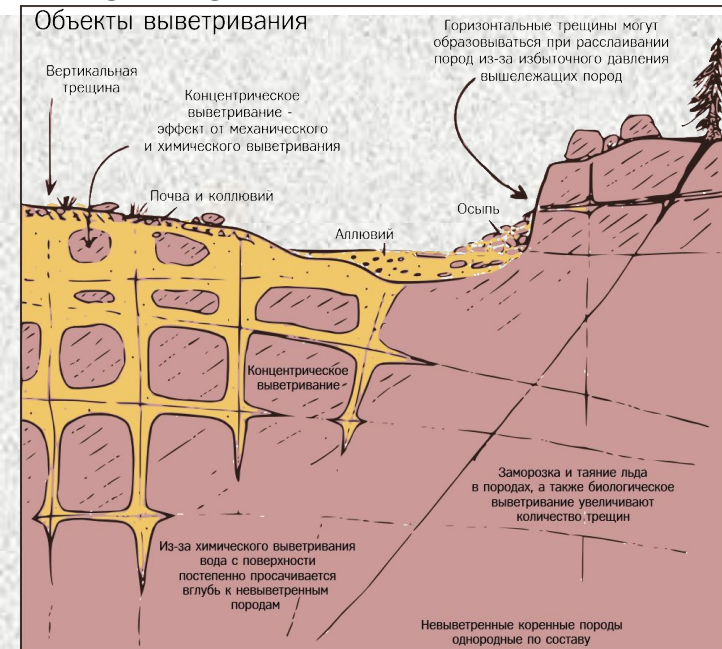


ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

Выветривание – это совокупность процессов механического и химического преобразования пород и минералов под действием экзогенных факторов (свободный кислород, вода и растворенные в ней вещества, колебания температуры и др.) Различают физическое и химическое выветривание.

Физическое выветривание – это механическое разрушение пород и минералов. Количественно оно всегда преобладает и наиболее интенсивно протекает в районах с сухим жарким климатом. Физическое выветривание не меняет химизма исходных пород и минералов за исключением того, что возрастает окисленность элементов переменной валентности.

Химическое выветривание – это химическое разложение минералов выветриваемых пород. Устойчивость породообразующих силикатов к химическому выветриванию можно описать последовательностью обратной ряду Боуэна.



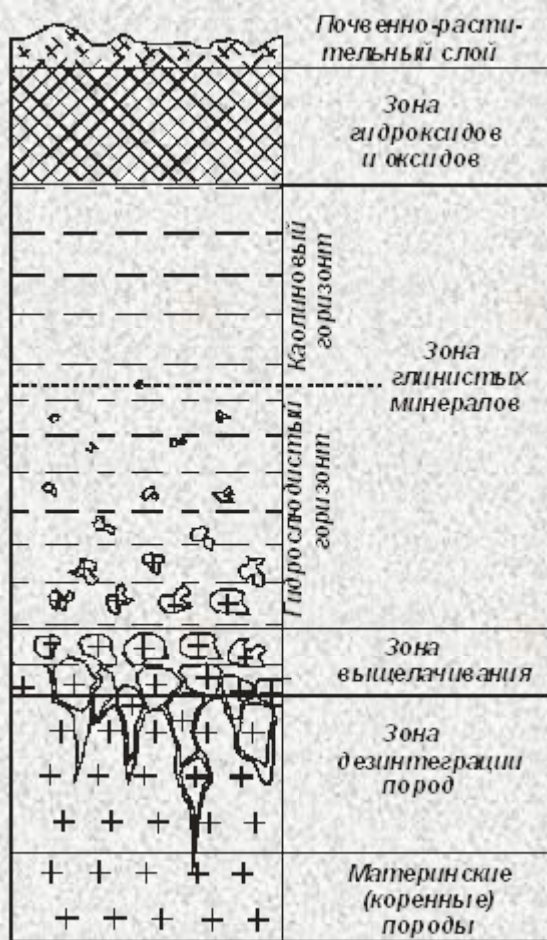
В отношении других минералов можно отметить, что более устойчивыми являются кислородсодержащие минералы катионов высокой валентности (рутил T_2O_2 , корунд Al_2O_3 , циркон $Zr[SiO_4]$, кварц SiO_2 и др.). Наименее устойчивыми являются сульфиды.

КОРА ВЫВЕТРИВАНИЯ

Корой выветривания называются породы, измененные в результате воздействия атмосферных агентов, почвенных и грунтовых вод, грунтового воздуха и жизнедеятельности организмов.

Коры выветривания можно разделить на **первичные (автохтонные)**, или **остаточные, и вторичные (аллохтонные)**, или переотложенные. Первичная кора формируется целиком или частично на месте тех пород, за счет которых она образовалась; вторичная возникает путем переотложения продуктов первичной коры.

Отличительной чертой коры выветривания является вертикальная зональность химического и минерального состава и строения, отсутствующая в породах иного происхождения.



В самой верхней зоне, наиболее близкой к поверхности, развиваются процессы окисления и заканчиваются процессы гидролиза. Здесь образуются конечные продукты разложения: гидроокислы Fe, Mn, Ti, Al.

Под ней следует зона гидролиза, конечного выщелачивания и начала окисления; силикаты начинают распадаться на гидроокислы и кремнекислоту, минералы закиси железа частично окисляются, происходит накопление глинистых минералов.

Ниже следует зона, где происходит главным образом выщелачивание оснований силикатов и заканчивается гидратация минералов.

К наиболее характерным реликтовым первичным минералам относятся титаномагнетит (ильменит), рутил, магнетит, хромшпинелиды, кварц, нередко тальк, циркон и турмалин.

К числу процессов зоны гипергенеза относятся:

- 1) реакция гидролиза (нейтрализации);**
- 2) обменные реакции с образованием труднорастворимых соединений;**
- 3) окислительно-восстановительные реакции;**
- 4) комплексообразование;**
- 5) коллоидно-химические процессы;**
- 6) биохимические процессы.**

РОЛЬ pH В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ (РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА)

При температуре 22°C и давлении 760 мм в воде, идеально-лишенной CO₂ и других растворенных газов, концентрация ионов H⁺ равна концентрации ионов OH⁻ и составляет 1,00 · 10⁻⁷, а ионное произведение воды K_w=[H⁺][OH⁻]=10⁻¹⁴.

Для удобства пользования этими величинами по предложению датского химика Серенсена условились обозначать величиной pH величину логарифма концентрации ионов водорода, взятую со знаком минус:

$$pH = -\log [H^+]$$

Тогда для идеально-нейтрального раствора (при 22°C) pH=7,00, для кислых растворов pH<7, для щелочных – pH>7.

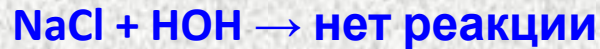
Гидролиз – разложение исходного вещества в результате взаимодействия с водой. Гидролиз очень характерен для силикатов и алюмосиликатов. При этом каркасная структура полевого шпата превращается в слоистую, характерную для вторичных (гипергенных) глинистых минералов. Происходит частичный вынос кремнезема и присоединение гидроксильных ионов.

Гидролиз солей – это химическое взаимодействие ионов соли с ионами воды, приводящее к образованию слабого электролита.

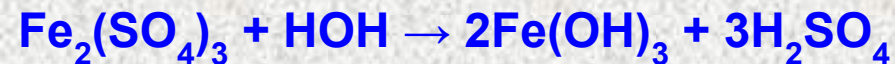
Если рассматривать соль как продукт нейтрализации основания кислотой, то можно разделить соли на четыре группы, для каждой из которых гидролиз будет протекать по-своему.

В зависимости от силы кислоты и основания в соли могут существовать четыре комбинации:

1) сильная кислота, сильное основание, например NaCl . Такая соль гидролизу подвергаться не будет, так как в этом случае слабый электролит не образуется. Практически среда раствора нейтральная, так как наряду с ионами Na^+ и Cl^- сосуществуют H^+ и OH^- -ионы;



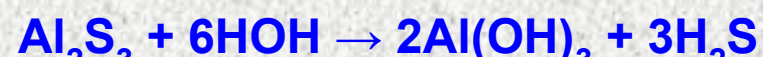
2) сильная кислота, слабое основание, например $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Такая соль подвергается гидролизу по аниону, в результате чего образуется слабый электролит, гидроксид ион и другие ионы. Реакция среды растворов кислая:



3) слабая кислота, сильное основание, например K_2CO_3 . В такой соли гидролизу подвергается катион. Анион CO_3^{2-} с H^+ -ионами образует слабодиссоциированную угольную кислоту H_2CO_3 , а K^+ -ионы и оставшиеся от диссоциации воды OH^- -ионы, не нейтрализуемые ушедшими в H_2CO_3 H^+ -ионами, обуславливают щелочную реакцию среды раствора K_2CO_3 ;



4) слабое основание, слабая кислота (редко). Такая соль гидролизуется и по катиону, и по аниону. В результате образуется малодиссоциирующее основание и кислота. pH растворов таких солей зависит от относительной силы кислоты и основания.



РОЛЬ РАСТВОРИМОСТИ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Проблема растворимости в геохимии занимает одно из важнейших мест, на ней основывается миграция химических элементов.

Для растворения вещества требуется, чтобы энергия гидратации L_p (определяемая как энергия, выделяющаяся при переносе газообразных ионов в раствор) превышала бы энергию кристаллической решетки, построенной теми же ионами.

Растворимостью соли (при данной температуре) называется количество соли, перешедшее в раствор, находящийся в равновесии с нерастворившейся солью, отнесенное к единице массы и объема раствора. Вещество в растворе находится в виде отдельных атомов, ионов, молекул или частиц.

Произведением растворимости называется постоянная величина, представляющая собой произведение концентрации катиона и аниона электролита в его насыщенном растворе

$$ПР = [A]^n * [X]^m, \text{ например } ПР \text{ PbCl}_2 = [Pb^{2+}] * [Cl^-]^2$$

где n и m - число ионов катиона и аниона, входящих в химическую молекулу соли $A_n X_m$.

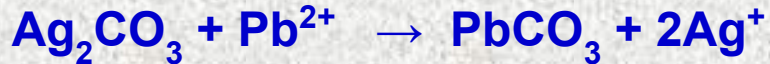
Значения произведения растворимости для разных веществ различны, но чем меньше значение ПР, тем менее растворимо соединение.

Растворимости и произведения растворимостей некоторых гидроксидов, карбонатов и сульфидов

Соединение	Растворимость, моль/л	Произведение растворимости
1	2	3
Ca(OH)_2	$2 \cdot 10^{-2}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$
Ag(OH)	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.52 \cdot 10^{-8}$
Mg(OH)_2	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-12}$
Mn(OH)_2	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-14}$
MgCO_3	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
ZnCO_3	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-8}$
BaCO_3	$9.0 \cdot 10^{-5}$	$6.15 \cdot 10^{-12}$
CaCO_3	$6.9 \cdot 10^{-5}$	$8.1 \cdot 10^{-9}$
SrCO_3	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{-9}$
CuCO_3	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-10}$
MnCO_3	$9.3 \cdot 10^{-6}$	$5.1 \cdot 10^{-12}$
FeCO_3	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-14}$
PbCO_3	$3.9 \cdot 10^{-7}$	$8.8 \cdot 10^{-11}$
Fe_2S_3	$9.8 \cdot 10^{-19}$	$1.0 \cdot 10^{-83}$
PbS	$3.3 \cdot 10^{-15}$	$2.5 \cdot 10^{-27}$ $1.1 \cdot 10^{-29}$
Bi_2S_3	$2.7 \cdot 10^{-15}$	$1.6 \cdot 10^{-72}$ $1 \cdot 10^{-97}$
ZnS	$3.5 \cdot 10^{-12}$	$1.2 \cdot 10^{-23}$; $4.6 \cdot 10^{-24}$ сфалерит $2.5 \cdot 10^{-22}$ вюртцит
FeS	$6.1 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-18}$ $3.8 \cdot 10^{-19}$

Пользуясь методами физико-химических вычислений, можно рассчитать процессы, протекающие в природе между труднорастворимыми солями.

Так, например произведения растворимостей Ag_2CO_3 и PbCO_3 равны $6,15 \cdot 10^{-12}$ и $1,5 \cdot 10^{-13}$ (по другим данным даже $3,3 \cdot 10^{-14}$). Поэтому реакция



будет сдвинута вправо.

Произведения растворимостей карбонатов Sr и Ba равны соответственно $1,6 \cdot 10^{-9}$ и $8,1 \cdot 10^{-9}$, а сульфатов $2,8 \cdot 10^{-7}$ и $1,0 \cdot 10^{-10}$, поэтому естественно, что целестин (SrSO_4) в присутствии виверита (BaCO_3) существовать не может



т.е. будет устойчивой ассоциация барита со стронцианитом.

Барит может заместиться виверитом только тогда, когда отношение концентрации

$$\frac{a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{SO}_4^{2-}}} \geq 58.$$

То есть, в присутствии доломита и кальцита устойчивым будет целестин.

Из общего сульфатного раствора барит и целестин могут кристаллизоваться одновременно, если концентрация ионов Sr^{2+} в 2800 раз больше концентрации бария.

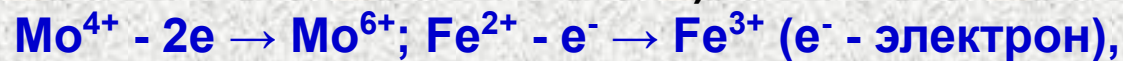
Процессы кальцитизации флюорита, или обратный процесс - замещение флюоритом известняка (где трудно ожидать встретить кислые растворы) будут определяться величинами произведений растворимости



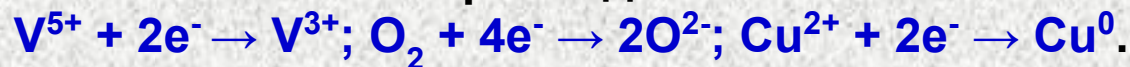
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Окислительно-восстановительными процессами называются такие химические процессы, при которых меняются валентности реагирующих ионов.

Окислением является реакция с отдачей электронов (увеличением степени окисления или валентности)



а восстановление - с присоединением:

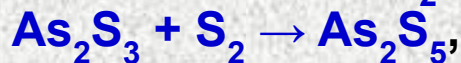
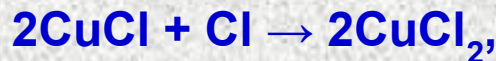


В каждом окислительно-восстановительном процессе имеется атом (ион), отдающий свои электроны, и атом (ион) другого элемента, принимающий их, поэтому всякая окислительная реакция неразрывно связана с восстановительной:

$\text{Ti}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$ - титан окислился, а железо восстановилось до двухвалентного.

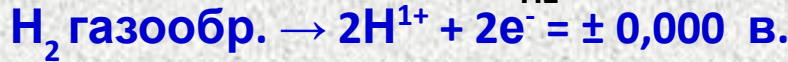
$\text{Ni} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ni}^{2+}\text{O}^{2-}$ - металлический никель окислился до состояния катиона Ni^{2+} , а атомарный кислород восстановился до аниона O^{2-} .

Окисление осуществляется не только кислородом, но и любым другим анионообразователем, например:

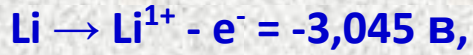


а также ионом, обладающим более высоким окислительно-восстановительным потенциалом.

спровождает передачу электрона – реакция электрохимическая, она сопровождается образованием разности потенциалов между окислителем и восстановителем. Условились за нулевой уровень принимать реакцию в кислом растворе (рН 0, $P_{H_2} = 1$ атм)



Тогда наиболее электроотрицательной будет реакция (отдача электрона)



а наиболее электроположительной (притяжение электрона)



(по другим данным +2,65 в).

Электроотрицательность – это относительная способность атомов притягивать электроны при связывании с другими атомами

Направление окислительно-восстановительной реакции определяется величинами потенциалов: более электроположительная реакция является окислительной по отношению к более электроотрицательной.

Величины окислительно-восстановительных потенциалов позволяют предугадать (и объяснить) парагенетические ионы различных валентностей.

В связи с тем, что железо является наиболее распространенным в земной коре элементом, присутствующим в разных степенях окисления, им обычно пользуются в качестве эталона "восстановительной" и "окислительной" среды.

Так, в присутствии Fe^{2+} в кислом растворе могут с ним сосуществовать Ti^{3+} , Ti^{4+} , V^{3+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Mo^{5+} , Mo^{6+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , U^{4+} , U^{6+} , W^{6+} , Pb^{2+} и не могут с ним сосуществовать V^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{4+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , JO_3^- , NO_3^- , SeO_3^{2-} , Pb^{4+} . С Fe^{3+} в кислом растворе могут быть Ti^{4+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mo^{5+} , Mo^{6+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Ni^{3+} , U^{6+} , UO_2^{2+} , NO_2^- , NO_3^- , SeO_3^{2-} , Pb^{2+} , Pb^{4+} .

Многие элементы, образующие изоморфные смеси в эндогенных минералах, разделяются в зоне окисления, так как величины окислительно-восстановительных потенциалов этих элементов различны. Так, марганецсодержащий сидерит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{CO}_3$ сульфидных месторождений в кислой среде зоны окисления переходит в раствор. Железо легко окисляется до трехвалентных соединений, а марганец в кислой среде остается двухвалентным, следовательно, образование пиролюзита возможно только из щелочных растворов. Отделение Se от S обусловлено более легкой окисляемостью серы, чем селена. Об отделении селена (окисляющегося до труднорастворимых селенитов тяжелых металлов) от окисляющейся до сульфатов серы в 1938 г. сообщил В.М.Гольдшмидт, подтвердив это термодимическими данными.

Более легкая окисляемость V до ванадатов, чем Cr до хроматов объясняет значительно более широкое распространение в природе ванадатов, чем хроматов.

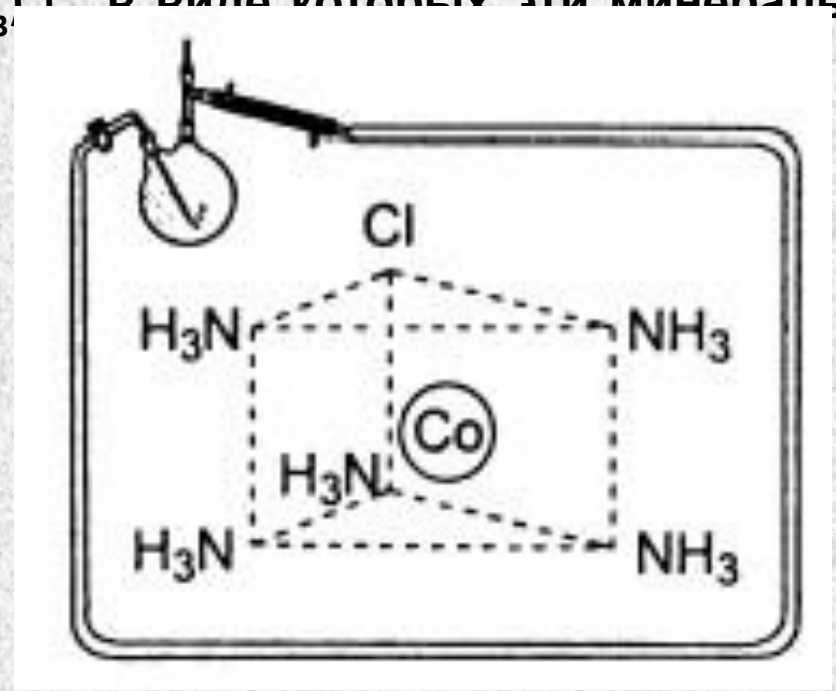
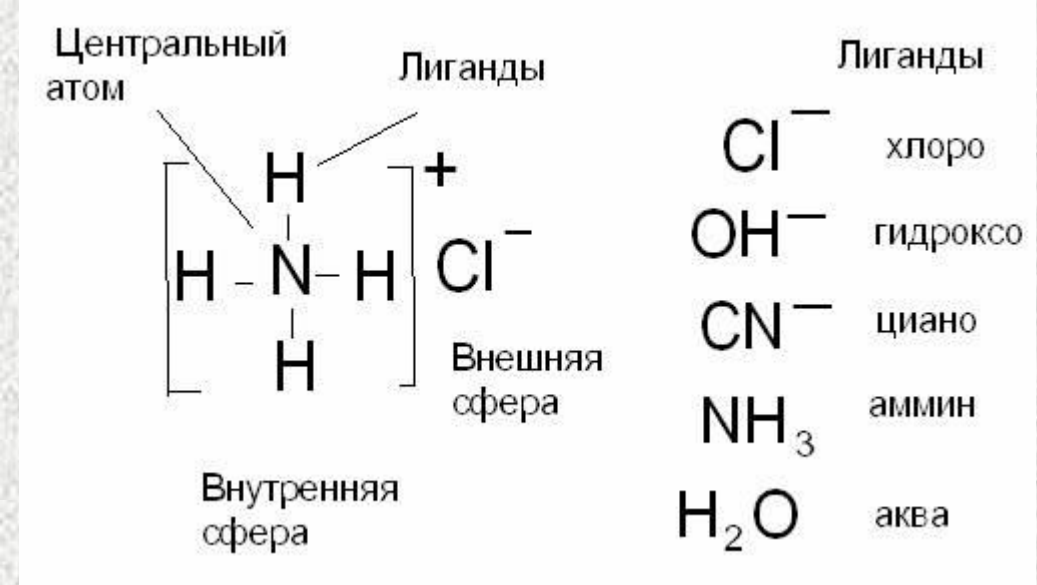
Говоря об окислительно-восстановительных процессах земной коры, нельзя оставить без внимания роль восстановителей, среди которых в зоне гипергенеза самую существенную роль играют органические соединения, действующие как непосредственно, так и через восстановленные ими сульфаты до сероводорода (при участии сульфатредуцирующих бактерий), окисное железо до закисного и т.д.

Таким образом, в ходе окислительно-восстановительных реакций величины потенциалов окислителя и восстановителя меняются до тех пор, пока не сравняются, т.е. будет достигнуто равновесие и реакция прекратится.

Под **комплексными соединениями** понимают такие, в узлах кристаллической решетки которых помещаются комплексные ионы, самостоятельно существующие в растворе и по своим химическим свойствам отличающиеся от свойств слагающих их элементов.

Комплексные соединения имеют очень большое значение для геохимии и в частности для миграции в гипергенных условиях. Из химии известно, что комплексные соединения характеризуются аномальной растворимостью.

В качестве примеров условий образования комплексных соединений могут быть приведены такие минералы, как кераргирит AgCl и шарпит $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, характеризующиеся плохой растворимостью в воде. Но если на первый подействовать водой с высоким содержанием NaCl , а на второй - с содержанием Na_2CO_3 , то получатся легкорастворимые комплексные соединения состава $\text{Na}[\text{AgCl}_2]$ и $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, в виде которых эти минералы перейдут в раствор.



Элементами-комплексобразователями служат ионы, обладающие большой поляризационной способностью, т.е. ионы сравнительно высокой валентности, соответственно с небольшим ионным радиусом. Очень благоприятны для этого элементы с достраиваемыми электронными оболочками (Fe, Cr и т.д.) и элементы, образующие катионы с 18-электронной внешней оболочкой (Ag, Hg, Cu и т.д.), которые играют в комплексном ионе роль "центрального" атома.

Аддендами, или **лигандами**, иначе **радикалами**, окружающими центральный атом, могут быть F^{1-} , CO_3^{2-} , анионы органических кислот и т.д., которые как бы "экранируют" центральный атом.

Отношение произведения концентраций свободных ионов, находящихся в равновесии с комплексными ионами, называют "**константой нестойкости**".

Например, константа нестойкости аниона HgJ_4^{2-} будет

$$K = \frac{[Hg^{2+}][J^{1-}]^4}{[HgJ_4^{2-}]} = 10^{-31}.$$

Чем меньше величина этой константы (т.е. чем больше число, стоящее со знаком минус в показателе степени), тем прочнее данный комплекс.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГЕОХИМИИ

К числу таких процессов могут быть отнесены следующие:

1. **Образование зелей**, т.е. коллоидных растворов, содержащих значительно большее количество труднорастворимого вещества, чем то, которое может удержаться в насыщенном истинном растворе.

2. **Коагуляция** - выпадение зелей в осадок в виде геля. Происходит под влиянием повышения температуры, но чаще под действием повышенной концентрации солей.

3. **Пептизация** - процесс, обратный коагуляции, когда под влиянием определенных электролитов (а в отдельных случаях и при разбавлении соленых вод пресными) коагель вновь переходит в золь.

4. **Явления адсорбции и десорбции**. Коллоидные частицы представляют собой неправильные очень малые обломки кристаллической решетки. Такая структура коллоидных частиц способствует поглощению ими из ненасыщенных растворов ионов посторонних веществ, понижающих их удельную поверхностную энергию. Это явление называется **адсорбцией**, когда речь идет о поверхностном поглощении, или **абсорбцией**, когда вещество проникает и внутрь коллоида. В обобщенном виде явление поглощения называют просто **сорбцией**. Сорбция всегда селективна, т.е. данный коллоид сорбирует только определенные вещества и не сорбирует других, присутствующих часто в значительно более высоких концентрациях.

5. **Взаимное осаждение (соосаждение) коллоидов** происходит, если коллоидные частицы несут электростатические заряды противоположных знаков.

БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Самым ярким биохимическим процессом является эндотермический процесс **фотосинтеза**, приводящий к восстановлению (прямо или косвенно) такого прочного соединения, как H_2O с выделением свободного кислорода, а освобождающийся водород с CO_2 образуют органические соединения.

В результате жизнедеятельности организмов в них часто происходит значительное накопление таких элементов, которые в окружающей среде присутствуют в незначительных количествах, как, например, йод в морской капусте или кремний в кремнистом скелете некоторых микроорганизмов.

В присутствии органического вещества сульфаты бактериями восстанавливаются до сульфидов; существуют бактерии, способствующие окислению серы (в присутствии влаги воздуха) в серную кислоту.

Эти примеры ярко демонстрируют своеобразную специфику биохимических процессов.

ПЕРЕНОС ВЕЩЕСТВ В ЭКЗОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Подвергшиеся выветриванию, как химическому, так и механическому, в виде обломков, тонкой взвеси и растворов вещества переносятся поверхностными водами на большие расстояния, в главной своей массе достигая морских бассейнов.

Перенос ветром (для песков пустыни это очень существенный фактор) происходит в отличие от водных растворов только механически и с точки зрения геохимических процессов не представляет для нас интереса.

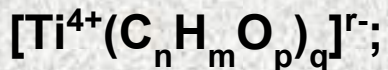
Химические элементы, находящиеся в растворенном состоянии в водах рек, могут присутствовать:

1) в виде элементарных катионов: Na^{1+} , K^{1+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и анионов Cl^{1-} , SO_4^{2-} , HCO_3^{1-} , NO_3^{1-} и анионов органических кислот;

2) в виде комплексных анионов типа $[\text{Y}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$; $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, $[\text{Be}(\text{HCO}_3)_4]^{2-}$ или с органическими аддендами типа



или



3) в виде коллоидных растворов (золей) $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др., в частности многих органических соединений;

4) в виде растворенных молекул: многие растворимые органические соединения, в частности углеводороды типа $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, а также молекулы неорганических солей, которые не полностью диссоциируют на ионы.

В природных водах неизменно протекают химические реакции, связанные с растворением легкорастворимых соединений из омываемых горных пород и с привнесением соединений притоками иной минерализации.

Кроме того, имеют место метасоматические ионно-обменные реакции с омываемыми породами типа:



Очень большое значение имеют реакции, вызванные жизнедеятельностью организмов или продуктами их разложения. Кроме специфических биохимических реакций концентрации организмами SiO_2 , CaCO_3 и т.д. очень большое значение имеют восстановительные процессы действием органических соединений - продуктов распада. Например, восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} и тем более MnO_2 до соединений двухвалентного марганца, а при участии бактерий восстановление ионов SO_4^{2-} до S^{2-} в виде H_2S или связывающейся в форме марказита или пирита.

Продукты гидролиза $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (точнее $\text{FeO} \cdot \text{OH}$) $\cdot n\text{MnO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (образующиеся при окислении), коллоидная кремневая кислота, а также аморфные труднорастворимые органические соединения играют роль сорбентов, а так как сорбция всегда селективна, то собственно происходит обеднение раствора одними компонентами и относительное обогащение другими. Таким образом, природные воды претерпевают значительные изменения.

В результате таких изменений, меняется и химический состав преобладающих растворенных веществ реки от ее истоков до устья, т.е. можно говорить о *гидрохимических фациях рек* (Максимович, 1947).

По Г.А.Максимовичу, гидрохимическая фация рек "это такой участок русла, воды которого на всем своем протяжении характеризуются одинаковыми гидрохимическими условиями", определяемыми преобладающими компонентами (концентрация может несколько изменяться, но преобладание одних и тех же веществ сохраняется).

Гидрохимические фаии объединяются в формации по преобладающему компоненту:

- 1) кремнеземная;
- 2) гидрокарбонатная;
- 3) сульфатная;
- 4) хлоридная;
- 5) кальциевая, имеющая малое значение.

Преобладающие компоненты по мере повышения концентрации сменяются в таком порядке: $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{NaCl}$. Большие реки, особенно текущие в меридиональном направлении через разные климатические зоны, полифациальны.