церия от РЗЭ при выветривании кальцита и паризита из карбонатитов. — «Тр. минералог. музея АН СССР. Вып. 17». М., «Наука», 1966.
18. Балашов Ю. А., Лисицын А. П. Миграция РЗЭ в океане. — В кн.: Океанологические исследования, № 18. М., «Наука», 1967.
19. Бандуркин Г. А. О поведении редкоземельных элементов во фторсодержащих средах. — «Геохимия», 1961, № 2.
20. Барсуков В. Л. Источник и форма миграции бора в гидротермальных растворах. — В кн.: Геохимия эндогенного бора. М., «Наука», 1968.
21. Басков Е. А., Климов Г. И. Состав и условия формирования минеральных вод Забайкалья. — «Тр. ВСЕГЕИ», Л., изд-во ВСЕГЕИ, 1963.

22. Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. М., «Мир», 1966.
23. Бартоп П. В. Химическая обстановка рудоотложения в проблеме переноса рудообразующих элементов при низкой температуре. — В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
24. Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, Изд-во Сиб. отделения АН СССР, 1962.
25. Бацанов С. С. Концепция электроотрицательности: итоги и перспективы. — «Успехи химии», 1968, т. 37, вып. 5.
26. Бедров Г. И. Выступление на первом совещании по геохимическим поискам. — В кн.: Геохимические поиски в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957.
27. Беус А. А., Субботин К. Д. Литий, бериллий, фтор как индикаторы глубинных поисков бериллиевых месторождений. — «Советская геология», 1964, № 5.
28. Беус А. А., Григорян С. В. Руководство по предварительной математической обработке геохимической информации при поисковых работах. М., «Недра», 1965.
29. Билибин Ю. А. Вопросы металлогенической эволюции геосинклинальных зон. — Избр. труды. Т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1959.
30. Бойко Т. Ф. Оз. Серлз и его литиевые и вольфрамоносные рассолы. — «Тр. ИМГРЭ. Вып. 17». М., Изд-во АН СССР, 1963.
31. Бойко Т. Ф. Редкие щелочи в зоне гипергенеза. — В кн.: Редкие элементы в осадочных и метаморфических породах. М., «Наука», 1964.
32. Бойко Т. Ф. Металлоносность поверхностных вод и рассолов. М., «Наука», 1969.
33. Божий Г. Б., Аникин И. Н. Определение растворимости шеелита в воде и водных растворах NaCl и LiCl радиохимическим путем. — «Журнал неорганической химии». 1956, т. 1, вып. 8.
34. Бокучава Л. В. Качественная характеристика органического вещества минеральных вод Грузии. — «Тр. Груз. политехн. ин-та», Тбилиси, 1965, № 4.
35. Борисенков В. И. Некоторые условия миграции алюминия, железа и титана в поствулканическом процессе. «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 4.
36. Бродский А. А. Основы гидрогеохимического метода поисков сульфидных месторождений. М., «Недра», 1964.
37. Брусиловский С. А. О миграционных формах элементов в природных водах. Гидрохимические материалы, № 35. М., Изд-во АН СССР, 1963.
38. Бугельский Ю. Ю. О возможности постановки гидрогеохимических поисков бериллия. — В кн.: Материалы по геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. М., Изд-во АН СССР, 1959.
39. Булах А. Г. Методы термодинамики в минералогии. Л., «Недра», 1968.
- 39а. Бурков В. В., Подпорина Е. К. Некоторые особенности геохимии редких элементов в породах выветривания. Литология и полезные ископаемые. 1971, № 4.
40. Бурксер Е. С. и др. Возможные пути миграции тория в зоне гипергенеза. — «Укр. химический журнал», 1959, т. 25, № 3.
41. Буссен И. В., Смирнова С. И. Натечные образования из штолен г. Карнасурт в Ловозерских тундрах. — В кн.: Материалы по минералогии Кольского п-ова. Т. 1. Кировск, Изд-во Кольского филиала АН СССР, 1959.
42. Бушинский Г. И. Титан в осадочном процессе. «Литология и полезные ископаемые», 1963, № 2.
43. Валяшко В. М., Когарко Л. Н., Ходаковский И. Л. Равновесия фтор-, хлор- и гидроксил-апатитов с водными растворами при различных температурах. — «Геохимия», 1968, № 1.
44. Валяшко М. Г. Классификационные признаки соляных озер. — «Тр. ВНИИГалургии, Вып. 23». М.—Л., Госхимиздат, 1952.
45. Валяшко М. Г. Геохимия бора. В кн.: Бор, его соединения и сплавы. Изд-во АН СССР, 1960.
46. Валяшко М. Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М., изд-во МГУ, 1962.
47. Валяшко М. Г., Спиригина А. И. О действии на калиборит воды и водных растворов. — «Зап. Всесоюз. мин. об-ва», ч. 80, 1951, № 3.
48. Валяшко М. Г., Годе Г. К. О связи формы выделения боратов из растворов с величиной их рН. — «Журнал неорганической химии». 1960, т. 5, № 6.
49. Валяшко М. Г., Власова Е. В. К вопросу о состоянии бора в водных растворах (по данным инфракрасной спектроскопии). — «Геохимия», 1966, № 7.
50. Валяшко М. Г., Власова Е. В. К вопросу о боратных комплексах в водных растворах. — «Вестн. МГУ. Геология», 1967, № 3.
51. Вант-Гофф Я. Г. Океанические со-

ляные отложения. М., Изд-во ОНТИхимтеорет, 1936.

52. Вернадский В. И. Парагенезис химических элементов в земной коре. — Избр. соч., т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1954.

53. Вернадский В. И. История природных вод. — Избр. соч., т. IV. М., Изд-во АН СССР, 1960.

54. Вернадский В. И. Водное равновесие земной коры и химические элементы. — Избр. соч., т. IV. М., Изд-во АН СССР, 1960.

55. Виноградов А. П. Рассеянные химические элементы в подземных водах разного происхождения. — «Тр. ЛГПИ АН СССР», т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1948.

56. Виноградов А. П. О причинах высокого содержания титана в бокситах. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1957, № 4.

57. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957.

58. Виноградов А. П. Вольфрам и молибден в изверженных горных породах. — «Геохимия», 1958, № 5.

59. Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главнейших типах изверженных горных пород земной коры. — «Геохимия», 1962, № 7.

60. Власов Л. Г., Ляпичкин А. В. Изучение комплексных соединений ниобия с щавелевой кислотой. — «Вестн. МГУ. Химия», 1961, № 6.

61. Влодавец В. И. О паро-гидросольфатермальных месторождениях в вулканических областях Италии. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1955, № 5.

62. Ворошилов Ю. И. Геохимические особенности поведения фтора в подземных водах Московской области. — «Геохимия», 1966, № 3.

63. Врублевский М. И. Углекислые воды Центрального Кавказа. Изд. ЛГУ, 1962.

64. Галицын М. С., Славянова Л. В. Рубидий в подземных и поверхностных водах Прикаспийской впадины. — «Докл. АН СССР», 1965, т. 165, № 3.

65. Галкина Л. Л., Глазунова Л. А. Экстракционный метод выделения РЗЭ для их последующего определения. — «Журнал аналитической химии», 1966, № 9.

66. Гаррелс Р. М. Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях. М., Изд-во иностр. лит., 1962.

67. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968.

68. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. — «Тр. ИМГРЭ». Т. 1, 2, 3. М., «Наука», 1964—1966.

69. Геохимия Ловозерского щелочного массива. М., «Наука», 1966. Авт.: В. И. Герасимовский, В. П. Волков, Л. Н. Когарко, А. И. Поляков, Т. В. Сапрыкина, Ю. А. Балашов.

70. Герасимовский В. И. Геохимические особенности агапитовых нефелиновых сиенитов. — В кн.: Химия земной коры. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1963.

71. Германов А. И. О возможном участии органического вещества в геохимических процессах, совершающихся в областях новейшего и современного вулканизма. — «Тр. Лаб. вулкан. АН СССР». М., 1961, № 19.

72. Гидрохимический метод поисков рудных месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1962. Авт.: Е. Е. Белякова, А. А. Резников, Л. Е. Крамаренко, А. А. Нечаева, Т. Ф. Кронидова.

73. Гинзбург А. И. Монтебразит и процессы его изменения. — «Тр. Минер. музея АН СССР». Вып. 2. М., 1950.

74. Гинзбург А. И. О сиклерите. — «Тр. Минер. музея АН СССР». Вып. 2. М., 1950.

75. Гинзбург А. И. Трифилин в пегматитах Калбинского хребта и продукты его изменения. — «Тр. Минер. музея АН СССР». Вып. 3. М., 1951.

76. Гинзбург А. И. О процессах окисления фосфатов в пегматитах. — «Тр. Минер. музея АН СССР». Вып. 6. М., 1954.

77. Гинзбург А. И. Сподумен и процессы его изменения. — «Тр. Минер. музея АН СССР». Вып. 9. М., 1959.

78. Гинзбург А. И., Шацкая В. Т. Гипергенные фосфаты бериллия и условия их образования. — В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 30. М., «Недра», 1966.

79. Гинзбург А. И., Ставров О. Д. К геохимии цезия. — «Геохимия», 1969, № 4.

80. Гинзбург И. И. Стадийное выветривание минералов. — В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М., изд-во АН СССР, 1946.

81. Гинзбург И. И. Стадийное выветривание слюд и хлоритов. — В кн.: Вопросы петрографии и минералогии. Т. II. М., изд-во АН СССР, 1953.

82. Гинзбург И. И. Вопросы энергетики процессов выветривания некоторых алюмосиликатов. Кора выветривания. Вып. 5. М., изд-во АН СССР, 1963.

- 82а. Гинзбург И. И., Рукавишников И. А. Минералы древней коры выветривания Урала. М., Изд-во АН СССР, 1951.
83. Говоров И. Н., Стунжас А. А. О формах переноса бериллия при щелочном метасоматозе. — «Геохимия», 1963, № 4.
84. Годлевский М. Н., Иванов А. А. Люнебургит из Стебниковского месторождения калийных солей. — «Докл. АН СССР», 1965, т. 32, № 5.
85. Голева Г. А. Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения. М., «Недра», 1968.
86. Головия В. А., Федоров И. А. Основные понятия химии комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1961.
87. Головкин В. А. Некоторые данные к петрографической и геохимической характеристике озерско-хованских отложений Подмосковья. — «Докл. АН СССР», 1960, т. 130, № 4.
88. Голубев В. С. К теории метасоматической зональности при наличии параллельных реакций. — «Геология и геофизика», 1970, № 8.
89. Гольдшмидт В. М., Петерс К. К геохимии бора. Сб. статей по геохимии редких элементов. М.—Л. ГОНТИ НКТП СССР, 1938.
90. Гольдшмидт В. М. К геохимии бериллия. Сб. статей по геохимии редких элементов. М.—Л. ГОНТИ НКТП СССР, 1938.
91. Горбов А. Ф. О процессах карбонизации индерских боратов. — «Докл. АН СССР», 1956, т. 109, № 1.
92. Горбов А. Ф. Условия образования и закономерности размещения боратовых месторождений вулканогенно-осадочного типа. — «Тр. ВНИИГалургии. Вып. 40». М., Госхимиздат, 1960.
93. Гордон Смит Ф. Физическая геохимия. М., «Недра», 1968.
94. Горощенко Я. Г. Химия ниобия и тантала. Киев. «Наукова думка», 1965.
95. Григорьев Н. А. О соосаждении бериллия с марганцем при образовании родохрозита в гипергенных условиях. — «Докл. АН СССР», 1967, т. 173, № 6.
96. Григорьев Н. А. О поведении бериллия в зоне гипергенеза. — «Геохимия», 1970, № 9.
97. Григорьев Н. А. О поведении бериллия при выветривании гранитоидов. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 14, № 10.
98. Григорьев Н. А., Поташко К. А., Чистяков Н. Е. Поведение цезия при выветривании минералов — носителей. Ежегодник ин-та геологии и геохимии Уральского научного центра АН СССР. Свердловск, 1970.
99. Грим Р. Е. Минералогия глин. М., изд-во АН СССР, 1956.
100. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М.—Л., «Химия», 1966.
101. Грушкин Г. Г. Некоторые особенности формирования флюоритовых месторождений. — «Геология рудных месторождений», 1964, т. 6, № 1.
102. Гуревич М. С. Гидротермальный этап формирования состава подземных вод по данным изучения жидких включений в минералах. В кн.: Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии. Т. 61. Л., Изд. ВСЕГЕИ, 1961.
103. Гусельников В. Н. Некоторые генетические особенности флюоритовой минерализации западного Забайкалья. — «Геология и разведка», 1962, № 2.
104. Гусельников В. Н. О двух разных взглядах на возраст флюоритовых месторождений мира. — «Геология и геофизика», 1966, № 10.
105. Давыдов Ю. П. К вопросу о производстве растворимости гидроокисей металлов. — «Радиохимия», 1967, № 1.
106. Данилова В. В. Фтор в водах Хибинского района. — «Докл. АН СССР», 1940, т. 3, № 26.
107. Диев Н. П., Давыдов В. И. Германий в фуссах. — «Журнал прикладной химии», 1957, т. XXX, вып. 11.
108. Дюверфей К. Статистика в аналитической химии. «Мир», 1969.
109. Дроздовская А. А., Мельник Ю. П. Новые экспериментальные данные о миграции тория в гипергенных условиях. — «Геохимия», 1968, № 4.
110. Дубинина В. В., Корнилович И. А. О поведении турмалина в зоне гипергенеза полиметаллических месторождений (в Забайкалье). — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», ч. 97, вып. 3, 1968.
111. Егорова Е. Н. Содержание фтора в минералах боратах. — «Бюлл. Ин-та галургии». Л., Главгорхимпром, 1939, № 12.
112. Егорова Е. Н. Фтор в озерной рапе. — «Бюлл. Ин-та галургии». Л., Главгорхимпром, 1940, № 4—5.
113. Егорова Е. Н. О фторе в боратах и борных рудах Индерского района. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», ч. 69, вып. 4, 1940.
114. Еременко В. Я. Формы нахождения тяжелых металлов в некоторых природных водах. Гидрохимические материалы, т. 36, Л., Гидрометеоздат, 1964.

115. Ермилова Л. И. Минералы молибден-вольфрамового месторождения Караоба в Центральном Казахстане. М., «Наука», 1964.

116. Ершов В. М., Щеглова А. И. Германий в шахтных водах Кизеловского каменноугольного бассейна. — «Геохимия», 1958, № 4.

117. Еськова Е. М., Кузьменко М. В. Ниобий и тантал. М., «Наука», 1968.

118. Еськова Е. М., Жабин А. Г., Мухитдинов Г. Н. Минералогия и геохимия редких элементов Вишневых гор. М., «Наука», 1964.

119. Зайцев И. К. Региональные закономерности геохимии подземных вод СССР. В кн.: Проблемы гидрогеологии. М., Госгеолтехиздат, 1960.

120. Зайцев И. К. Вопросы классификации и генезиса промышленных вод и рассолов. — «Тр. научно-технич. совещания по гидрогеологии и инженерной геологии», вып. 2». М., «Недра», 1968.

121. Замятина Г. М. Германий в водах термальных источников Казахстана. — «Вестн. АН Каз. ССР», 1966, № 5.

122. Замятина Г. М. Спектрографическое определение малых количеств германия. В кн.: Некоторые вопросы общей и прикладной физики. Алма-Ата, «Наука», 1966.

123. Зверева Е. А., Писемский Г. В. Кора выветривания на массивах ультраосновных щелочных пород и карбонатах. В кн.: Геология месторождений редких элементов, вып. 34. М., «Недра», 1969.

124. Здановский А. Б., Ляховская Е. И. Скорости растворения индерских боратов. — «Тр. ВНИИГалургии. Вып. 36». Л., Госхимиздат, 1959.

125. Зеленов К. К. Геохимия алюминия и титана в областях вулканической деятельности островных дуг. — «Советская геология», 1963, № 3.

126. Зеленов К. К. Алюминий и титан в кратерном озере вулкана Кава-Иджен. — «Изв. АН СССР. Серия геол.», № 5, 1965.

127. Зеленов К. К. Вулканогенный титан в зоне гипергенеза. — «Изв. АН СССР. Серия геол.», № 10, 1965.

128. Зеликман А. Н., Горовец Н. Н. Об осаждении вольфрама гидроксидами железа. — «Завод. лабор.», № 24, 1958.

129. Иванов В. В., Овчинников А. М., Яроцкий Л. А. Карта подземных минеральных вод СССР. М., Госгеолтехиздат, 1960.

130. Иванов А. М. Новые данные об изоморфизме аниона борной кислоты в сульфатах и карбонатах пермских пород Куйбышевской области. Сб. научн. тр.

Куйбышевского индустриального ин-та, вып. 7. Куйбышев, 1957.

131. Иванова Г. Ф., Ходаковский И. Л. Формы миграции вольфрама в гидротермальных растворах. — «Геохимия», 1968, № 8.

132. Игнатович Н. К. О гидрогеологической классификации геоструктурных элементов. Докл. АН СССР, 1945, т. XLIX, № 4.

133. Игнатович Н. К. Зональность, формирование и деятельность подземных вод в связи с развитием геоструктуры. В кн.: Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии, № 13. М., Госгеолтехиздат, 1950.

134. Изучение растворенных в водах органических веществ. В кн. Методическое руководство по гидрогеологии для оценки перспектив нефтегазоносности. М., Госгостехиздат, 1961. Авт.: М. Е. Альтовский, Е. А. Барс, А. А. Бродовская, Е. Л. Быкова, М. Я. Дудова, Д. К. Жестков, С. С. Коган, И. С. Старобинец, М. И. Суббота, В. М. Швец.

135. Икада Н. Германий в горячих источниках Бэпшу. — Реф. журн. «Мет. 9», 8622, 8623, 1956.

136. Ирдли А. Структурная геология Северной Америки. М., изд-во иностр. лит., 1954.

137. Каваками Х., Нодзаки Х., Кога А. Химическое изучение горячих источников Бэпшу. — Реф. журн. «Химия», 65968, 1957, № 20.

138. Казаков А. В., Соколова Е. И. Условия образования флюорита в осадочных породах. — «Тр. ин-та геол. наук АН СССР. Вып. 114, геол. сер.». № 40. М., изд-во АН СССР, 1950.

139. Калюжный В. А. О распространении и устойчивости ильменита в корах выветривания. «Геология рудных месторождений», 1968, № 5.

140. Каменский Г. Н. Зональность грунтовых вод и почвенно-географические зоны. — «Тр. ЛГГП», т. 6, М., изд-во АН СССР, 1947.

141. Канищев А. Д. О связи гидрогеохимических аномалий бериллия с проявлениями эндогенной бериллиевой минерализации. Вопросы прикладной геохимии, вып. 1. М., «Недра», 1966.

142. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., «Наука», 1965.

143. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968.

144. Карпентер Л. Г., Гаретт Д. Е.

Вольфрам в оз. Серлз-Лейк. Бюлл. научно-технич. инф. МГиОН, № 5. М., Гостеолтехиздат, 1961.

145. Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., «Наука», 1968.

146. К вопросу о летучести германия из углей.—«Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР». Т. 13. М., Изд. АН СССР, 1960. Авт. Б. И. Лосев, А. А. Мельникова, Р. Ф. Питин, И. А. Фарберов.

147. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., «Химия», 1970.

148. Кирюхин В. А., Резников А. А. Новые данные по химическому составу азотных терм юга Дальнего Востока. В кн.: «Вопросы специальной гидрогеологии Сибири и Дальнего Востока». Иркутское изд-во, 1962.

149. Клейнер К. Е. Алюминий-фторидные комплексы в растворе.—«Журнал общей химии», 1950, т. 20, № 10.

150. Ковалев Г. Н., Масуренков Ю. П. Современное состояние вулкана Эльбрус.—«Изв. АН СССР. Серия геол.», 1971, № 2.

151. Коваленко П. Н., Резник Л. Б. Определение рН начала растворения и произведения активности гидроокиси германия.—«Изв. вузов. Химия и хим. технология», 1961, т. 4, № 2.

152. Колотов Б. А., Малоглавец В. Г., Киселева Е. А. Опыт применения гидрохимического метода поисков рудных месторождений в Приморье.—«Советская геология», 1969, № 10.

153. Комаров П. В. О геохимической специализации рудообразующих магматогенных растворов в отношении минерализаторов. «Геология рудных месторождений», 1963, № 6.

154. Комаров П. В. и др. Фтор, хлор, бор как элементы-индикаторы при геохимических поисках. «Геология рудных месторождений», 1965, т. 7, № 3.

155. Коновалов Г. С. Микроэлементы в главных реках СССР.—«Тр. III Всесоюз. гидрол. съезда», т. 10. Л., Гидрометеозидат, 1959.

156. Кононова М. М. и др. Разложение силикатов органическим веществом почвы.—«Почвоведение», 1964, № 10.

157. Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1955.

158. Коржинский Д. С. Проблемы фи-

зико-химической теории петрологических процессов.—«Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1962, № 1.

159. Костерин А. В. О возможных формах переноса редкоземельных элементов гидротермальными растворами.—«Геохимия», 1959, № 4.

160. Крайнов С. Р. Гидрогеохимический метод поисков месторождений бора. М., «Недра», 1964.

161. Крайнов С. Р. О геохимии фтора, вольфрама и германия в азотных термальных водах кристаллических пород.—«Геохимия», 1965, № 11.

162. Крайнов С. Р. О накоплении и осаждении вольфрама при испарительной концентрации вод некоторых щелочных озер Средней Азии.—«Докл. АН СССР», 1966, т. 168, № 4.

163. Крайнов С. Р. Особенности распространения и формы миграции редких элементов-гидролизатов (Nb, TR, Be) в природных водах с щелочной реакцией.—«Геохимия», 1968, № 3.

164. Крайнов С. Р. Особенности геохимии цезия в подземных водах различных глубинных зон земной коры.—«Геохимия», 1970, № 8.

165. Крайнов С. Р., Петрова Н. Г. Микроэлементы минеральных вод Памира.—«Геохимия», 1962, № 4.

166. Крайнов С. Р., Королькова М. Х. Особенности распространения некоторых микрокомпонентов в минеральных водах Малого Кавказа.—В кн. Вопросы геохимии подземных вод. М., «Недра», 1964.

167. Крайнов С. Р., Волков Г. А., Королькова М. Х. Особенности распространения и формы миграции микроэлементов Zn, Cu, Hg, Li, Rb, Cs, As, Ge в углекислых водах Эльбурского вулканического р-на.—«Геохимия», 1966, № 2.

168. Крайнов С. Р., Логинова Л. Г. О геохимии редкоземельных элементов (Ce, La, Yb) и иттрия в щелочных водах Ловозерского массива. «Литоология и полезные ископаемые», 1968, № 5.

169. Крайнов С. Р., Рубейкин В. З., Колотов Б. А. Редкие элементы-гидролизаты в подземных водах и их использование в поисковых гидрогеохимических исследованиях.—«Изв. вузов. Геология и разведка», 1970, № 3.

170. Крайнов С. Р., Петрова Н. Г., Батуриная И. В. Соляные озера Восточного Памира—концентраторы редких элементов.—«Докл. АН СССР», 1971, т. 198, № 4.

171. Красишцева В. В. О накоплении бора в минеральных водах в результате

выделения его из осадочных пород. В кн.: Проблемы гидрогеологии. М., «Госгеолтехиздат, 1960.

172. Крпкогорский А. Н., Богусевич Л. Н. Фтор в природных водах Казахстана. Гидрохимические материалы, т. 21. М., изд-во АН СССР, 1953.

173. Куковский Е. Г. Некоторые кристаллохимические аспекты выветривания минералов кристаллических пород Украинского щита. В кн.: «Химический состав и внутреннее строение минералов. Киев, изд-во «Наукова думка», 1964.

174. Куковский Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. Киев, изд-во «Наукова думка», 1966.

175. Куковский Е. Г. Кристаллохимические аспекты выветривания минералов (силикатов). В сб. Материалы к совещанию по геохимии гипергенеза. Тезисы докладов. Минск, 1964.

176. Куситасева В. М., Меламед И. Л. Состав на българските минералните води. София. «Медицина и физкультура», 1958.

177. Кэй М. Геосинклинали Северной Америки. М., изд-во иностр. лит., 1955.

178. Лапицкий А. В., Власов Л. Г. Изучение состояния ниобия в разбавленных растворах органических кислот. — «Радиохимия», 1965, т. 7, вып. 2.

179. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во иностр. лит., 1954.

180. Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд. ЛГУ, 1957.

181. Левина С. Д. Минеральные формы вольфрама в окисленных скарнах Средней Азии. — «Зап. Всесоюз. мин. об-ва», ч. 83, № 2, 1954.

182. Леонова Л. Л. К вопросу об источнике бора в термальных водах Горячего пляжа (о. Кунашир). — «Геохимия», 1969, № 10.

183. Лепешков И. Н. Физико-химические исследования природных солей Цай-дама (КНР). — «Журнал неорганической химии», 1959, вып. 10, № 4.

184. Летников Ф. А. Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. М., «Недра», 1965.

185. Лисицын А. К. О формах нахождения урана в подземных водах и условиях его осаждения в виде UO_2 . — «Геохимия», 1962, № 9.

186. Лисицын А. Н., Мормиль С. И. Применение гидрохимического метода при

поисках бериллия. — «Разведка и охрана недр», 1963, № 2.

187. Логинова Л. Г., Галицына Э. И. Спектрофотометрический метод количественного определения лития, рубидия, цезия, стронция в подземных водах. В кн.: Новые методы анализа химического состава подземных вод. М., Изд. ВСЕГИН-ГЕО, 1967.

188. Ломашов И. П., Лосев Б. И. Германий в ископаемых углях. М., Изд-во АН СССР, 1962.

189. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., «Химия», 1965.

190. Макаренко Ф. А., Поляк Б. Г., Смирнов Я. Б. Геотемпературное поле на территории СССР. В кн.: Тепловой режим недр СССР. М., «Наука», 1970.

191. Малинин С. Л. Физико-химическая характеристика углекислых гидротерм. В кн.: Геохимические исследования в области повышенных температур и давлений. М., «Наука», 1965.

192. Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964.

193. Марковский Л. Я. Кислородные соединения бора. В кн.: Бор, его соединения и сплавы. Киев. Изд. АН УССР, 1960.

194. Математические методы геохимических исследований. М., «Наука», 1966.

195. Мерилл Д., Ханда М. Методы выделения и определения бериллия в осадках и природных водах. В кн.: Вопросы геохимии и геохронологии океана. М., «Мир», 1965.

196. Методическое руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при гидрогеохимических поисках рудных месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1961.

197. Микельсон Э. Э. К вопросу о поисках месторождений эндогенного бора гидрохимическим методом. Инф. сб. ВСЕГЕИ, № 56, Л. Изд. ВСЕГЕИ, 1962.

198. Миллер А. Д., Либина Р. И. Концентрирование соосаждением с карбонатом кальция и определение ряда микроэлементов природных вод, водных вытяжек и сточных вод. — «Журнал прикладной химии», 1959, т. XXXII, № 12.

199. Миллер А. Д., Либина Р. И., Данилов В. Я. Определение ниобия в природных водах и вытяжках из рыхлых отложений на месторождениях редкометалльных пегматитов. В кн.: Опыт разработки гидрохимических методов поисков. М., Госгеолтехиздат, 1959.

200. Мицкевич Б. Ф. Результаты изучения подвижности редких элементов в природных водах. — В кн.: Тр. I Укр. гидрогеологич. совещания», т. I, Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
201. Мищенко К. П. Вычисление энергии сольватации ионов. — «Журнал физической химии», 1952, т. XXVI, вып. 12.
202. Могаровский В. В., Мельниченко А. К. О нижней возрастной границе флюоритовых месторождений южного склона Гиссарского хребта. — «Докл. АН СССР», 1967, т. 172, № 5.
203. Морачевский Ю. В., Шипунова Л. Г. Соосаждение вольфрама с гидроокисью железа. — «Уч. зап. ЛГУ», № 297, серия хим. наук, вып. 19, 1960.
204. Морозов Н. П. К геохимии щелочных элементов в речном стоке. — «Геохимия», 1969, № 6.
205. Муликовская Е. Н., Толстихин О. Н. О содержании германия в воде некоторых источников Камчатки. — «Геохимия», 1958, № 4.
206. Мясников В. С. Получение синтетического шеелита и некоторые соображения о его генезисе и природе. — «Докл. АН СССР», 1941, т. 33, № 6.
207. Назаренко В. А., Андрианов А. М. Комплексные соединения германия и состояние его в растворах. — «Успехи химии», 1965, т. 34, вып. 8.
208. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М., Атомиздат, 1971.
209. Немодрук А. А., Каралова З. К. Аналитическая химия бора. М., Изд-во АН СССР, 1963.
210. Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
211. Нисимура М. Химическое изучение горячих источников Японии. Содержание бора в горячих источниках Японии. — Реф. журн. «Химия», 1958, № 7, 21055, — Реф. журн. «Химия», 61356, 1956.
212. Новиков А. И. Соосаждение вольфрама с гидроокисью железа. — «Журнал аналитической химии», т. 15, 1960, № 6.
213. Новоселова А. В. Об осаждении гидроокисей железа и бериллия из фтористых соединений. — «Журнал общей химии», 1946, т. XVI, вып. 4—5.
214. Новоселова А. В. Строение и превращение фтористых соединений бериллия. — «Уч. зап. МГУ», вып. 17, 1955.
215. Новоселова А. В., Бацанова Л. Р. Аналитическая химия бериллия. М., «Наука», 1966.
216. Новохатский И. П., Калинин С. К. Литий в термальных водах Казахстана. — «Докл. АН СССР», 1940, т. 29, № 1.
217. Овчинников А. М. Минеральные воды. М., Госгеолтехиздат, 1963.
218. Овчинников Л. Н. Некоторые закономерности магматического рудообразования. В кн.: Генетические проблемы руд. М., Госгеолтехиздат, 1960.
219. Огильви Н. А. Вопросы теории геотемпературных полей в приложении к геотермическим методам разведки подземных вод. В кн.: Проблемы геотермии. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1959.
220. Орлова Е. В. Особенности геологической обстановки вулканогенно-осадочных месторождений бора на примере бороносных провинций Северной и Южной Америки. М. Изд. ОНТИ ВИМС, вып. 13, 1961.
221. Осинский А. В. О находке люнебургита на Керченском п-ове. — «Тр. ВНИИГалургии». Т. 40. Л., Госхимиздат, 1960.
222. О существовании в глубоких горизонтах Ловозерского массива фторсилкатных рассолов с резкощелочной (рН 12) реакцией. — «Геохимия», 1969, № 7. Авт. С. Р. Крайнов, А. Н. Мерьков, Н. Г. Петрова, И. В. Батуриная, В. М. Жарикова.
223. Паулинг Л. Природа химической связи. М.—Л., Госхимиздат, 1947.
224. Пачаджанов Д. Н. Основные черты геохимии ниобия и тантала в осадочном процессе. Автореферат канд. дисс. ГЕОХИ АН СССР, 1963.
225. Пачаджанов Д. Н. Основная черта геохимии элементов-гидролизатов в осадочном процессе и ее возможное объяснение. — «Геохимия», 1964, № 12.
226. Певзнер Ц. В., Щека И. А. Гидролиз ниобия в сернико-кислых растворах. — «Журнал прикладной химии», 1968, т. 41, вып. 12.
227. Пенчева Е. Н. О распространении редких щелочных элементов в термоминеральных водах Болгарии. — «Докл. Болг. АН». 1966. Т. 19, № 7.
228. Пенчева Е. Н. Особенности гидрогеохимии рублидия и цезия. — «Докл. Болг. АН», 1966. Т. 19, № 9.
229. Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М., «Недра», 1965.
230. Перрин Д. Органические аналитические реагенты. М., «Мир», 1968.
231. Петров П. С., Пенчева Е. Н. Вверху гидрохимията на редките и разсеяни елементи в българските минерални води. —

«Изв. на геол. инст. Болг. АН», София, 1962.

232. Пиннекер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М., «Наука», 1966.

233. Питьева К. Е. Опыт поисковых гидрохимических исследований на редкие элементы в области избыточного увлажнения. Сб. статей по вопросам гидрогеологии и инженерной геологии. Изд-во МГУ, 1962.

233а. Питьева К. Е. О геохимии бериллия, титана, лития, ниобия и циркония в природных водах. В кн.: Вопросы формирования химического состава. Изд-во МГУ, 1963.

234. Плотников В. И. Соосаждение вольфрама с гидроокисями металлов. — «Журнал неорганической химии». 1968, вып. 1.

235. Плотников В. И. К проблеме осаждения и адсорбции ионов с труднорастворимыми осадками. — «Вестн. АН Каз. ССР», 1969, № 6.

236. Поваренных А. С. Твердость минералов. Киев. Изд-во АН УССР, 1963.

237. Польшов Б. Б. Кора выветривания. Л., Изд-во АН СССР, 1934.

238. Посохов Е. В. По поводу статьи А. А. Алексеева «Фтор в акратотермах». — «Геохимия», 1957, № 7.

239. Посохов Е. В., Калинин С. К. Спектроскопическая характеристика термальных и холодных источников и горных рек В. Казахстана. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1943, № 6.

240. Разложение некоторых минералов органическими кислотами. В кн.: Химия земной коры. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1963. Авт. И. И. Гинзбург, Р. С. Яшина, И. А. Матвеева, В. В. Беляцкий, Т. С. Нужделовская.

241. Распределение редких земель в литосфере и космосе. М., «Мир», 1968. Авт. Л. А. Хэскин, Ф. А. Фрей, Р. А. Шмитт, Р. Х. Смит.

242. Разумовский А. К. Логнормальный закон распределения вещества и его свойства. — «Зап. ЛГИ». Т. 20, 1948.

243. Резников А. А., Муликовская Е. Н., Соколов И. Ю. Методы химического анализа природных вод. М., «Недра», 1970.

244. Ронов А. Б., Балашов Ю. А., Мигдисов А. А. Геохимия редкоземельных элементов в осадочном цикле. — «Геохимия», 1967, № 1.

245. Рыженко Б. Н. Ионные равновесия в условиях гидротермального процесса. В кн.: Геохимические исследования в об-

ласти повышенных температур и давлений. М., «Наука», 1965.

246. Рыженко Б. Н. Определение константы диссоциации фтористоводородной кислоты и условия замещения кальцита флюоритом. — «Геохимия», 1965, № 3.

247. Рысс И. Г. Химия фтора и его соединений. М., Госхимиздат, 1956.

248. Рысс И. Г., Кулиш Н. Ф. Общая константа равновесия гидролиза иона гексафтор-германата GeF_6^- при 25° С. «Журнал неорганической химии», 1965, т. 10, № 8.

249. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М., «Наука», 1966.

250. Савченко Г. С., Тананаев И. В. О форме комплексных фторалюминатов в водных растворах. «Журнал общей химии», 1951, т. 21, № 2.

251. Садецкий-Кардош Э. О. О некоторых характерных миграционных явлениях в процессах петрогенеза. В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. М., Изд-во АН СССР, 1961.

252. Самуэльсон О. Ионнообменные разделения в аналитической химии. — М.—Л., «Химия», 1966.

253. Сауков А. А. Несколько замечаний о гидротермальных растворах и гидротермальных месторождениях. — «Тр. ИГЭМ АН СССР. Вып. 46», М., Изд-во АН СССР, 1960.

254. Севастьянов А. И., Руденко Н. П. Изучение соосаждения индикаторных количеств бериллия с гидроокисью железа. — «Вестн. МГУ. Химия», 1965, № 1.

255. Семенов А. Д., Залетов В. Г. и др. Опыт определения миграционных форм растворенных веществ в природных водах. Гидрохимические материалы, т. 47, Л. Гидрометеоздат, 1968.

256. Семенов Е. И. Литиевые и другие слюды и гидрослюды в щелочных пегматитах Кольского п-ова. — «Тр. Минер. муз. АН СССР». Вып. 9. М., Изд-во АН СССР, 1959.

257. Семенов Е. И. К геохимии и минералогии гипергенных эпitherмальных процессов в щелочных массивах и их пегматитах. В кн.: Минералогия и генезис пегматитов. М., Изд-во АН СССР, 1960.

258. Семенов Е. И. Минералогия редких земель. М., Изд-во АН СССР, 1963.

259. Семенов Е. И. К минералогии ниобия и тантала в коре выветривания. В кн.: Минералогия пегматитов и гидротермалитов щелочных массивов. М., «Наука», 1967.

260. Серебряников В. В. Химия редкоземельных элементов. Т. 1 и 2. Томск. Изд-во Томск. гос. ун-та, 1961.

261. Серебрякова М. Б. Опыт применения физико-химических методов для экспериментального определения форм нахождения урана в подземных водах. — «Геохимия», 1964, № 9.

262. Смирнов С. И. Рудоносный ли флюид был вскрыт глубокой скважиной в долине Империад, Южная Калифорния. — «Бюлл. МОИП. Отдел геол.», 1967, № 3.

263. Смирнов С. И. Вероятностно-статистические закономерности распределения химических элементов в подземных водах. Сб. Гидрогеохимические материалы. М., Изд-во АН СССР, 1963.

264. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд-во АН СССР, 1947.

265. Смирнов Я. Б., Поляк Б. Г. Тепловой поток на территории СССР. В кн.: Тепловой режим недр СССР. М., «Наука», 1970.

266. Смирнов Я. Б. Методы интерпретации данных о тепловом потоке. — В кн.: Тепловой режим недр СССР. М., «Наука», 1970.

267. Смольянинова Н. Н. и др. Гипергенный шеелитиз месторождения Акчатау. — «Тр. Минер. музея АН СССР». Вып. 19. 1969.

268. Смышляев С. И., Эделева Н. П. Определение $PRCaF_2$. — «Изв. вузов. Химия и хим. технология». 1962, т. 5, № 6.

269. Современная химия координационных соединений. М., Изд-во иностр. лит., 1963.

270. Солодов Н. А. О некоторых тенденциях в развитии минерально-сырьевой базы редких щелочных элементов. В кн.: Редкие элементы. М., Изд. ИМГРЭ, 1968.

271. Спиригина А. И. Определение растворимости боратов в воде. — «Тр. ВНИИГалургии. Вып. 27», 1953.

272. Старик И. Е. Основы радиохимии. Л., «Наука», 1969.

273. Степанов И. С. О вторичном обогащении на месторождениях вольфрама в Бовливи. «Советская геология», 1956, № 50.

274. Сухарев Г. М., Гарауха Ю. К., Цогоев В. Г. Гидрогеологические и геотермические условия района Кармадонских минеральных источников. — «Тр. Грозн. нефт. ин-та». М., «Недра», 1968, вып. 29.

275. Тананаев И. В., Дейчман Э. Н. О некоторых свойствах растворов фтористого бериллия. — «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1947, № 6.

276. Тананаев И. В., Щеглова Е. П. «Журнал неорганической химии», 1961, № 6.

277. Тананаев И. В., Шпирт М. Я. Химия германия. М., «Химия», 1967.

278. Тектоника Европы. Объяснительная записка к международной тектонической карте Европы. М., «Наука», 1964.

279. Тимченко Т. И. Процессы изменения трифлиина из пегматитов Сибири. — «Тр. минер. музея АН СССР. Вып. 13». Изд-во АН СССР, 1962.

280. Титлянова А. А. О поведении рубидия и цезия в почвах. — «Почвоведение», 1962, № 3.

281. Турчинский В. П. Марганец-вольфрамовое орудение в северных предгорьях Терской — Алатау. (Зап. Кирг. отд. Всес. минер. об-ва), вып. 5, Фрунзе. Изд-во АН Кирг. ССР, 1965.

282. Тютина Н. А., Алесковский В. Б. Влияние почвенных кислот на миграционную способность ниобия. — «Тр. ИМГРЭ АН СССР», М., Изд-во АН СССР. 1961, № 7.

283. Тютина Н. А. Исследование состояния ниобия в природных водах и разработка методов анализа при гидро- и биогеохимических поисках. Автореферат канд. дисс., ЛГУ, 1961.

284. Уайт Д. Е. Термальные источники и эпитермальные месторождения. В кн.: Проблемы рудных месторождений. М., Изд-во иностр. лит., 1959.

285. Уайт Д. Е., Андерсон Е. Т., Груббе Д. Е. О вероятном рудообразующем магматическом рассоле и метаморфизирующихся породах, вскрытых глубокой скважиной в Ю. Калифорнии. В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. М., «Мир», 1965.

286. Удодов П. А., Онуфриенко И. П., Парилов Ю. С. Опыт гидрогеохимических исследований в Сибири. М., «Высшая школа», 1962.

287. Ферсман А. Е. Геохимия. Избр. труды. Изд-во АН СССР, тт. III, IV, 1955—1958.

288. Ферсман А. Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. Избр. труды, т. 2. Изд-во АН СССР, 1953.

289. Фридман Я. Д., Долгашова И. В. О фторкарбонатах редкоземельных элементов. «Журнал неорганической химии», 1964, т. 9, вып. 3.

290. Фридман Я. Д., Сорочан Р. И., Сарбаев Д. Д. Растворимость карбонатов редкоземельных элементов в растворах карбонатов калия. В кн.: Исследования

по химии редких и сопутствующих им элементов. Фрунзе, ИЛИМ, 1966.

291. Фридман Я. Д., Горохов С. Д. Растворимость и термическая диссоциация фторкарбонатов редкоземельных элементов. «Журнал неорганической химии», 1969, т. 14, вып. 10.

292. Химия редких и рассеянных элементов. М., «Высшая школа», 1965.

293. Хитаров Н. И. Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях. — «Геохимия», 1957, № 6.

294. Хитаров Н. И., Колонин Г. Р. О переходе редких щелочных элементов из альбитированного микроклина в раствор в гидротермальных условиях. В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. Изд-во АН СССР, 1962.

295. Хлопин В. Г. Материалы Урмийской экспедиции 1916 г. Физико-химическая часть. Борноокислые источники Карской области и СЗ Персии в физико-химическом и промышленном отношении. Пг. Научн. хим.-техн. изд-во, 1923.

296. Хлопин В. Г. Бор. В кн.: Нерудные ископаемые. Т. I, Л. Изд. АН СССР (КЕПС), 1926.

297. Хоذاковский И. Л., Мишин И. В., Жогина В. В. О температурной зависимости произведения растворимости и некоторых пределах химического состава гидротермальных растворов. — «Геохимия», 1966, № 7.

298. Хорстман Э. Л. Распределение лития, рубидия и цезия в изверженных и осадочных породах. В кн.: Геохимия редких элементов. М., Изд-во иностр. лит., 1959.

299. Христофоров Б. С. О механизме образования ферритунгстита. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1955, № 1.

300. Хьюитт Д. Структурные особенности Мохавской пустыни. В кн. Земная кора. Изд-во иностр. лит., 1957.

301. Черняев И. И., Щелоков Р. Н. Комплексные аквафторсалатные соединения уранил — аквопентацид ряда. «Журнал неорганической химии», т. VI, вып. 3, 1961.

302. Чистов Л. Б. Особенности редкоземельной минерализации руд коры выветривания карбонатитовых месторождений В. Сибири. «Геология рудных месторождений», 1965, т. 7, № 3.

303. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955.

304. Шлезингер Н. А., Фейгельсон И. Б., Спиригина А. И. О растворимости боратов

натрия в насыщенных растворах NaCl в присутствии сернистого магния. — «Докл. АН СССР», 1938, т. XX, 2—3.

305. Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах. М.—Л., «Химия», 1964.

306. Шоу Д. М. Геохимия микроэлементов кристаллических пород. М., «Недра», 1969.

307. Щеглов А. Д. Металлогения областей автономной активизации. М., «Недра», 1968.

308. Щеглов А. Д. Флюоритовые месторождения-индикаторы процессов тектономагматической активизации. — «Докл. АН СССР», 1969, т. 188, № 2.

309. Щелоков Р. Н., Беломестных В. Н. Взаимное замещение фтор и оксалатлигандов в соединениях уранила. «Журнал неорганической химии», 1969, т. 14, № 1.

310. Щербаков А. В. Геохимические критерии окислительно-восстановительных обстановок в подземной гидросфере. — «Советская геология», 1956, сб. 56.

311. Щербаков А. В. Гидрогеохимические исследования при поисках и разведке бороносных вод. М., Госгеолтехиздат, 1961.

312. Щербань И. П. К вопросу о некоторых возможных формах переноса кремния в водных растворах и об условиях образования кремнезема. — «Докл. АН СССР», 1967, т. 177, № 5.

313. Щербина В. В. Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза. — «Геохимия», 1956, № 5.

314. Щербина В. В. Геохимические основы разделения РЗЭ. В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 3. М., Госгеолтехиздат, 1959.

315. Щербина В. В. Способы выяснения форм переноса геохимических элементов в геохимических процессах. — «Геохимия», 1962, № 11.

316. Щербина В. В. Нахождение элементов в природе в виде хлоридов и фторидов в зависимости от положения элементов в периодической системе. — «Геохимия», 1963, № 8.

317. Щербина В. В. Геохимические особенности бора, определяемые его положением в периодической системе и его кристаллохимией. В кн.: Геохимия эндогенного бора. М., «Наука», 1968.

318. Щербина В. В., Абакиров Ш. А. О формах переноса тория в гидротермальных растворах. — «Геохимия», 1967, № 2.

319. Щербина В. В., Иванова Г. Ф. Важнейшие химические свойства молибдена и вольфрама. В кн.: Геохимия молибдена и вольфрама. М., «Наука», 1971.

320. Щерев К. Минералните води в България. София, «Наука и изкуство». 1964.
321. Эймс Л. Л. О месторождении бентонитов в Хекторе (Калифорния). — В кн.: Вопросы минералогии глин. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
322. «Экспериментальные исследования по разложению минералов органическими кислотами». М., «Наука», 1968.
323. Эллис А. Дж. Геохимия гидротерм вулканических районов. В кн.: Проблемы геохимии. М., «Наука», 1965.
- 323а. Эллис А. Дж. Химия некоторых исследованных геотермальных систем. В кн.: «Геохимия гидротермальных рудных месторождений». М., «Мир», 1970.
324. Эль-Вардани Э. К геохимии германия. В кн.: Геохимия редких элементов. М., Изд-во иностр. лит., 1959.
325. Эрнст Д., Бокучава Л. О содержании органических кислот в некоторых минеральных водах. — «Тр. Груз. политехн. ин-та», Тбилиси, 1969, № 4.
326. Юань Цзян-ци. Типы соленых озер в бассейне Цайдам. — Реф. журн. геология, 1960, № 6.
327. Юл Ж., Кэнделл М. Теория статистики. М., Госстатиздат, 1960.
328. Яккин А. А. Закономерности размещения и формирования флюоритовых месторождений Забайкалья. М., Госгеолтехиздат, 1962.
329. Яржемский Я. Я. Минералогия и петрография калийных солей. В кн.: Вопросы геологии агрономических руд. М., Изд-во АН СССР, 1956.
330. Яржемский Я. Я. Проблема поисков боратового сырья в галогенных толщах СССР. — «Советская геология», 1958, № 7.
331. Яржемский Я. Я. Вопросы формирования боратов. Л., «Недра», 1968.
332. Яцмирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1951.
333. Яцмирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959.
334. Яцмирский К. Б. Химия комплексных соединений, редкоземельных элементов. Киев, «Наукова думка», 1966.
335. Яцмирский К. Б. К определению понятия «комплексное соединение». «Журнал неорганической химии», 1967, т. 12, вып. 11.
336. Яцмирский К. Б. Комплексообразование и периодическая система элементов. В кн.: Сто лет периодического закона химических элементов. М., «Наука», 1969.
337. Abele G. Die Heil und Mineralquellen Südbauerns. München, 1950.
338. Ahrens L. H. Lognormal distribution of the elements. A fundamental law of geochemistry and its subsidiary. — «Geoch. et Cosm. acta.» 1954, v. 5.
339. Allen E. T., Zies E. G. A chemical study of the fumaroles of the Katmai region. — «Nat. Geogr. Soc. Contributed. Tech. Papers» Katmai series, 1923, No 2.
340. Alva Saldano L. Estado actual y posibilidades de la explotación de las borateras de Chilicolpa. — «Bull. Soc. quim Peru.» 1954, 20, N 3.
341. Ames L. Kinetics of caesium reactions with some inorganic cation exchange materiales. — «Americ. Mineralogist», 1962, v. 47, N 9—10.
342. Антонијевић Д., Јаковлевић К., Шибалић М. Садржај флуора у минералним водама Србије. — «Гласник Хиг. ин-та» 1960, т. 9 № 3—4.
343. Aweston J. Hydrolysis of tungsten (VI) ultracentrifugation, acidity, measurements and raman spectre of polytungstates. — «Inorg. Chem.», 1964, v. 3, N 7.
344. Baric L. Searlesit von Lopare in Nordstebenbosnien. — «Ber. Dtsch. Ges. Geol. Wiss.», 1966, Bd. 11, N 4.
345. Brown I. Indias mineral wealth. Oxford, 1955.
346. Bjerrum I., Schwarzenbach G., Silen L. Stability constants. Part II. Inorganic ligands. London, 1958.
347. Catalano L. R. Boratera de Coahuaima. — «Bull. Dir. Gen. Geol. Hydrol.» Buenos Aires, 1930, N 89.
348. Chatonier D. Determination of lithium in several waters of the Centre. — «Bull. Soc. pharmacie Bordeaux.», 1955, v. 94.
349. Chapman D. Electronegativity and the Stability of metall complexis. — «Nature», 1954, 174.
350. Choinacka I. Mobility of tungstates and their polimerisation. — «Rocz. Chem.», 1967, 41, N 5.
351. Choinacka I. Zastosowanie W¹⁸⁵ do badania procesow agregacji w roztworach wolframianow. — «Nukleonika», 1967, v. 12, N 9.
352. Clarke F. W. The data of Geochemistry. «U. S. Geol. Surv.» 1924, Bull. 770.
353. Codell M. Analytical chemistry of titanium metals and compounds. New York—London, 1959.
354. Cadish I. Zur Geologie der Schweizer Mineral und Thermaguellen. Basel, 1931.
355. Coetzee I. L., Edwards C. The Mima Hill Carbonatite, Coast Province, Ke-

- nya. — «Trans. a Proc. Geol. Soc. S. Africa, 1959, v. 62.
356. **Craig A., Boato G., White D.** Isotopical geochemistry of thermal waters. — «Bull. Geol. Soc. Am.» 1954, v. 65, N 12, p. 2.
357. **Cadek I., Malkovsky M.** Procesy mineralizace na Teplicku a Ustecku a jejich vyznam pro hydrogeologii. — «Geol. Průskum», 1962, N 1.
358. **Cadek I. Malkovsky M.** On some problems of metal transport and of the deposition of ore components at low temperature the region of Teplice in Northern Bohemia. В кн. Проблемы постмагматического рудообразования. Прага, 1963.
359. **Cadek I. Kacura G., Malkovsky M.** Geneticke vstahy mezi termami a neoidni mineralizaci hornin v oblasti Teplice a Usti na Labem. — «Vestn. — Ustred. Ustavu geol.», 1963, t. 38, N 4.
360. **Cadek I. Malkovsky M.** Transport of fluorine in natural waters and precipitation of fluorite at low temperatures. — «Acta Univ. Carolinae Geol.», 1966, N 4.
361. **Dall Alggio M., Giannotti G.** Distribution and circulation of barium, rubidium, strontium and caesium in natural waters around the Casaccia Nuclear centre. Disposal of radioactive Wastes into the ground. Vienna, 1967.
362. **Deutsches Baderbuch.** Leipzig, 1907.
363. **Degens E. T., Williams E. G., Keith M. L.** Environmental studies of carboniferous sediments. Geoch. criteria for differentiating marine and fresh water shales. — «Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.», 1967, v. 11, N 5.
364. **Doucet S. M.** Sur les conditions d'alteration et de migration dans les eaux naturelles de mineraux reputes stables cassiterite, wolframite, beryll. — «Bull. Bureau rech. geol. et minieres.», 1964, N 1.
365. **Ehlmann A. J., Mitchell R. S.** Behoite β -Be (OH)₂ from the rode ranch pegmatite Llanocounty, Texas. — «Amer. miner.», 1970, vol. 55, N 1, 2.
366. **Ellis A. J., Mahon W. A.** Geochemistry of the Ngawha hydrothermal area. — «New Zealand J. Science.», 1966, v. 9.
367. **Ellis A. J.** Present day hydrothermal systems and mineral deposits. Mining and petroleum geology. 1970. London.
368. **Ellis A. J., Wilson S. H.** The geochemistry of alkali metal ions in the Wairakey hydrothermal system. — «N. Z. J. Geol. and Geoph.», 1960, 3, N 4.
369. **Ellis A. J., Sewell J. R.** Boron in waters and rocks of New Zealand hydrothermal areas. — «N. Z. J. Sci.», 1963, 6, N 4.
370. **Ernst W., Kreici-Graf K., Werner H.** Parallelsierung von Leithhorizont im Ruhr-carbon mit Hilfe des Bohrgehaltes. — «Geochim. et Cosmoch. acta.», 1958, v. 14, N 3.
371. **Faucherre J., Fromage F., Gobron R.** Preparation a l'etat solide et structure en solution des carbonates complexes des lanthanides. — «Revue de chimie minerale.», 1966, t. 3.
372. **Foshag W. F.** The origin of the colemanite deposits of California. — «Econ. Geol. 1921, v. 16, N 3.
373. **Foshag W. F.** Saline lakes of the Mohave district region. — «Econ. Geol.», 1926, v. 21, N 1.
374. **Foshag W. F.** Searlesite from Esmeralda County Nevada. — «Amer. Miner.», v. 19, N 6, 1934.
375. **Frank M.** Der Wasserschatz in Gesteinskörper Württembergs (Hydrologie und chemism). Bd VIII, 1951.
376. **Frank M.** Die Liebenzeller Thermen in Württembergischen Schwarzwald. (Hydrologie und chemism). 1941, Hft. 19, 20.
377. **Fleischer M.** Fluorine content of ground water in the conterminous U. S. — «Geol. Soc. Amer. Spec. Papers, 1968, N 90.
378. **Gale H. S.** Geology of the Kramer Borate district Kern county California. — «Calif. J. Mines and Geol.», 1946, v. 42, N 4.
379. **Gautier A., Glasman P.** Sur le fluor dans les eaux minerales. — «Bull. Soc. Chimie.», 1914, 15.
380. **Golding R. M., Speer M. J.** Alkali ion analisis of thermal waters in New Zealand. — «N. Z. J. of Sci.», 1961, v. 4, N 2.
381. **Goldschmidt V. M.** Geochemistry. Oxford, 1954.
382. **Gortani M.** Proposal to classify genetically the thermal Italian springs. Assoc. Interm. d'Hydro. Scient. Assembl. Gen. Oslo. 1948, v. 3.
383. **Graham E. R.** The weathering of some boron-bearing minerals. — «Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.», 1957, v. 21, N 5.
384. **Grand L., Van Uitert W., Feznelius W., Douglas B.** Studies on coordination compounds IV. A comparison of the chelating tendencies of β -diketons toward divalent metals. — «J. Am. Chem. Soc.», 1953, v. 75.
- 384a. **Grasu V.** Apele minerale din RPR. — «Stud. techn. Econ. comit. Geol. RPR». Ser. B., 1952, pt 1-5, v. 35, N 35, 38, Bucuresti.
385. **Harder H.** Beitrag zur Geochemie des Bors. Nachrichten der Academia der Wis-

senschaften in Göttingen, N 5—6, 1959, N 1, 1961. Русск. перевод «Геохимия бора». Недра. М., 1965.

386. **Hem J. D.** Aluminium species in water. Trace Inorganic in Water Wash, 1968.

387. **Hensel J.** Balneografia Slovenska. Bratislava, 1951.

388. **Hynje O.** Hydrogeologia CSSR. II. Mineralni Vody. Praha, 1963.

389. **Jakobs D. G.** Sorption of casium by Conasauga schale. — «Health phys.», 1960, 4, N 2.

390. **Jordanov N., Haverov I.** Löslichkeitsprodukt der normalen karbonate einiger dreiwertiger seltener Erden. — «Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie», 1966, B 347, H. 1—2.

391. **Kent L.** Thermal waters of Society South Africa. — «Transaction and Proceeding of the Geol. Society of South Africa», 1950, v. 52.

392. **Kimura K., Yokoyama Y., Ikeda N.** Geochemical studies on the Minor Constituents in Mineral springs of Japan. Assemblée General de Rome. Association d'Hydrologie 1954, v. 2.

393. **Kreici-Graf K., Hecht F., Passer W.** Über Oil feldwasser des wiener Beckens. — «Geol. Jahrb.», 1957, Bd. 74.

394. **Lindgren W.** The hot springs of Ojo Caliente. — «Econ. Geol.», 1910, 5.

395. **Logan J. A.** Origin of Boron in the ground waters of California. — «Bull. Geol. Soc. Amer.», 1951, v. 62, N 12.

396. **Landergren S.** Contribution of the geochemistry of boron in some Swedish sediments, rock and iron ores. The boron cycle in the upper lithosphere. — «Arkiv Kemi. Mineral. o. Geol.» 1945, Bd. 19A, N 26.

397. **Landergren S.** On the distribution of boron on different size classes in marina sediments. — «Geol. fören i Stockholm förland». 1958, Bd. 80, N 1.

398. **Landergren S.** Sur la distribution du bore dans les sediments marins argileux. — «Topogr. et geol. profound Oceaniques» Paris CNRS, 1959.

399. **Mahon W. A.** Natural hydrothermal systems and the reaction of hot waters with sedimentary rocks. — «N. Z. J. Sci.», 1967, v. 10, N 1.

400. **Mahon W. A.** Fluorine in the natural thermal waters of New Zealand. — «N. Z. J. Sci.», 1964, v. 7, N 1.

401. **Marotta D., Sica C.** Composizione e classificazione della acqua minerale Italiana. — «Ann. di chim. appl.», 1933, v. 23, fac. 6.

402. **Mayhew E. I., Heylman E. B.**

Concentrated subsurface brines in the Moab region Utah. — «Utah. Geol. and Mineral. Spec. Studies.» 1965, N 13.

403. **Mazzoni J.** Soffioni boraciferi Toscani e glimpiani. Larderello. 1951.

404. **Merill D., Honda M.** The sedimentary geochemistry of the berillium isotopes. — «Geoch. et Cosm. acta.», 1960, v. 18.

405. **Michels F.** Zur Geologie der Wiesbadener Mineralquellen. — «Z. Dtsch. Geol. Ges. Hannover.», 1955, Bd. 106.

406. **Nasini F. J.** Isoffioni e lagoni della Toscana la industria boracifera. Roma, 1930.

407. **Nenadovic L.** Banje Morska i klimatska mesta v Jugoslavie. Beograd, 1936.

408. **Nencetti M. R.** Echantillonnage et analyse des eaux des sources thermalles on provehant des manifestations vaporeuses. U. N. Conf. New sources Energy, 1961.

409. **Nussberger G.** Die Mineral und Heilquellen der Schweiz. Bern, 1937.

410. **Osterreich** Baderbuch. Wien, 1914.

411. **Poth G.** The occurrence of brine in western Pennsylvania. — «Bull. Penns. Geol. Surv.», 1962, N M 47.

412. **Penta F.** Ricerche e studi sui fenomeni esalativo-idrotermali ed il problema della forze endogene. — «Ann. della Associazione Geofisica Italia.» Roma, 1954.

413. **Pentcheva E. N.** Sur le critere microchimique caracterisant les eaux thermales azotees de Bulgarie. — «Bull. de la Soc. franc. de Mineralogie et de cristallografie.», 1967, XC.

414. **Pentcheva E. N.** Sur la distribution des elements rares et disperses dans des eaux saeles Souterraines Bulgaries. — «Compt. rend. Acad. Bulg. Sci.», 1965, 18, N 2.

415. **Petrescu P., Lupan S.** Analize de ape executate in anii 1941—1947. — «St. techn. Econ. Inst. Geol. Rom.», 1948, N 29, Bucuresti.

416. **Pitulescu G.** Analize de ape mineral din RPR. — «Comit. Geol. Studi techn. Econ. com. Geol. RPR.», 1954—1956, N 37—40, Bucuresti.

417. **Prerovsky K.** Ceskoslovenske lasne. Praha, 1957.

418. **Ringwood A. E.** The principles governing trace elements distribution during magmatic cristallisation. pt. I. The influence of electronegativity. — «Geoch. et Cosm. acta.», 1955, 7.

419. **Robertson C.** Solubility implications of apatite in sea water. — «Geol. Surv. Profess. Paper.», 1966, N 550—D.

420. **Robinson W. O., Bastron H., Murata K. J.** Biogeochemistry of the rare-

- elements with particular reference to hickory trees. — «Geoch. et cosm. acta», 1958, 14.
421. **Russel R. T.** Fluorine hot springs at Poncha springs. Colorado. — «Bull. Geol. Soc. Amer.», 1948, v. 59, N 12.
422. **Schofield J. C.** Boron in some New Zealand ground waters. — «N. Z. J. Geol. and Geoph.», 1960, v. 3, N 1.
423. **Schoeller H.** Contribution a l'etude du fluor des eaux souterraines. — «Ann. d'Institute d'Hydrologie et de climat.» 1952, v. XXIII, F. I(72).
424. **Schulhof O.** Magyarorszag asvany-es gyogyvizei 1957, Budapest.
425. **Schulz R. K., Overstret R. Barchad J.** On the chemistry casium in soils. — «Soil. Sci.», 1960, 89, N 1.
426. **Sen-Gupta A.** Complex Carbonates of beryllium. — «Science and Culture.», 1960, v. 25, N 7.
427. **Sillen L., Martell A.** Stability constants of metall complexes. London, 1964.
428. **Smith W.** Borate deposits in the Mohave Region California. — «Mines. Mag.», 1958, v. 48, N 7.
429. **Smith W.** Boron and borate distribution in the western United States. — «Bull. Geol. Soc. Amer.», 1958, v. 69, N 12.
430. **Sobotka H., Reiner M.** Chemical composition of lithia spring near Mcleod, Montana. — «Amer. J. Sci.», 1941, v. 239.
431. **Straub J.** Erdefüi gyogyvizek asvany vizek kemial összetetele kulonos tekin-tetele ritkabb alkatreskere es ezek biochemical. Jelentosegere, 1950, kot. 39, fus 1.
432. **Suchy K.** Berillium v frantiskola-senskych mineralnich vodach. — «Fysiatr. vestn.», 1958, v. 36, N 3.
433. **Suchy K.** Berillium v pramenach karlovarskych a maryanskolasenskych vodach. — «Fysiatr. vestn.», 1960, v. 38, N 3.
434. **Santrucek P.** Puvod mineralisace pramenu Frantiskovych Lasni s hlediska geologiskeho. — «Vestn. ustred. ustavu geol.», 1957, v. 32, N 5.
435. **Santrucek P.** K puvodu minerali-zace frantiskolasenskych mineralnich vod. — «Vestn. ustred. ustavu Geol.», 1965, 40, N 3.
436. **Teepie J. E.** The industrial develop-ment of Searles lake brines. — «Amer. Chem. Soc.» Monographser., 1929, N 49.
437. **Tomic D.** O koncentration fluore slovenskis termalni vodach. — «Arch. kemi. Jugosl.», 1950, 22, Beograd.
438. **Trace** Inorganic in water. Wash. 1968.
439. **Turekian K., Wedepohl K. H.** Distribu-tion of the elements in some mayor units of Earth Crust. — «Bull. Amer. Geol. Soc.», 1961, v. 72.
440. **Urbain P., Dodel P.** «Annales d'Inst. Hydrol et de climat.» NN 23, 28, 35, 46, 63, 76, 77, 80, 1930—1956.
441. **Usumasa Y.** Chemical investigation of hot springs in Japan. Tokyo, 1965.
442. **Vrba J.** Otázka vyskuty fluorovych vod. — «Vesmir.», 1956, 35, N 8.
443. **Vrba J.** Genese fluorovych vod. — «Vestn. Ustred. Ustavu geol.», 1959, T. 34, N 5.
444. **Walton A. I.** Nucleation of crystals from solution. — «Science», 1965, v. 148, N 3670.
445. **White D. E.** Thermal waters of volca-nic origin. — «Bull. Geol. Soc. America.», 1957, v. 68, N 12 pt. I.
446. **White D. E.** Magmatic, connate and metamorphic waters. — «Bull. Geol. Soc. Amer.», 1957, v. 68, N 12.
447. **White D. E., Robertson C.** Sulphur Bank California a mayor hot spring quick-silver deposits. — «Petrologie Studies.» 1962. Русск. перевод: Инф. сообщ. ВИАМС 1963, вып. 34.
448. **Wetzel W.** Bor. Die Wichtigstein Lagerstätten der Nicht-Erze. Bd. V, 1933. Berlin.
449. **Witson C. L., Wilson D. W.** Comp-rehensive Analitical chemistry. v. I. A. Am-sterdam. 1961.

Предисловие	3
I. Характеристика применявшихся химико-аналитических расчетных и экспериментальных методов	5
Химико-аналитические методы (5). Физико-химические расчеты (8). Экспериментальные методы (12). Статистическая обработка информации (15).	
II. Предварительные соображения о формах миграции редких элементов в подземных водах	17
III. Геохимия фтора в подземных водах	27
Разложение минералов фтора, переход фтора из минералов в воду	27
Общие сведения о фоновых содержаниях фтора в грунтовых водах	29
Геохимия фтора в грунтовых водах районов месторождений редких элементов	31
Месторождения в кислых магматических и осадочных породах (31). Месторождения массивов щелочных пород (37). Месторождения, залегающие в галогенных породах (44). Об условиях образования флюорита в зоне гипергенеза фторсодержащих месторождений (47)	31
Геохимия фтора в азотных термальных трещинно-жильных и пластово-трещинных водах, способность этих вод к образованию флюоритовой минерализации	48
Общие выводы о геохимии фтора в подземных водах	60
IV. Геохимия редких элементов-комплексобразователей (ниобий, титан, редкоземельные элементы, бериллий) в подземных водах	62
Ниобий.	62
Специфика аналитического определения ниобия в водах (62). Гипергенные изменения ниобийсодержащих минералов щелочных пород (63). Распространение ниобия в водах массивов щелочных пород (64). Формы нахождения ниобия в подземных водах (67). Влияние химического состава подземных вод на осаждение ниобия природными сорбентами (74). Общие выводы о геохимии ниобия в водах ниобийсодержащих месторождений (77).	
Титан.	78
Особенности методики аналитического определения титана в водах (79)	

Геохимические диапазоны миграции титана в подземных водах (80).	
Редкоземельные элементы	86
Гипергенные изменения редкоземельных минералов (88). Распределение и вероятные формы нахождения редкоземельных элементов в природных водах (88). Некоторые общие вопросы геохимии редкоземельных элементов в природных водах (98). Об образовании некоторых редкоземельных минералов в зоне гипергенеза (101).	
Бериллий.	103
Изменение основных минералов бериллия в поверхностных условиях (104). Особенности геохимии бериллия в грунтовых водах бериллийсодержащих месторождений (105). Особенности распространения бериллия в водах глубоких горизонтов горноскладчатых областей (118).	
V. Геохимия катионогенных элементов в подземных водах (редкие щелочные элементы)	120
Гипергенное разложение первичных минералов, содержащих редкие щелочные элементы (120). Формы нахождения и особенности концентрирования редких щелочных элементов в водах (125). Осаждение редких щелочных элементов из вод (127). Основные черты геохимии редких щелочных элементов в грунтовых водах районов месторождений редких элементов (129). Особенности геохимии редких щелочных элементов в углекислых и термальных водах (135).	
VI. Геохимия анионогенных элементов в подземных водах	148
Вольфрам.	148
Разложение минералов вольфрама в поверхностных условиях (148). Формы нахождения вольфрама в водах (150).	
Осаждение вольфрама из вод (151). Особенности геохимии вольфрама в грунтовых водах вольфрамовых месторождений и азотных термальных водах кристаллических пород (155). Участие подземных вод в образовании экзогенных месторождений вольфрама (161).	
Германий.	165
Общие особенности распространения и формы миграции германия в углекислых и азотных термальных водах (165). Происхождение германия в углекислых и азотных термальных водах (172).	
Бор.	176
Разложение минералов бора в поверхностных условиях (176). Формы нахождения бора в подземных водах (181). Осаждение бора из вод (182). Геохимия бора в подземных водах районов его месторождений (186). Геохимия бора в углекислых и термальных водах (192). Пояса бороносных вод (205).	
VII. Общие особенности геохимии и миграции редких элементов в подземных водах	211
Формы нахождения редких элементов в подземных водах (212). Влияние кислотно-щелочных условий подземных вод на миграцию и концентрирование в них редких элементов. Гидрогеохимические диапазоны водной миграции редких элементов (212). О связи гидрогеохимических особенностей редких элементов с их положением в периодической системе Д. И. Менделеева (220). Горизонтальная и вертикальная зональности	

распределения редких элементов в подземных водах (226). Вероятно-статистические закономерности распределения редких элементов в подземных водах (229).

VIII. Гидрогеохимические условия водного рассеяния элементов вокруг месторождений	233
Характеристика водных ореолов рассеяния основных генетических типов месторождений редких элементов (233). Гидрогеохимические поисковые признаки месторождений редких элементов (257).	
IX. Гидрогеохимические условия концентрирования редких элементов в подземных водах глубоких горизонтов горноскладчатых областей.	260
Общие условия формирования углекислых и углекисло-азотных вод, обогащенных редкими элементами (261). Типы гидрогеологических структур, вмещающих углекислые и углекисло-азотные воды, обогащенные редкими элементами, гидрогеологические и гидрогеохимические особенности этих структур (272).	
Основные результаты и выводы	275
Список литературы	278

СТАНИСЛАВ РОМАНОВИЧ КРАЙНОВ
ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

(в связи с геохимическими поисками
месторождений)

Редактор издательства Л. Н. Федорова
Оформление художника А. Д. Смелякова
Технический редактор В. В. Соколова
Корректор Л. В. Сметанина

Сдано в набор 14/XII 1972 г.
Подписано в печать 8/VI 1973 г. Т-09924.
Формат 70 × 90¹/₁₆. Бумага № 1.
Печ. л. 18,5. Усл. п. л. 21,64. Уч.-изд. л. 22,58.
Тираж 1600 экз. Заказ 2215/4199-2.
Цена 2 р. 62 к.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12,
Третьяковский проезд, 1/19.
Ленинградская типография № 6
«Союзполиграфпрома» при Государственном
комитете Совета Министров СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
196006, Московский пр., 91.

847