

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

**А.П.Гожик, І.М.Байсарович, О.В.Зінченко,
С.Є.Шнюков**

ГЕОХІМІЯ ЗОНИ ГІПЕРГЕНЕЗУ

Посібник

Київ - 2018

УДК 550.4 (0,75)

А.П.Гожик, І.М.Байсарович, О.В.Зінченко, С.Є.Шнюков

ГЕОХІМІЯ ЗОНИ ГІПЕРГЕНЕЗУ
ПОСІБНИК. – К.: електронне видання. 2018 – 110 с.

Розглядаються поняття про гіпергенез та гіпергенні процеси, місце гіпергенних процесів в загальній еволюції хімічного складу земної кори, зв'язок геохімії гіпергенезу з іншими областями геохімічних досліджень доквілля.

Описані основні принципи і методи геохімічного вивчення гіпергенних процесів міграції речовини та гіпергенних систем. Вказана провідна геохімічна роль організмів в гіпергенних процесах та в формуванні геохімічних параметрів гіпергенних систем.

Розглядаються підходи до: визначення полів стійкості мінералів та іонів, прогнозування форм знаходження елементів і розрахунку їх активних концентрацій, прогнозування спрямованості гіпергенних процесів з врахуванням енергетичного і біохімічного чинників, визначення умов перебігу гіпергенних процесів за їх продуктами, визначення особливостей процесів міграції хімічних елементів в гіпергенних системах.

Для студентів які навчаються на другому і третьому рівнях вищої освіти за програмами спеціальностей Науки про Землю, Екологія, Технології захисту навколишнього середовища і Географія, а також фахівців і викладачів.

Рекомендована вченою радою ННІ «Інститут геології»
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
в якості посібника з дисципліни
«Геохімія та мінералогія зони гіпергенезу»
Протокол №13 від 24.04.2018 р.

© Автори:

канд. геол.-мін. наук, доцент кафедри мінералогії, геохімії та петрографії
Гожик А.П.,

e-mail: agp@univ.kiev.ua, andriy.gozhyk@gmail.com

канд.геол.мін.наук, доцент кафедри геології нафти і газу Байцсарович І.М.,

e-mail: iryna.baysarovych@gmail.com

доктор геол. наук, завідувач кафедри мінералогії, геохімії та петрографії
Шнюков С.Є.

e-mail: shnyukov@univ.kiev.ua

ЗМІСТ

	ВСТУП	4
1	Поняття про гіпергенез та зону гіпергенезу	5
	Частина I. Особливості застосування методів хімічної термодинаміки для характеристики зони гіпергенезу	15
2	Закон діючих мас і добуток розчинності	17
3	Співвідношення між активністю і концентрацією	23
	3.1 Активність газів і газових сумішей	23
	3.2 Активність води	24
	3.3 Розчинність і активність газів у водних розчинах.	25
	3.4 Активність іонів.	26
4	Енергетичні показники	29
	4.1 Вільна енергія реакції і концентрації речовин	29
	4.2 Енергетична спрямованість гіпергенних процесів	33
5	Визначення активності компонентів в системах	36
6	Реакції за участі газів	43
7	pH і Eh як інтегральні індикатори умов міграції елементів в зоні гіпергенезу	51
	7.1 Кислотно-лужні параметри	51
	7.2 Використання pH для характеристики середовища	55
	7.3 Окислювальні-відновні обстановки і розрахунок Eh	58
	7.4 Принципи побудови діаграм в координатах Eh-pH	65
	7.5 Аналіз процесів окиснення і відновлення з врахуванням ефективних зарядів атомів	73
	Частина II. Загальна характеристика зони гіпергенезу, гіпергенних процесів та їх продуктів	76
8	Межі стійкості природного середовища	76
	8.1. Роль біогенних чинників у формуванні Eh-pH середовища	77
	8.2 Геохімічні обстановки	81
	8.3 Геохімічні бар'єри	86
9	Класифікація процесів гіпергенезу та їх продуктів	92
	9.1 Класифікація головних гіпергенних процесів	92
	9.2 Головні продукти процесів вивітрювання	102
	Література	104
	Додатки	106

ВСТУП

В найрізноманітніших тілах зони гіпергенезу – корах вивітрювання, ґрунтах, поверхневих і підземних водних тілах, елементарних ландшафтах тощо відбуваються процеси і явища, подібні у хімічному сенсі, і водночас - суттєво відмінні від процесів і явищ характерних для магматичних систем. Геохімічні дослідження гіпергенних процесів і систем як особливої групи явищ лежать в основі методів геохімічних пошуків по вторинним ореолам, є важливими для з'ясування теоретичних і практичних питань екзогенного рудоутворення, седиментогенезу, ґрунтознавства, біогеохімії, ландшафтної геохімії, екології,

Геохімія зони гіпергенезу є одним із наукових напрямків започаткованих на початку ХХ-го сторіччя і отримавших розвиток вже в другій його половині. Теоретичною основою вчення про гіпергенез і геохімію гіпергенних процесів є дослідження В.І.Вернадського, А.Є. Ферсмана, Н.Б.Вассоевича, О.І.Перельмана, К.Г.Лукашева, Б.Ф.Міцкевича, Н.П.Солнцевої, М.А.Глазовської, Л.К.Яхонтової, М.С.Касімова, Е.Я.Жовінського.

Вивчення гіпергенних процесів з позицій геохімії і мінералогії є необхідною компонентою освітніх програм в галузі наук про Землю, теоретичної та прикладної екології, ландшафтознавства, агрономії тощо, для яких принципи і методичні підходи геохімії гіпергенезу виявились дуже продуктивними, склавши науково-методичну основу для вирішення актуальних практичних задач.

У посібнику розглядаються питання геохімічної поведінки елементів в гіпергенному циклі міграції, умови і фактори їх розсіяння та концентрації в гіпергенних об'єктах. Оцінюються можливості і обмеження застосування методів хімічної термодинаміки для прогнозу стійкості міграційних форм елементів і аналізу гіпергенних процесів і систем. Окрема увага приділяється питанню впливу живої речовини на перебіг гіпергенних процесів і на стійкість гіпергенних систем.

В даному посібнику узагальнюється досвід викладання даної проблематики у ННІ «Інститут геології» Київського національного університету імені Тараса Шевченка за останні 30 років.

1. ПОНЯТТЯ ПРО ГІПЕРГЕНЕЗ ТА ЗОНУ ГІПЕРГЕНЕЗУ

Термін **«гіпергенез»** («гіпергенні процеси») був введений О.Є.Ферсманом як геохімічне поняття ще в 1922 році і використовувався ним надалі як в широкому, так і у вузькому тлумаченні:

- в широкому розумінні - як термін, що в загальних рисах відповідає поняттю екзогенних процесів (протиставляється як антитеза до поняття ендегенних процесів). В цьому випадку гіпергенез включає наступні стадії (типи): власне *гіпергенез*, *педогенез* (*грунтоутворення*), *сингенез*, *катагенез*, *гідрогенез*, *біогенез*, *техногенез*;

- в вузькому розумінні - власне гіпергенез, який включає лише *гіпергенні зміни кристалічних порід*.

Таке подвійне трактування терміну самим автором обумовило, природно, розбіжності в розумінні обсягу цього терміну у пізніших дослідників (Полинов Б.Б., 1934; Гінзбург І.І., 1953; Вассоевич Н.Б., 1953-1962; Лукашов К.Г., 1962-1975; тощо).

В посмертному виданні праць О.Є.Ферсмана [19] *гіпергенез* визначається як *«поверхневі зміни порід і мінералів в корі вивітрювання та біосфері»*, а *гіпергенним геохімічним процесом* називається *«...весь комплекс хімічних та фізико-хімічних явищ, що відбуваються на межі між атмосферою та твердою Земною оболонкою»* (т.2, 1955).

Одним з найчіткіших і найменш внутрішньо неузгоджених є визначення гіпергенезу О.В.Сидоренка та К.Г.Лукашева (1971), яке ми, з деякими змінами і доповненнями, й беремо за основу:

Гіпергенез - це сукупність поверхневих процесів, яка включає вивітрювання, ґрунтоутворення, осадконакопичення, біогенез, та інші явища, пов'язані з руйнуванням і новоутворенням (мінеральної речовини, міграцією хімічних елементів та їх сполук в верхній частині земної кори, на поверхні Землі, в гідросфері і в атмосфері.

Багато суперечок викликає також обсяг і зміст іншого терміну, також введеного Ферсманом, - ***зона гіпергенезу***. Згідно до О.Є.Ферсмана зона гіпергенезу співпадає з областю розповсюдження життя на Землі, тобто з біосферою: *«зона поверхневих типів змін в земній корі – біосфера»*. В американській літературі для цієї зони існує інший термін - супергенна зона, що, на думку О.Є.Ферсмана, є граматично невірним - до грецького кореня додається латинський префікс (*Super, Supra*).

Існують і інші підходи до визначення обсягу зони гіпергенезу. Так, О.І.Перельман (який переважно слідує О.Є.Ферсману, і приймає термін «гіпергенні процеси» в тому ж розумінні, що й Ферсман) підкреслює, що не завжди зона гіпергенезу співпадає з межами біосфери, мотивуючи це тим що кріогенні і галогенні системи, нижня частина кори вивітрювання часто повністю (чи майже повністю) позбавлені життя. Тому в поняття гіпергенні процеси і зона гіпергенезу О.І.Перельман вкладає термодинамічний зміст, а саме: гіпергенні процеси - це процеси які відбуваються в області низьких температур і тисків.

Ще далі йдуть Л.К. Яхонтова і А. П. Грудєва (1992), які вважають що до зони гіпергенезу не належать зони осадконакопичення та діагенезу осадків, і звужують трактування терміну до області перебігу процесів формування ґрунту, кір вивітрювання і зон окислення родовищ корисних копалин, а також таких екзотичних процесів як «техногенез», «криогенез», «пластове окислення».

Н.Б. Вассоевич поділяє зону гіпергенезу на зони:

- прихованого гіпергенезу (або криптогіпергенезу), який відбувається в анаеробній обстановці;
- власне гіпергенезу (ідіогіпергенезу), для якого характерні аеробні умови.

Я.К.Писарчик вважала, що гіпергенними процесами охоплені не лише зони окислення та відновлення (ідіо- та криптогенез за Н.Б.Вассоевич), а й області проникнення (хоча б мінімального) поверхневих вод на глибину, а також області (зони) змішування поверхневих та глибинних вод - тобто зони уповільненого водообміну. В такому розумінні зона гіпергенезу може виходити за межі області проживання організмів, а її нижня межа стає невизначеною, сягаючи глибин порядку сотень метрів і перших кілометрів. Такі ж розбіжності існують і при визначенні верхньої межі зони гіпергенезу. Звідси слідує велика умовність в проведенні меж зони гіпергенезу та віднесенні тих чи інших геохімічних процесів до категорії гіпергенних. Саме тому в роботах ряду авторів зустрічаються й дуже загальні визначення поняття «зона гіпергенезу», наприклад: верхня частина земної кори де панують низькі тиски та температури.

В пізніх роботах К.Г. Лукашева (К.Г. Лукашев, 1973; К.Г. Лукашев, В.К.Лукашев, 1975 та ін.) замість поняття зона гіпергенезу запроваджено поняття «гіперсфера – зовнішня оболонка земної кори у взаємозв'язку і сукупності всіх ландшафтних комплексів». К..Лукашев називає її «самою динамічною і найбільш розмаїтою за характером взаємодії літосфери, атмосфери, гідросфери і біосфери оболонкою земної кори» в якій «найбільш активно, порівняно із с глибинними зонами Землі, відбувається зміна гірських порід, формування нових мінеральних комплексів». Саме гіперсфера, за словами К.Г.Лукашева є носієм життя на Землі, саме в ній утворюється ґрунт і створюється вся органічна речовина біосфери, яка потім формує різноманітні органогенні породи. В гіперсфері відбувається найбільш активний обмін речовини та енергії між внутрішніми оболонками Землі і атмосферою та гідросферою за участі променевої енергії Сонця і Космосу.

В географії зону гіпергенезу часто ототожнюють з ландшафтною сферою¹ – термін під яки розуміють або «особливу сферу географічної

¹ Головна відмінність ландшафтної сфери від глибших частин географічної оболонки за М.А.Глазовською [3] полягає в високій щільності живої речовини і фотосинтезуючій діяльності рослин, з чим пов'язане накопичення в ландшафтах сонячної енергії. Потужність ландшафтної сфери відносно невелика і визначається нижньою межею зони вільного водообміну (останню О.І.Перельман розглядає як важливий критерій при виділенні родів геохімічних ландшафтів) та тропопаузою (верхня частина тропосфери).

оболонки Землі, в якій процеси взаємодії літосфери, атмосфери, гідросфери, живої речовини, а по мірі розвитку людського суспільства і процеси техногенезу найбільш різноманітні, динамічні і підпорядковані в своєму прояві географічним закономірностям» [3, с.15], або «тонкий шар прямого дотику, контакту та енергійної взаємодії земної кори, повітряної тропосфери і водної оболонки» [11, с.37]. А на стику геохімії гіпергенезу та географії виник новий науковий напрямок - геохімія ландшафту – «наука про закономірності міграції, розсіяння та концентрації атомів в ландшафті» [3, с.14].

Зона гіпергенезу характеризується багатьма **специфічними особливостями**, головними з яких О.І.Перельман [13,17] вважає наступні:

1. Вона є самою динамічною і найбільш різноманітною за характером взаємодії літосфери, гідросфери, атмосфери і біосфери (тобто - твердої речовини, рідини, газоподібної речовини та живої матерії) з всіх оболонок Землі. В цій зоні найбільш активно, порівняно з іншими зонами Землі, відбуваються процеси змін гірських порід, утворення нових, відмінних від сформованих на великих глибинах, мінеральних комплексів. Для зони гіпергенезу характерне надзвичайне розмаїття мінеральних форм знаходження речовини, адже в ній представлені:

- первинні мінерали (стійкі до руйнації, або ті які ще не встигли зруйнуватися);
- проміжні продукти (гідромусковіти, гідрохлорити тощо);
- колоїдні продукти розпаду силікатів (гелі кремнезему, глинозему, оксидів заліза, марганцю тощо);
- кристалічні продукти цього розпаду в формі мінеральних солей, лужних і лужноземельних металів;
- продукти колоїдного синтезу і біогеохімічних реакцій.

2. Тільки в зоні гіпергенезу утворюється ґрунт і вся жива речовина, яка є гігантським акумулятором сонячної енергії. Остання зберігається не лише в вугіллі, торфі, нафті тощо, але й у всіх вадозних мінералах вуглецю та інших елементів. Таким чином, зона гіпергенезу є найбільш активною геосферою обміну речовини і енергії між літосферою та атмосферою, а в більш загальному, філософському розумінні - Землею і Космосом. Саме на цій підставі К.Г.Лукашев [10] виділив власне гіпергенний, гіпергенно-ендогенний та гіпергенно-космічний цикли хімічної міграції та енергійного кругообігу та обміну речовин на Землі.

3. Зона гіпергенезу є областю життя і грандіозної діяльності людини, яка створює нові чинники міграції, концентрації і розсіяння хімічних елементів на поверхні Землі. Для людини зона гіпергенезу є найбільш доступним об'єктом праці, засобом виробництва, надзвичайно важливим джерелом численних видів корисних копалин. Так, усі види сполук калію, натрію, магнію, хлору, броду, йоду видобуваються з продуктів гіпергенних процесів. Більша частина родовищ марганцю, фосфору, алюмінію, урану, кремнію, бору сформована також продуктами зони гіпергенезу. З розсіпів видобувається значна частка золота, платиноїдів, рідкісних земель,

цирконію тощо. А слід же враховувати ще й вугілля, торф, вапняки, доломіти, глини, піски тощо, які теж є продуктами гіпергенезу (якщо й не сучасного, то минулого).

Своєрідність зони гіпергенезу полягає також в широкому поширенні в ній колоїдів, швидкоплинності хімічних і біогеохімічних реакцій та фізико-хімічних рівноваг, які залежать від постійних коливань температури, тиску, вологості, географічного положення, розвитку процесів життєдіяльності організмів, геохімічної зміни протилежно спрямованих процесів (окислення і відновлення, гідратація, дегідратація тощо). Без перебільшення можна також сказати що в зоні гіпергенезу найбільше розмаїття процесів всіх трьох основних типів².

Для гіпергенезу типовими є окислювально-відновні і корозійно-гідролізні механізми деструкції мінералів, а результати гіпергенних процесів виявляють суттєву залежність від сезонних кліматичних факторів. Найбільш цікавими результатами геохімічних процесів в зоні гіпергенезу є:

- зміна фізичного і хімічного стану порід і мінералів, новоутворення різноманітних мінеральних і органічних комплексів вторинного походження;

- переміщення речовини шляхом вимивання, вилугування, колоїдного переносу ;

- обмін катіонів між твердою та газоподібною фазами (адсорбція, абсорбція тощо);

- синтез більш складних мінеральних та органічних речовин з більш простих продуктів вивітрювання та ґрунтоутворення;

- утворення різноманітних залишкових і акумулятивних продуктів кори вивітрювання і ґрунтоутворення в залежності від різноманітних поєднань умов цих процесів.

Саме у зв'язку з переліченими особливостями вивчення зони гіпергенезу є не тільки науковою, але й дуже важливою практичною задачею, значення якої зростає ще й у зв'язку з екологічною проблематикою.

Підвищене зацікавлення зоною гіпергенезу останнім часом обумовлене ще й тим, що людина почала отримувати інформацію про склад і про процеси на поверхні Венери, Марса, Місяця, де умови, характерні для зони гіпергенезу, дуже відмінні від того що ми спостерігаємо на Землі.

Так **умови на поверхні Венери** нагадують суху розпечену пустелю: щільна (атмосферний тиск на "високогір'ях" відрізняється від тиску на дні найглибших трогів не менш як на 50 атм, і складає, в середньому, 90 атм) вуглекисла (поблизу поверхні вміст CO₂ сягає 97%, N₂ - $\geq 2\%$, SO₂ - $1,3 \cdot 10^{-2}\%$, H₂O - $2 \cdot 10^{-3}\%$... $3 \cdot 10^{-2}\%$, COS - $2,3 \cdot 10^{-3}\%$, CO - $1,7 \cdot 10^{-3}\%$, HCl - $1,4 \cdot 10^{-4}\%$, HF - $\geq 2,5 \cdot 10^{-5}\%$, H₂ - $2,4 \cdot 10^{-7}\%$, ..., O₂ - $10^{-20}\%$... $10^{-32}\%$) підтримує

² Перший тип міграції – зміна форми знаходження без суттєвого просторового переміщення, другий тип – переміщення елементів без зміни форми знаходження, а третій є об'єднанням двох попередніх і полягає в переміщенні елементів із одночасною зміною форми знаходження.

температуру близько 735 К, яка панує на планеті влюбий час венеріанської доби (добовий перепад температур складає 3 К, при цьому денна сторона холодніша) і, вірогідно, мало залежить від широти місця (полярні області на декілька градусів тепліші, що обумовлено динамікою атмосфери). Звісно, вже лише з цих даних можна зробити висновок про суттєву відмінність характеру гіпергенних процесів на Землі та Венері, однак детальне вивчення геохімії та мінералогії зони гіпергенезу Венери має не лише теоретичне, але й практичне значення – адже згідно з уявленнями багатьох дослідників умови на поверхні Землі в палеоархеї (гіпотеза катастрофічної дегазації) були близькими до сучасних венеріанських.

Зовсім інші умови характерні для **зони гіпергенезу Місяця**, основними особливостями якої слід вважати:

1) значні (близько 150 К - від 400 К вдень до 100 К вночі) денно-нічні перепади температур (які обумовлюють, сукупно з чисельними ударами метеоритів, сильне брекчіювання порід до стану *реголіту*);

2) відсутність скільки-небудь відчутної постійної атмосфери (атмосферний тиск на поверхні $\approx 10^{-8}$ Па, при цьому у складі атмосфери домінують Н, He, Ne, Ar), одним з наслідків чого є характерність, для часток місячного ґрунту, явища адгезія (злипання) під дією міжмолекулярних сил, що виникають при контакті чистих поверхонь часток (в земних умовах ефект адгезії сильно послаблений через наявність різноманітних плівок).;

3) обумовлена відносно слабким полем тяжіння і досить високою денною температурою поверхні (неможливість втримання на поверхні Місяця води) відсутність гідросфери;

4) надзвичайно низький парціальний тиск O_2 і H_2O , що підтверджується відсутністю гідратованих мінералів (слюд, хлоритів, каолініту), наявністю в місячних породах парагенезисів, які включають залізисті силікати, троїліт (FeS) та ільменіт ($FeTiO_3$), а також широкому розвитку процесів відновлення – так, доведено що первинна ульвошпінель (збагачена хромом, магнієм і алюмінієм) в таких умовах є метастабільною і відновлюється, в результаті чого утворюються структури проростання ільменіту, шпінелі і ульвошпінелі та з'являється металеве залізо;

5) суттєвий вплив сонячного вітру і потужного космічного опромінення, які призводять до активації поверхні, з утворенням на ній вільних валентностей та електричних зарядів, що є тривкими в умовах високого вакууму і сприяють цементації часток ґрунту. Дією цих чинників, пояснюють, зокрема, знаходження певної кількості Fe, Al, Si і Ti в елементарній (неокисленій) формі. Крім того, за рахунок електронної емісії місячної поверхні під дією ультрафіолетового, ренгівівського та корпускулярного випромінювання накопичується позитивний електростатичний заряд, в результаті чого може відбуватись відштовхування та переміщення окремих часток ґрунту.

Дещо ближчими до земних є сучасні умови **зони гіпергенезу Марсу**: температура на екваторі змінюється від 300 К опівдні до 170 К опівночі, а

на полюсах - опускається до 130...120 К, атмосферний тиск поблизу поверхні ≈ 800 Па (склад атмосфери - CO_2 - 95,32%, N_2 - 2,7%, Ar - 1,6%, O_2 - 0,13%, CO - 0,07%, H_2O - 0,03:0,15%, Ne - 0,0025%, Kr - 0,0003%, Xe - 0,000008%, O_3 - 0,000003%). На полюсах наявні білі полярні шапки, змінного розміру, які складаються з CO_2 з домішкою H_2O . Враховуючи наявність в ґрунті гетиту (до 10%), гідроокислів заліза, нонтроніту, магнетиту та маггеміту, вірогідним є припущення про те що сучасна атмосфера Марсу є лише частиною тої, яку він мав в минулому.

Параметри зони гіпергенезу

Зона гіпергенезу вирізняється серед більшості інших геохімічних систем тим, що на її стан суттєвим чином впливає значно більша кількість чинників, які до того ж часто характеризуються надзвичайною мінливістю свого прояву. Відповідно до цього система параметрів за допомогою яких можна охарактеризувати стан зони гіпергенезу (хоча в спрощеному вигляді її й можна охарактеризувати за допомогою досить традиційного набору – температура, тиск, фазовий стан і концентрація), суттєво ускладнюється.

Температура (Т). Максимальна амплітуда перепаду температур в зоні гіпергенезу складає 170-180 градусів (від -75...-80°C до +95...100°C), але в багатьох ділянках цей діапазон значно менший. Особливістю зони гіпергенезу є різка і швидка зміна температури (по декілька разів впродовж доби), яка не лише викликає механічне руйнування порід і мінералів, але й змінює швидкості перебігу хімічних реакцій (згідно принципу Оствальда приблизно в два рази на кожні десять градусів). Особливо сильна зміна швидкості реакцій характерна для температури близької до 0°C, коли, при переході води з рідкого в твердий стан, більшість природних хімічних реакцій різко вповільнюється. Коливання температури обумовлює рух розчинів по капілярам (зокрема у ґрунтах), а разом з тим й переміщення легко летючих сполук (газів, йоду, ртуті тощо) і легкокорозійних солей (утворюються сольові ореоли розсіяння). Коливання температури в пустелях задіюють ефекти випаровування (день) та конденсації води (ніч). Останнім ефектом вміли користуватися ще примітивні мисливські племена, які проживали в районах з посушливим кліматом. Важко переоцінити роль температури в кругообігу води в природі та ряді інших процесів.

Слід враховувати, що глибокі свердловини (2-3 км), навіть поза зонами впливу молодих вулканічних поясів, в багатьох місцях досягають геотермічних зон з температурою понад 100°C, що безумовно впливає на геохімічні процеси (дифузія і осмос) та хімічні реакції, особливо у водних розчинах (підземні води і ропи глибоких артезіанських басейнів).

Тиск (Р). Тиск в зоні гіпергенезу змінюється від часток атмосфери (верхні шари атмосфери) до тисячі атмосфер і більше (в океанічних западинах і окремих від'ємних геологічних структурах). Цей діапазон відображає екстремальні значення тиску, характерні для меж зони гіпергенезу. Загалом тиск в зоні гіпергенезу змінюється в достатньо

вужьких межах. Тим не менш, слід враховувати, що навіть незначне зменшення зовнішнього тиску викликає посилену дегазацію (CO_2 , H_2 , He etc) води, а також порід і мінералів, а раз так, змінюються напрямки і швидкість багатьох реакцій, особливо у водних розчинах.

Як буде показано далі, саме парціальний тиск складових сьогоденної атмосфери визначає напрямки багатьох хімічних реакцій, зокрема при утворенні карбонатів. В минулому, коли P_{CO_2} був іншим, наприклад в нижньому протерозої, відбувалося накопичення великих кількостей FeCO_3 , що не характерно для сучасних відкладів.

Для прикладу також можна згадати випадіння CaCO_3 з розчину $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ за реакцією:



характерне, зокрема, для місць розвантаження насичених вуглекислим газом підземних вод, або характерну для залягаючих у вапняках родовищ сульфідних руд реакцію:



коли насичені $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$ розчини (насичення води $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$ відбувається в результаті реакції утвореної при окисленні сульфідних руд H_2SO_4 з CaCO_3) піднімаються по неотектонічним тріщинам і при падінні тиску розкладаються з утворенням PbCO_3 (церусит).

Фазовий стан (F). В загальному випадку при вивченні геохімії і мінералогії зони гіпергенезу слід враховувати взаємодію трьох фаз речовини: твердої речовини, рідини і газу. Особливу роль при гіпергенезі відіграють фазові перетворення води (пара-рідина-лід).

Таблиця 1.1. Систематизація біокосних тіл за числом фаз і особливостями біогенної міграції, згідно О.І. Перельмана [14]:

Фази	Особливості біогенної міграції	
	Біогенна акумуляція під впливом зелених рослин	Відсутність зелених рослин
	Мікробіологічний розклад органічних речовин та неорганічної речовини	
3F Трифазні (тверда речовина, рідина і газ)	Грунт	Кора вивітрювання
2F Двофазні (тверда речовина і рідина)	Мул озер і рік	Водоносні горизонти
1F і 2F Однофазні і двофазні (рідина, тверда речовина)	Поверхневі води	Глибини океану та артезіанські басейни

І хоча число ступенів свободи можна обрахувати за відомим правилом Гіббса ($f=n-F+2$; де f – число ступенів свободи; F – кількість фаз, n – кількість компонентів), на існуючі співвідношення (інваріантність, моноваріантність та біваріантність) між числами компонентів і фаз, та можливими змінами температури і тиску суттєвим чином впливає життєдіяльність організмів.

Таблиця 1.2 – Специфічні риси гіпергенних процесів (за Л. К. Яхонтовою і А.П.Грудєвим [21,8])

Гіпергенні процеси	Специфічні риси процесу	Головні механізми масообміну	Особливості енергетичного обміну	Характер біосферних взаємодій
Окислення родовищ корисних копалин	Висока роль мінералів-напівпровідників, окисно-відновних реакцій, електродних і гальванічних процесів	Екстракція, окислення, розчинення і осадження новоутворень при високій активності компонентів	Високоенергетичні екзотермічні реакції деструкції мінералів	Активна участь хемоавтотрофних і сульфатредуючих бактерій, які використовують енергію окислення сульфідів
"Пластове окиснення"	Висока роль розсіяних в осадовій породі мінералів-напівпровідників, окисно-відновних реакцій і електродних процесів	Екстракція, окислення, розчинення і осадження новоутворень	Екстенсивні, відносно низько-енергетичні екзотермічні процеси	Активна участь хемоавтотрофних мікроорганізмів, які використовують енергію окислення сульфідів
формування кори вивітрювання гірських порід	Окислювально-гідролізна деструкція мінералів-діелектриків	Гідролізні та обмінні реакції і процеси осадження новоутворень	Низько-енергетичні процеси деструкції мінералів при активній участі сонячної радіації	Висока роль фотосинтезуючих, гетеротрофних і нітрофікуючих мікроорганізмів, які використовують енергію деструкції мінералів і окислення CO ₂
Грунтоутворення (педогенез)	Окислювально-гідролізна деструкція мінералів-діелектриків з суттєвим впливом сезонності процесів	Гідролізні процеси і комплексоутворення за участі органічних лігандів	Інтенсивні біоенергетичні процеси за участі сполук вуглецю в умовах сонячної радіації	Специфічні біоценози і трофічні взаємодії макро- і мікроорганізмів за активної участі вищих організмів
Техногенез	Активізація процесів гіпергенезу. Корозія реліктової мінералізації. Різке зростання активності розчинів	Процеси окислення, розчинення і осадження новоутворень	Високоенергетичні процеси технологічного впливу на довкілля	Активна участь хемоавтотрофних, нітрофікуючих, фотосинтезуючих, гетеротрофних та інших мікроорганізмів

І справді, більшість природних тіл зони гіпергенезу є біосферними (тобто

такими, для яких характерне взаємопроникнення живих організмів та неорганічної матерії), в яких, за визначенням В.І. Вернадського, визначальною (по відношенню до механічної та фізико-хімічної) є біогенна міграція.

Першопричиною такої важливої ролі живої речовини³ є те що загальною (незалежною від таксономії, розмірів, фізіології тощо) умовою існування живих організмів є обмін речовиною із довкіллям. І хоча маса живих організмів є непорівняно малою по відношенню до маси гідросфери, чи тим більш, земної кори, сукупний геохімічний ефект (біогенна диференціація речовини, вплив на склад атмосфери, зміна кислотно-лужних та окисно-відновних умов природних вод тощо) їх життєдіяльності за час існування біосфери має планетарне значення.

Розроблене В.І.Вернадським вчення про живу речовину є основою одного із провідних сучасних напрямків розвитку геохімії – біогеохімії. Сам В.І.Вернадський (як і П'єр Тейяр де Шарден) розглядав живу речовину не як специфічно земне явище, а як явище космічного порядку.

Вплив живої речовини на перебіг гіпергенних процесів важко переоцінити – вона виступає каталізатором хімічних реакцій (саме завдяки діяльності силікатних бактерії значно прискорюється гідроліз породоутворюючих силікатів), формує умови середовища (утворення сильних відновників в результаті метанового бродіння, наприклад), сприяє концентрації хімічних елементів (нагромадження покладів вугілля, органогенних вапняків), є потужним чинником таких процесів перетворення речовини, які відбуваються наперекір термодинамічній обстановці (зокрема редукція сульфатів бактеріями з утворенням сірководню) тощо. Отримувана при застосуванні сучасних методів досліджень інформація часто спричиняє перегляд усталених уявлень про безсумнівно неорганічну природу тих чи інших утворень. Більш детально роль живої речовини ми розглянемо в наступних розділах.

Крім біокосних систем, в зоні гіпергенезу існують фізико-хімічні системи, в яких участь живої речовини є незначною. Це системи кріогенезу (процеси відбуваються при температурах нижче точки замерзання води в зоні вічної мерзлоти) та системи галогенезу (засолені басейни, де формуються евапорити).

Концентрація (С). Найсуттєвішу роль в зоні гіпергенезу відіграє 4-й фактор – концентрація, яка визначає руйнування утворених раніше мінералів і появу нових мінеральних видів, тобто міграцію речовини в зоні гіпергенезу. Концентрація елементів, їх іонів та сполук в зоні гіпергенезу може змінюватись в значно ширших межах ніж це характерно для ендегенних процесів.

Так, наприклад, в таких контрастних за хімічним складом магматичних породах як дуніти і аляскіти вміст кремнезему змінюється не більш як на

³ За В.І.Вернадським – постійно існуюча планетарна сукупність організмів, головною властивістю якої, з позицій геохімії, є постійний і безперервний обмін хімічними елементами (речовиною) з довкіллям

60%, в той час як вміст того ж таки кремнезему в природних водах може змінюватись на кілька порядків, тобто на десятки тисяч відсотків. Саме тому чисті кварцові піски, кварцити чи опоки є звичайними утвореннями, тоді як чисті кварцові жили мають значно меншу поширеність. Ні в одному з ендегенних процесів натрій не досягає таких концентрацій як в ропі солених озер, при цьому в тих же озерах можуть бути присутні шари практично прісної води.

Концентрація речовини в зоні гіпергенезу визначається багатьма чинниками, в тому числі й згаданими вище температурою і тиском. Оскільки більшість реакцій в зоні гіпергенезу відбувається у водному середовищі, то провідними чинниками, що визначають концентрацію речовини слід вважати наступні:

- розчинність сполук елементів (тобто мінералів), яка характеризується величиною добутку розчинності;
- окисно-відновний потенціал;
- лужно-кислотні умови середовища.

Добуток розчинності залежить в першу чергу від властивості атомів та їх сполук, тому цей чинник можна розглядати як «внутрішній», тоді E_h , pH , P , T будуть «зовнішніми» чинниками формування концентрації. При цьому слід пам'ятати, що якщо температура і тиск не залежать від концентрації, то E_h і pH часто взаємопов'язані з концентрацією.

Питання для самоконтролю:

1. *Опишіть як відмінність режиму тиску в гіпергенних та магматичних системах проявляється у процесах міграції і формах знаходження речовини?*

2. *Опишіть як відмінність температурного режиму в гіпергенних та магматичних системах проявляється у процесах міграції і формах знаходження речовини?*

3. *Назвіть і поясніть основні причини значно більшого розмаїття форм знаходження речовини в гіпергенних системах порівняно із магматичними і метаморфічними.*

ЧАСТИНА І. ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗОНИ ГІПЕРГЕНЕЗУ

Термодинамічний аналіз вже майже століття є одним із основних інструментів геохімії, на сьогодні, наприклад, важко уявити будь-яке серйозне геохімічне дослідження магматичних систем чи метаморфічних процесів виконане без його застосування. Достовірність термодинамічних моделей природних об'єктів, як відомо, значною мірою залежить від того наскільки близька відповідна природна система до стану рівноваги – від того чи наближається (прагне) до максимуму ентропія і, навпаки, - до мінімуму внутрішньої енергії. При рівновазі швидкості прямого і зворотного процесів рівні за умови постійності зовнішніх чинників – температури, тиску, фугитивності CO_2 , O_2 інших рухомих компонентів. При термодинамічній рівновазі в системі відсутні градієнти концентрацій (за умови відсутності градієнтів температур і тисків). В рівноважній системі є неможливими самочинні зміни станів. За зміни хоча б одного з параметрів середовища (наприклад – зміна швидкості води, внаслідок чого змінюється співвідношення реагуючих компонентів в системі вода-порода) відбувається щонайменше зміщення рівноважного стану і початок нового етапу розвитку системи. Процеси можуть стати і незворотними, якщо в результаті зміни параметрів середовища продукти реакції вступають в реакцію між собою, або якщо тверді чи газоподібні продукти реакції покинуть зону реакції.

Зрозуміло, що системи зони гіпергенезу, одною із ознак якої є швидка зміна параметрів середовища, до якої безупинно поступає вільна енергія, є не просто нерівноважними, а значно більш нерівноважними ніж магматичні і метаморфічні системи. Теоретичною основою термодинамічного моделювання гіпергенних процесів, зокрема процесів вивітрювання, є принципи часткової і локальної рівноваги.

Від початку геохімічних моделювань гіпергенних систем земної кори першочергове значення надавалося взаємодіям на поверхні розділу рідкої і твердої фази, зокрема взаємодії окислюючого мінералу з природним розчином. Розробки в цьому напрямку стали основою «гідрохімічної моделі» гіпергенних систем, яка була «класичною» упродовж десятиліть, допоки накопичення даних по хімічному складу природних вод і експериментальних результатів по вилугуванню рудних мінералів водними розчинами (в яких змінними параметрами виступали pH, Eh, вміст окислювачів і відновників, парціальний тиск газів), даних щодо реального стану хімічних елементів в водних розчинах, а також досягнення теоретичної електрохімії не сформували наукову основу «корозійної моделі» зони гіпергенезу. На сьогодні повністю підтверджені уявлення В.І. Вернадського про участь живої речовини у перебігу всіх без виключення гіпергенних процесів, розвиваються уявлення про мікроорганізми як про надскладні системи нерівноважних процесів, які стрибкоподібно припиняють своє функціонування після загибелі організму, перетворюючи живий організм в пасивно взаємодіючу з довкіллям

органічну речовину. Попри значні досягнення дослідників, говорити про становлення «біоенергетичної моделі» зони гіпергенезу поки що зарано.

Таблиця 2.1 - Основні типи взаємодій в гіпергенних системах (за Л.К. Яхонтовою і В.П.Зверєвою [20])

Гомогенні взаємодії		Гетерогенні взаємодії	
Гомогенні взаємодії в розчинах, рівноважні в термодинамічному сенсі		Пари мінерал/розчин, за умови локальної рівноваги	Підсистеми мікроорганізм/(розчин)/мінерал, які характеризуються нерівноважною термодинамікою
1. Слабкі взаємодії (комплексоутворення та інші переходи взаємної координації атомів) 2. Хімічні реакції з утворенням нових зв'язків (гідролізні, окисно-відновні тощо) 3. Конформаційні взаємодії (ізомірні переходи структур в кременистих корах вивітрювання)		1. Напівпровідниковий мінерал/ іонний провідник-електроліт 2. Мінерал-діелектрик/ іонний провідник-електроліт	1. Мікроорганізм /(іонний природний провідник-електроліт) /напівпровідниковий мінерал 2. Мікроорганізм/(іонний природний провідник-електроліт)/мінерал-діелектрик
Ключову роль відіграють			
Диполі молекул води і розчинений кисень		Донорно-акцепторні взаємодії в межах подвійного електричного шару	Складні донорно-акцепторні взаємодії у комплексі з осмотичними (дифузійними) процесами

В цій частині ми ознайомимось з окремими, напрацьованими в рамках гідрохімічної і корозійної моделей, термодинамічними інструментами які довели свою практичну значимість при вивченні гіпергенних процесів і систем.

2. ЗАКОН ДІЮЧИХ МАС І ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ

Одним з найважливіших законів хімічної термодинаміки є **закон діючих мас**, який встановлює співвідношення між масами реагуючих речовин при рівновазі в хімічних реакціях: *при настанні хімічної рівноваги в умовах постійних температури і тиску співвідношення добутку активних концентрацій речовин, які утворюються в результаті реакції, і добутку активних концентрацій речовин, які вступали в реакцію, є постійною величиною.*

Спробуємо проілюструвати закон діючих мас на прикладі абстрактної рівноважної реакції:



У випадку ідеального розчину (відсутній взаємний вплив між хімічним частками) швидкості прямої та зворотної реакцій є пропорційними концентраціям⁴ реагуючих речовин:

$$v_1 = k_1 \cdot [B]^b \cdot [C]^c \quad (2.2)$$

$$v_2 = k_2 \cdot [D]^d \cdot [E]^e \quad (2.3)$$

де v_1 та v_2 - постійні для даної реакції за однакових температур які називають *константами швидкості реакції* (або питомими швидкостями).

За хімічної рівноваги швидкості реакцій в обох напрямках однакові, тож:

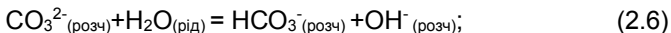
$$v_1 = v_2 = k_1 \cdot [B]^b \cdot [C]^c = k_2 \cdot [D]^d \cdot [E]^e \quad (2.4)$$

або

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[B]^b \cdot [C]^c} = K_p \quad (2.5)$$

Величина K_p , яка за фіксованої температури є постійною, називається *константою рівноваги реакції*.

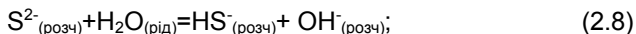
Для рівняння



константа рівноваги дорівнюватиме

$$K = [\text{HCO}_3^-(\text{розч})] \cdot [\text{OH}^-(\text{розч})] / [\text{CO}_3^{2-}(\text{розч})]; \quad (2.7)$$

а для рівняння



$$K = [\text{HS}^-(\text{розч})] \cdot [\text{OH}^-(\text{розч})] / [\text{S}^{2-}(\text{розч})]; \quad (2.9)$$

До рівняння закону діючих мас прийнято включати концентрації лише

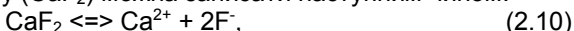
⁴ зазвичай використовуються три форми подачі інформації про концентрацію речовин в водних розчинах при термодинамічних розрахунках:

- молярність - кількість молів розчиненої речовини в 1000 г води;
- молярність - кількість молів розчиненої речовини в 1000 мл розчину;
- формальність - кількість молів розчиненої речовини в 1000 г розчину.

тих речовин які розчинені або знаходяться в газоподібному стані. Якщо розчин важкорозчинної солі знаходиться в рівновазі з осадком цієї солі, то константа рівноваги буде дорівнювати лише добутку концентрацій реагуючих речовин, оскільки активність твердої фази в рівнянні закону діючих мас при стандартних умовах приймається рівною одиниці. Звідси вже слідує поняття про добуток розчинності:

Добуток розчинності (ДР; російською: произведение растворимости – ПР, англійською: solubility product - $K_{sp}=SP$) – це константа гетерогенної рівноваги реакції розчинення (або зворотної їй реакції осадження) малорозчинної солі в розчині, яка є добутком молярних концентрацій (активностей) відповідних іонів в насиченому розчині.

За постійних температури і тиску ДР є постійною величиною і може використовуватись як одна з основних характеристик процесу утворення мінералів в зоні гіпергенезу з водних розчинів. Наприклад, реакцію розчинення флюориту (CaF_2) можна записати наступним чином:



звідки:

$$\frac{[Ca^{2+}][F^{-}]^2}{[CaF_2]_{me}} = K_p \quad (2.11)$$

Так як $[CaF_2]_{тв}$ – це концентрація речовини в осадку і для даних умов (насичений розчин за постійного тиску і температури) величина постійна (дорівнює одиниці), то $[Ca^{2+}] \cdot [F^{-}]^2 = ДР = const$.

Для CaF_2 (при $t=25^{\circ}C$, і $P=10^5$ Па=1 атм.) $ДР=10^{-9.8}$. Тобто, в розчині, насиченому CaF_2 , вміст іонів Ca^{2+} та F^{-} може змінюватись, але добуток молярної концентрації Ca^{2+} на квадрат молярної концентрації F^{-} буде величиною постійною, і за стандартних умов⁵ складатиме $10^{-9.8}$.

Природний Са складається з 6 ізотопів – 40, 42, 43, 44, 46, 58, але абсолютно переважає $^{20}_{20}Ca^{40}$ – магічне ядро з $Z<28$ – 96,97%; радіус іону – 10,6 нм; $M=40,08$

Фтор має один стабільний ізоотп – $^{19}_{9}F^{19}$, решта – $^{17}_{9}F^{17}$, $^{18}_{9}F^{18}$, $^{20}_{9}F^{20}$ – радіоактивні; радіус іону – 13,6 нм; $M=18,998403$.

Фтор – самий електровід'ємний елемент, він дуже активний, взаємодіє майже з усіма елементами (навіть з інертними газами), утворює багато комплексних з'єднань, реакції характеризуються великими енергіями зв'язку, екзотермічністю (крім реакції з киснем), але фториди часто слабо розчинні (менш розчинні ніж броміди і хлориди). Розчинність CaF_2 складає близько $2,1 \cdot 10^{-3}\%$, що обумовлює можливість осадження фтору на кальцієвому бар'єрі.

Якщо концентрація Ca^{2+} зменшиться в 4 рази то вміст F^{-} зросте в 2 рази, і т.д.

Дуже важливим для геохімії є **правило добутку розчинності: додавання до розчину другої, більш розчинної солі, яка має в своєму**

⁵ Найчастіше в геохімії гіпергенезу поняття стандартного стану відповідає наступним умовам: температура - 298,15 К (25°C), тиск - 1 атм. (101,325 кПа), активність реагуючих речовин дорівнює одиниці, $pH=0$.

складі іон однойменний з іоном першої солі, знижує розчинність першої солі.

Так, розчинність CaF_2 знизиться, якщо до розчину CaF_2 додавати розчин CaSO_4 ($\text{ДР}=6,1 \cdot 10^{-5}$) – відбудеться осадження флюориту на так званому кальцієвому бар'єрі. І навпаки, додавання до розчину CaF_2 розчину $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{ДР}=3,5 \cdot 10^{-33}$) повинно призвести до зростання розчинності CaF_2 , тверда фаза якого може взагалі щезнути в присутності фосфату кальцію (апатиту). Саме тому ці два мінерали в екзогенних процесах разом практично не зустрічаються.

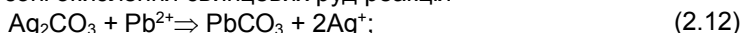
Таблиця 2.1. Добутки розчинності деяких солей і мінералів

Мінерал	Формула	ДР	Мінерал	Формула	ДР
аргентит	Ag_2S	$1 \cdot 10^{-51}$	троїліт	FeS	$4 \cdot 10^{-19}$
вітерит	BaCO_3	$8,1 \cdot 10^{-9}$	кіновар	HgS	$4 \cdot 10^{-58}$
барит	BaSO_4	$1 \cdot 10^{-10}$	магнезит	MgCO_3	$1 \cdot 10^{-5}$
вісмутин	Bi_2S_3	$1,6 \cdot 10^{-72}$	кошиїт	NiCO_3	$1,4 \cdot 10^{-7}$
ангїдрит	CaSO_4	$6,1 \cdot 10^{-5}$	міллерит	NiS	$1,4 \cdot 10^{-24}$
кальцит	CaCO_3	$4,8 \cdot 10^{-9}$	англезит	PbSO_4	$2 \cdot 10^{-8}$
флюорит	CaF_2	$1,6 \cdot 10^{-10}$	церусит	PbCO_3	$1,5 \cdot 10^{-13}$
апатит	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$3,5 \cdot 10^{-33}$	галеніт	PbS	$1 \cdot 10^{-29}$
грінокіт	CdS	$1 \cdot 10^{-29}$	целестин	SrSO_4	$2,8 \cdot 10^{-7}$
ковелін	CuS	$8 \cdot 10^{-37}$	стронціаніт	SrCO_3	$1,6 \cdot 10^{-9}$
халькозин	Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-50}$	сфалерит	ZnS	$1,15 \cdot 10^{-26}$

В той же час, CaF_2 є стійким в евапоритах, асоціює з гіпсом і ангїдритом, які осаджуються пізніше від флюориту (порядок осадження: доломіт($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) $\Rightarrow$ флюорит(CaF_2) $\Rightarrow$ ангїдрит(CaSO_4) $\Rightarrow$ гіпс($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)).

Ця сама причина (надлишок легко розчинних сульфатів міді, цинку, заліза тощо) обумовлює дуже низьку розчинність англезиту (PbSO_4 ; $\text{ДР}=2 \cdot 10^{-8}$) в зоні окислення сульфідних родовищ. Сульфати міді, цинку, заліза, образно кажучи, «оберігають» англезит від розчинення, і лише після вилуговування цих сульфатів розчинність англезиту зростає.

Величини ДР добре пояснюють і інші відомі емпіричні закономірності. Так, в зоні окислення свинцевих руд реакція

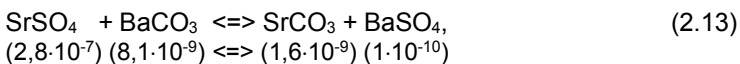


$$(\text{ДР}=6,15 \cdot 10^{-12}) \Rightarrow (\text{ДР}=1,5 \cdot 10^{-13})$$

буде завжди зміщена вправо хоча обидві солі є важкорозчинними. Тобто, в присутності церуситу утворення Ag_2CO_3 практично не можливе, а з іншого боку, в присутності реліктів галеніту (PbS ; $\text{ДР}=1 \cdot 10^{-29}$) в даному випадку цілком можливим є утворення аргентиту (Ag_2S ; $\text{ДР}=1 \cdot 10^{-51}$), і т.д.

У всіх цих прикладах діє одне й те саме правило: *реакція спрямована звичайно на утворення більш важкорозчинного з'єднання.*

Однак більш розчинне з'єднання не завжди розчинятиметься в присутності менш розчинного, і його осадження теж цілком можливе, що обґрунтовується, зокрема і законом діючих мас. Для прикладу розглянемо наступну систему:



Орієнтуючись на величини добутоків розчинності, ми робимо висновок що цілестин в присутності вітериту існувати не може, а стійкою буде асоціація бариту з стронціанітом (саме така асоціація спостерігається на Роздольському родовищі сірки, в зоні окислення).

На прикладі цієї реакції, користуючись законом діючих мас, ми знаходимо умови за яких цілком можливим є одночасне існування наприклад сульфатів і карбонатів барію: необхідною умовою є перевищення відношення концентрацій концентрацій карбонат-іону і сульфат-іону над відношенням ДР в відповідних солях барію $[8,1 \cdot 10^{-9}] / [1 \cdot 10^{-10}] = 81$. Тобто умовою є $[\text{CO}_3]^{2-} / [\text{SO}_4]^{2-} \geq 81$.

Якщо говорити про поверхневі процеси міграції більш широко, то, знаючи вмісти в природних розчинах одних іонів, за допомогою ДР можливо орієнтовно визначити необхідну для реакції утворення осаду (мінералу) концентрацію інших іонів.

Так, з природних сульфатних вод зони окислення сульфідних родовищ, які містять близько 1 г/л $[\text{SO}_4]^{2-}$ ($\approx 0,01$ моль/л), будуть утворюватись відповідні сульфати срібла, свинцю, стронцію, за умови що: вміст Ag^{+1} складе 9,5 г/л (0,088 моль/л); вміст Pb^{+2} складе $4,1 \cdot 10^{-4}$ г/л ($2 \cdot 10^{-6}$ моль/л); вміст Sr^{+2} складе $2,4 \cdot 10^{-3}$ г/л ($2,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л). За звичайних же концентрацій цих металів в поверхневих і ґрунтових водах (порядку $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ г/л і менше) водах сульфат-іон не може їх осадити.

Тільки на ділянках що належать до зони окислення свинцевих родовищ, де в водах різко зростає концентрація Pb^{+2} , може утворюватись стійко існуючий тривалий час в контакт з водою англезит. Сульфати інших металів (наприклад, цинку, міді, нікелю, заліза) якщо й утворюються, то лише на випарному бар'єрі, вони згодом легко розчиняються в прісній воді і щезають (сезонні мінерали-купороси).

Однак, якщо в воді з'являється іон S^{-2} , багато металів зразу випадає в осадок у вигляді відповідних сульфідів, оскільки їх добутки розчинності дуже низькі. Такі процеси реалізуються в межах поліметалевих родовищ де вони формують зону вторинного сульфідного збагачення. Тут зверху, з зони окислення, просочуються сульфатні розчини металів, які "стикаючись" з первинними сульфідами (так званий "сірчаний бар'єр"), реагують з ними і утворюють нові сульфіди. Заміщення первинних сульфідів відбувається вздовж поверхні зерен, по мікротріщинам, по площинам двійникування або у вигляді концентричних оболонок навколо ядер первинних зерен.

Спостереження за цим процесом узагальнені в відомому «**правили Шермана**»: *розчинна сіль якого-завгодно металу може замінювати сульфід будь-якого іншого металу наступного за ним в ряду: $\text{Hg} - \text{Ag} - \text{Cu} - \underline{\text{Bi}} - \text{Cd} \cong \text{Pb} - \text{Gn} - \text{Ni} - \underline{\text{Co}} - \text{Fe} - \text{Mn}$.*

Цей ряд в цілому відповідає ряду зростання ДР відповідних сульфідів (за виключенням вісмуту і кобальту) і практично співпадає з **рядом Гольдшмідта** в класифікації елементів за ступенем зменшення

халькофільності: $Ag^+ - Cu^+$, $Hg^{2+} - Cu^{2+} - Pb^{2+} - Cd^{2+} - Mo - Bi^{3+} - Ni^{2+} - Co^{2+} - Zn^{2+} - W - Fe^{2+} - Mn^{2+}$.

Наприклад, розчинна сіль срібла випадає з розчину в присутності сульфідів міді, свинцю чи цинку і утворює вторинний аргентит (Ag_2S), а розчинна сіль міді може бути осаджена у вигляді вторинного сульфідів CuS (ковелін) або Cu_2S (халькозин) за наявності сфалериту або піриту тощо. В зоні вторинного збагачення мідно-нікелевих родовищ за таким механізмом відбувається процес віоларитизації первинного пентландиту або піротину, тобто осадження розчиненого Ni^{2+} на зернах цих мінералів у вигляді бахроми віолариту ($FeNi_2S_4$):



Сульфідами збагачуються також вугілля та чорні глинисті сланці, збагачені органічною речовиною що завжди містить іони S^{2-} . Можуть сульфідів утворюватись і в умовах нашого Полісся, а кіновар – в осадах Чорного моря.

Таким чином, знаючи величини ДР, завжди можна передбачити спрямованість хімічних реакцій в зоні гіпергенезу. Щоправда, існують певні застереження щодо використання ДР:

1. Правило ДР не можна застосовувати кількісно до добре розчинних речовин - ним можна користуватися лише для тих мінералів, розчинність яких складає менше ніж 0,01 моль на літр.

2. Правило ДР недостатньо враховує роль розчинених природних водах газів (CO_2 , O_2 , CH_4 , H_2S тощо). А не враховувати парціальний тиск цих газів при вивченні реакцій утворення, відповідно, карбонатів, оксидів, сульфідів тощо, неприпустимо.

Так, наприклад, на перший погляд правило ДР добре обґрунтовує той факт що в корах вивітрювання ультрабазитів, що залягають в вапняках, утворюються різноманітні силікати нікелю, але відсутній кошиїт ($NiCO_3$; $DR=1,4 \cdot 10^{-7}$) який в присутності кальциту ($CaCO_3$; $DR=4,8 \cdot 10^{-9}$) є нестійким. Однак, справа в тім що в даному випадку не спрацьовує навіть закон діючих мас: дослід Гінзбурга з мармуром (прокачування через мармуровий порошок насичених, із співвідношенням $Ni/Ca > 100$, розчинів нікелю) дав негативний результат - кошиїт не утворювався. Здавалось би, що $NiCO_3$ повинен осаджуватись в доломітах і магнезитах (завдяки присутності магнезитової молекули - $MgCO_3$; $DR=1 \cdot 10^{-5}$), однак в природі не реалізується й цей механізм. Виявляється, що для стійкого існування чистого $NiCO_3$ необхідний значно вищий парціальний CO_2 тиск ніж існуючий в Земній атмосфері. Щоправда, мінерал $NiCO_3$ все ж існує - він був відкритий в межах мідного родовища в Китаї, де й отримав свою назву - кошиїт.

3. Третє, саме важливе обмеження, полягає в тому, що в реальних умовах зони гіпергенезу, як і взагалі в водних системах земної кори, слід розмежовувати поняття концентрації речовини і активної концентрації речовини.

Питання для самоконтролю:

1. Якою буде концентрація F^- у розчині рівноважному із флюоритом, якщо відомо що концентрація Ca^{2+} складає близько 0,4 г/л?

2. В верхній частині зони окислення Роздольського родовища, де Sr вилугується з перекриваючих родовище палеогенових глин, одночасно кристалізуються барит і целестин. За яких співвідношень реагуючих іонів це можливо?

3. СПІВВІДНОШЕННЯ МІЖ АКТИВНІСТЮ⁶ І КОНЦЕНТРАЦІЄЮ

3.1. Активність газів і газових сумішей

Поведінка ідеальних⁷ газів може бути описана за допомогою рівняння ідеального газу:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (3.1)$$

(де: P – тиск, V – об'єм, а n – кількість молей газу; T – температура в К; R – універсальна газова постійна - $1,98726 \text{ кал/град}^{\circ}\text{моль} = 8,3147 \text{ Дж/К}^{\circ}\text{моль}$). Вважається, що активність ідеального газу в стандартних умовах (див. розділ 1) дорівнює *одиниці*. В загальному випадку активність ідеального газу чисельно дорівнює величині його парціального тиску (вираженому в атмосферах), незалежно від величини загального тиску, тобто:

$$a = |P(\text{атм})| \quad (3.2)$$

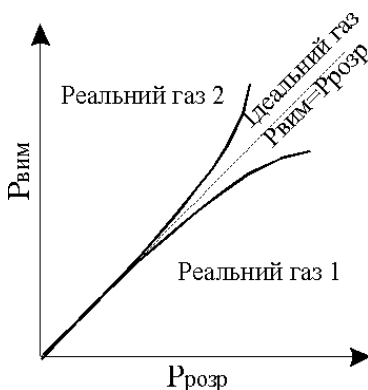


Рис. 3.1. – Порівняння поведінки ідеального газу та двох реальних газів при постійній температурі.

Для ідеального газу маса газу в 1 моль має можливість постійно розширюватись при постійній температурі. При цьому виміряна величина тиску ($P_{\text{вим}}$) співпадатиме з розрахованою ($P_{\text{розр}}$) за формулою:

$$P_{\text{розр}} = \frac{R \cdot T}{V_{\text{вим}}} \quad (3.3)$$

Фугітивність (f) даного компонента газової суміші - така функція тиску, температури і концентрації кожного з компонентів суміші, підстановка якої замість парціального тиску в термодинамічній рівняння для ідеального

⁶ В загальному випадку активністю (термодинамічною концентрацією) речовини називають ефективну концентрацію реагенту або продукту хімічної реакції.

⁷ радіус молекул ідеального газу значно менший ніж відстань між молекулами, а хімічна взаємодія між молекулами відсутня

газу робить їх справедливими і для реального газу при розглянутих умовах. Відношення $\chi=f/P$ називається коефіцієнтом активності (коефіцієнтом фугитивності), його відмінність від 1 характеризує ступінь відхилення газу від ідеального стану.

У випадку реальних газів рівняння (3.2) є на загал не чинним. Тому використовують інше співвідношення:

$$a = \chi \cdot P_{\text{вим}} = P_{\text{розр}} = \frac{P_{\text{вим}}^2}{P_{\text{розр}}} \quad (3.3)$$

яке для простих газів буде справедливим для тисків до 100 атмосфер (в складних газах суттєві відхилення спостерігаються при значно нижчих тисках). Для більшості газів при тисках менших за 10 атм $\chi \approx 1$. Завдяки цьому, при термодинамічних розрахунках систем характерних для зони гіпергенезу, часто можна використовувати безпосередньо значення тисків, без врахування коефіцієнтів активності.

Оскільки всі гази змішуються то Принципи розрахунку активностей газових сумішей подібні до щойно розглянутих, і базуються на моделі ідеальної газової суміші:

$$P \cdot V = R \cdot T \cdot \sum n_i \quad (3.4)$$

при цьому $\sum n_i = n \cdot (N_1 + N_2 + \dots + N_i + \dots + N_k)$, де N_i – мольна доля відповідного компоненту, $\sum N_i = 1$. Активність кожного компоненту такої суміші обчислюється за рівнянням:

$$a_i = |P \cdot N_i| \quad (3.5)$$

тобто для ідеальної суміші

$$a_i = |P_i| \quad (3.6)$$

а якщо хімічна взаємодія відсутня то

$$a_i = \chi \cdot P \cdot N_i, \quad (3.7)$$

3.2 Активність води

Активність води - це та частина води (термодинамічна концентрація вільної H_2O), яка не зв'язана в гідратних оболонках іонів електроліту. Згадаємо, що активність чистої рідини за загального тиску 1 атм. і за даної температури вважається рівній одиниці. Таким чином, активність чистої води за тих же умов теж буде рівна 1. Крім того, активність природних вод модно визначити рівнянням:

$$a_{H_2O} = f_{H_2O} / f^*_{H_2O} \quad (3.8)$$

де – f_{H_2O} фугитивність води, а $f^*_{H_2O}$ - фугитивність чистої води. При помірних тисках водяний пар за своїми характеристиками наближається до ідеального газу, а тому його фугитивність можна замінити парціальним тиском:

$$a_{H_2O} = P_{H_2O} / P^*_{H_2O} \quad (3.9)$$

Оскільки величини тиску водяних парів при різних температурах наводяться в довідниках то визначення активності води в розчині будь-якого електроліту за даної температури є простою справою.

У випадку розбавлених розчинів в умовах постійної температури зниження тиску водяного пару (ΔP) над поверхнею електроліту залежатиме від кількості і складу розчинених компонент:

$$\Delta P_{H_2O} = 0,018 \cdot P^* \cdot v \cdot m \quad (3.10)$$

де v - число простих іонів на які дисоціює речовина, m – моляльність. Таким чином, всі електроліти з однаковою будовою молекули (наприклад NaCl, KCl) за умов повної дисоціації характеризуються однаковим зниженням тиску пари за даної (низької) концентрації, вплив на активність води буде тим більшим на чим більшу кількість іонів дисоціює речовина.

Швидкість зміни активності води із зростанням температури в межах от 0 до 100°C дуже мала, якщо концентрація розчиненого електроліту є невисокою, але суттєво зростає при підвищених концентраціях (тому за високих концентрацій значення активності води буде справедливе лише для тієї температури, за якої проводились виміри).

3.3 Розчинність і активність газів у водних розчинах.

За законом Генрі масова кількість газу, розчиненого в даному обсязі рідини, пропорційна тискові газу (або парціальному тискові в суміші газів). Тобто тиск насичення газу в даному об'ємі рідини прямо пропорційний об'єму розчиненого газу

$$P_e = K_{p2} \cdot V \quad (3.11)$$

(де K_{p2} – Коефіцієнт розчинності газу – кількість газу який насичує одиницю об'єму рідини за температури 0°C та тиску газу над рідиною в 0,1 МПа). Якщо тиск газу вищий за гідростатичний – газ відділиться у вільній формі.

Розчинність газів, як правило, зменшується при зростанні мінералізації та зменшенні тиску. Її залежність від температури значно складніша – за температур 0-100°C розчинність зменшується при зростанні температури, а при температурах понад 100-150°C – спостерігається нове зростання розчинності.

При низьких тисках і температурах геохімічна поведінка більшості газів відповідає ідеальному стану, тобто концентрація газу дорівнює його активній концентрації і виражається через парціальний тиск газу (P_i). Закон Генрі дозволяє оцінити вмісти газу у воді при різних температурах за величиною парціального тиску. Із зростанням тиску і із зменшенням температури газ стає все менш ідеальним (посилюється взаємодія молекул газу, зменшується відстань між молекулами), а тому вводиться (для забезпечення можливості термодинамічних розрахунків) величина ефективного тиску газу. Фугітивність є функцією тиску, температури та концентрацій кожного компоненту в суміші, її визначають експериментально, або вираховують за міжмолекулярними взаємодіями.

Рівняння реакції для газу, який знаходиться в рівновазі з водним розчином електроліту при постійній температурі, можна записати наступним чином (наприклад для кисню):

$$\text{O}_2 (\text{газ}) = \text{O}_2 (\text{водн}) \quad (3.12)$$

Константа рівноваги цієї реакції визначається співвідношенням активностей кисню в рідкій і газовій фазах

$$K = \frac{a_{\text{O}_2^{\text{водн}}}}{a_{\text{O}_2^{\text{газ}}}} = \frac{a_{\text{O}_2^{\text{водн}}}}{f_{\text{O}_2^{\text{газ}}}} = \frac{a_{\text{O}_2^{\text{водн}}}}{P_{\text{O}_2^{\text{газ}}}} \quad (3.13)$$

де f_{O_2} — фугітивність газоподібного кисню (в атмосферах), причому вважається, що парціальний тиск кисню (також в атмосферах) достатньо низький, щоб його можна було вважати рівним фугітивності.

Співвідношення між коефіцієнтом активності газу γ_s , розчиненого в електроліті, концентраціями газу в воді ($m_{\text{H}_2\text{O}}$) і в розчині електроліту ($m_{\text{ЕЛ}}$), та рівноважним парціальним тиском можна розрахувати за рівнянням:

$$\gamma_{\text{ЕЛ}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{ЕЛ}}} \times \frac{P_{\text{ЕЛ}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.14)$$

3.4 Активність іонів.

При розчиненні будь-яких речовин в воді спостерігається взаємодія не тільки між іонами і диполями води, але й взаємодія між іонами протилежних знаків. Інколи образно кажуть про формування «іонної атмосфери» в розчині, наявність якої створює враження неповного розчинення (дисоціації) речовини на іони, а відтак і відмінної від ідеальних розчинів активності, що є результатом ослаблення здатності іонів до хімічної реакції.

Активною концентрацією (а), або коротко – активністю називають кориговану (виправлену) концентрацію, яка враховує гальмування хімічних процесів в результаті неповної дисоціації. Таким чином, активність іона завжди пропорційна її концентрації:

$$a = \gamma \cdot C \quad (3.15)$$

де γ - коефіцієнт активності, який, як правило, менший за 1, і наближається до 1 лише в дуже розбавлених розчинах (однак в дуже концентрованих розчинах (ропах) коефіцієнт активності для деяких іонів може навіть перевищувати 1, тому, більш коректним⁸ буде вважати γ мірою ступеню відхилення від ідеального розчину). Інколи, замість коефіцієнта активності використовують коефіцієнт гальмування реакції $\gamma' = 1 - \gamma$, який може бути як додатний так і від'ємним.

Таким чином, у випадку реальних розчинів запис константи рівноваги реакцій, у тому числі розчинення (а значить і добуток розчинності речовини) правильніше записувати з врахуванням активності. Тож для розглянутої вище (2.10) реакції розчинення флюориту, замість запису:

⁸ Інколи, замість коефіцієнта активності використовують коефіцієнт гальмування реакції $\gamma' = 1 - \gamma$, який може бути як додатний так і від'ємним.

$$\Delta P_{CaF_2} = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 \quad (3.16)$$

слід записувати

$$\Delta P_{CaF_2} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{F^-}^2 = C_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{Ca^{2+}} \cdot C_{F^-}^2 \cdot \gamma_{F^-}^2 \quad (3.17)$$

Концентрацію Ca^{2+} чи F^- завжди можна визначити із застосуванням сучасних методів аналізу, а ось коефіцієнти активності, зокрема різних іонів одного і того ж елементу, визначаються не так просто, оскільки вони залежать від великої кількості чинників. Найчастіше для визначення активності іонів використовують рівняння Дебая-Хюккеля, яке є справедливим для розбавлених водних розчинів:

$$-\lg \gamma_i = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J}}{1 + a_i^0 \cdot B \cdot \sqrt{J}} \quad (3.18)$$

де: γ_i – коефіцієнт активності i -го іона; z_i – заряд відповідного іону; a_i^0 – розмір гідратованого іона в H_2O ; J – іонна сила розчину (в нашому випадку – природних вод).; A і B – характеристичні константи розчинника для даного тиску і температури. Для води, за тиску 1 атм. і температури 20-30°C $A \approx 0,51$ а $B \approx 0,33 \cdot 10^{-8}$ (взагалі ж ці величини розписані в відповідних таблицях, для температур від 0°C до 60°C варіації по A складають 0,488-0,542, а по B - $0,324 \cdot 10^{-8}$ - $0,334 \cdot 10^{-8}$);

Таблиця 3.1 – Співставлення розмірів гідратованих іонів з радіусом іону в кристалах

Іон	a_i^0 (А)	$R_{\text{еф}}$ (А)
Rb ⁺	2,5	1,49
Cs ⁺	2,5	1,65
Tl ⁺	2,5	1,36
Ag ⁺	2,5	1,13
K ⁺	3,0	1,33
Cl ⁻	3,0	1,81
Br ⁻	3,0	1,96
NO ₃ ⁻	3,0	1,89 (2,57)

Іон	a_i^0 (А)	$R_{\text{еф}}$ (А)
Li ⁺	6,0	0,68
Ca ⁺²	6,0	1,04
Zn ⁺²	6,0	0,83
Cd ⁺²	5,0	0,99
Th ⁺⁴	11,0	0,99
Zr ⁺⁴	11,0	0,82
Sn ⁺⁴	11,0	0,67

Іонна сила дозволяє оцінити вплив на коефіцієнт активності γ_i даного іону, активностей всіх інших компонентів розчину. Фізичний зміст іонної сили – це «міра інтенсивності електричного поля яке утворюють іони в розчині». Іонна сила розраховується за формулою:

$$J = 1/2 \cdot (m_1 \cdot z_1^2 + m_2 \cdot z_2^2 + \dots + m_r \cdot z_r^2) = 1/2 \cdot \sum m_r \cdot z_r^2 \quad (3.19)$$

де m_i – молярна концентрація іону (моль/л або г-іон/л); z_i – заряд іону. Наприклад, для одномолярного розчину $CaCl_2$ іонна сила дорівнює:

$$J_{CaCl_2} = 1/2 \cdot (m_{Ca^{2+}} \cdot 2^2 + m_{Cl^-} \cdot 1^2) = 1/2 \cdot (1 \cdot 4 + 2 \cdot 1) = 3 \quad (3.20)$$

Аналогічно, для $NaCl$:

$$J_{\text{NaCl}} = 1/2 \cdot (m_{\text{Na}^+} \cdot 1^2 + m_{\text{Cl}^-} \cdot 1^2) = 1/2 \cdot (1 \cdot 1 + 1 \cdot 1) = 1 \quad (3.21)$$

Як бачимо, іонна сила сильно залежить від кількості іонів з великими зарядами в розчині.

Якщо відомий хімічний склад системи, то J завжди можна розрахувати. Іонна сила стандартної океанічної води складає **0,7**, а іонна сила річкових і озерних вод питної якості зазвичай менша **0,1**. Знаючи іонну силу за рівнянням Дебая-Хюккеля завжди можна оцінити коефіцієнти активностей окремих іонів. Коефіцієнти активності загалом зменшуються з ростом J , але коефіцієнти активності H^+ , Na^+ , Ca^{+2} проходять через максимум в концентрованому розчині.

Таким чином, в залежності від іонної сили змінюється константа рівноваги, а значить і ДР. Іншими словами – розчинність з'єднань сильно залежить від загального складу розчину.

В загальному випадку можна говорити про зростання розчинності різних з'єднань при зростанні іонної сили – адже у зв'язку із зменшенням коефіцієнтів активності постійній добутку розчинності будуть відповідати все вищі концентрації різних сполук. Тобто розчинність мінералів зростає при збільшенні мінералізації природних вод.

Питання для самоконтролю:

1. Визначте кількість вуглекислого газу у чистій воді яка перебуває в рівновазі з атмосферою, якщо відомо що коефіцієнт розчинності вуглекислого газу в воді дорівнює 3360 мг/л.

2. Розрахуйте іонну силу розчину і активність натрію за наступними результатами хімічного аналізу води (в мг/л): Na^+ - 2187, Ca^{2+} - 39, Mg^{2+} - 57, SO_4^{2-} - 232, Cl^- - 1680, CO_3^{2-} - 84, HCO_3^- - 2850.

4. ЕНЕРГЕТИЧНІ ПОКАЗНИКИ

4.1. Вільна енергія реакції і концентрації речовин

Величини ДР і К_р (константи рівноваги) хімічних реакцій зони гіпергенезу можна виразити через енергетичні показники, і таким чином, більш чітко, з позицій законів термодинаміки, описати хід природних процесів. Відомо, що будь-яка система, яка не перебуває в стані рівноваги, буде самочинно змінюватись з вивільненням енергії. Якщо розглядати реакції в "стандартних умовах" (тобто: температура - 298,15K, тиск - 1 атм, активність реагуючої речовини рівна 1), то **стандартна вільна енергія ($\Delta G^{\circ}_{\text{реакції}}$) будь-якої реакції, є різницею суми вільних енергій продуктів реакції в їх стандартному стані та суми вільних енергій утворення реагентів в їх стандартному стані.**

$$\Delta G^{\circ}_{\text{реакції}} = \sum \Delta G^{\circ}_{\text{утворення продуктів реакції}} - \sum \Delta G^{\circ}_{\text{утворення реагентів}} \quad (4.1)$$

Як Ви маєте пам'ятати з попередніх курсів, від'ємні значення ΔG свідчать про вивільнення енергії в результаті реакції, тобто вона може відбуватися спонтанно, а якщо ж ΔG позитивне – спонтанна реакція неможлива, необхідні додаткові затрати енергії.

Таким чином, для з'ясування можливості реакції в стандартних умовах необхідно: 1) написати цю реакцію; 2) за довідниками визначити ΔG° кожного реагенту; 3) від суми вільних енергій кінцевих продуктів реакції відняти суму вільних енергій вихідних продуктів. Від'ємна величина ΔG° свідчатиме про можливість реалізації реакції в заданому напрямку, а позитивна - про можливість самочинної реакції протилежного напрямку.

Між ΔG та ДР існує залежність - в загальному випадку, для будь-якої реакції типу



ми можемо визначити ΔG наступним чином:

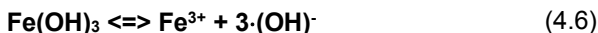
$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{(a'_D)^d \cdot (a'_E)^e}{(a'_B)^b \cdot (a'_C)^c} \right] - R \cdot T \cdot \ln K_p \quad (4.3)$$

де: $K_p = \frac{(a_D)^d \cdot (a_E)^e}{(a_B)^b \cdot (a_C)^c}$ - константа рівноваги; R – універсальна газова постійна; T – абсолютна температура; a'_B, a'_C, a'_D, a'_E – нерівноважні активні концентрації відповідних речовин на початку реакції, а a_B, a_C, a_D, a_E – ті ж концентрації відповідних речовин після досягнення реакцією рівноваги. Якщо система рівноважна, a'_B, a'_C, a'_D, a'_E дорівнюють 1, тобто перший член правої частини рівняння дорівнює нулю, і рівняння спрощується:

$$\Delta G^{\circ} = - R \cdot T \cdot \ln K_p = - 1,364 \cdot \lg K_p; \quad (4.4)$$

$$K_p = 10^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{1,364}} \quad (4.5)$$

або, якщо ми розглядаємо реакцію розчинення, $DP = K_p = 10^{-\frac{\Delta G^\circ}{1,364}}$. Наприклад, якщо ми хочемо визначити ДР гідроокису заліза, то ми маємо записати відповідну реакцію:



визначити зміну вільної енергії: $(\Delta G^\circ_{\text{Fe}^{3+}} + 3 \cdot \Delta G^\circ_{(\text{OH})^-}) - \Delta G^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = (-3,00 - 112,78) + 169,45 = 53,67$, а потім підставити її значення в рівняння (4.5):

$$DP = K_p = 10^{-\frac{\Delta G^\circ}{1,364}} = 10^{-\frac{53,67}{1,364}} = 4,5 \cdot 10^{-40} \quad (4.7)$$

Повернімося до розглянутої нами раніше реакції осадження флюориту: $\text{Ca}^{2+}_{\text{розчин}} + 2 \cdot \text{F}^-_{\text{розчин}} = \text{CaF}_2_{\text{крис.}}$. За довідниками знаходимо величини ΔG° для всіх компонентів реакції: $\Delta G^\circ_{\text{реакц CaF}_2} = \Delta G^\circ_{\text{CaF}_2} - (\Delta G^\circ_{\text{Ca}^{2+}} + 2 \cdot \Delta G^\circ_{\text{F}^-}) = -277,7 - (-132,18 - 2 \cdot 66,08) = -13,36$.

Отриманий результат показує, що якщо активні концентрації Ca^{2+} і F^- дорівнюють 1, то при $t=25^\circ\text{C}$ і тиску 1 атм. відбувається осадження флюориту. Однак це справедливо лише за стандартних умов, які досить часто відрізняються від реальних (природних). Тому для оцінки можливості утворення мінералів слід використовувати величини ΔG а не ΔG° .

О.І.Перельман розглядав умови осадження флюориту з реальних природних вод на наступному прикладі: приймемо що активна концентрація Ca^{2+} дорівнює 10^{-2} моль/л $\approx 0,4$ г/л, а F^- складає 10^{-3} моль/л $= 1,9 \cdot 10^{-2}$ г/л. Саме такі концентрації характерні для ґрунтових вод сухих степів та пустель збагачених фтором (за рахунок надходження з гранітних масивів або кислих вулканітів, наприклад). Тоді можливо розрахувати вільну енергію реакції за рівнянням:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{[\text{CaF}_2]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2} = \Delta G^\circ + 1,364 \cdot \lg \frac{[\text{CaF}_2]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2} \quad (4.8)$$

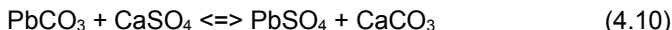
Активну концентрацію $[\text{CaF}_2]$, як речовини, що перебуває в твердій фазі, вважаємо рівною 1, тому остаточна формула підрахунку (для $t=25^\circ\text{C}$) має вигляд:

$$\Delta G = 1,364 \cdot \lg \frac{1}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2} - 13,36 \quad (4.9)$$

Підставивши дані про активні концентрації Ca^{2+} і F^- , отримуємо: $\Delta G = 1,364 \cdot \lg(10^2 \cdot 10^6) - 13,36 = 8 \cdot 1,364 - 13,36 = 10,912 - 13,36 = -2,448$. Таким чином, в описаних умовах осадження флюориту можливе. Однак, якщо взяти випадок слабко мінералізованих вод з районів вологого клімату і активного водообміну (активна концентрація Ca^{2+} дорівнює 10^{-3} моль/л $= 0,04$ г/л, а F^- 10^{-5} моль/л $= 1,9 \cdot 10^{-4}$ г/л), то згідно розрахунків $\Delta G = +4,372$, а

це вже свідчить про неможливість осадження флюориту. Навпаки, такі слабо мінералізовані води будуть розчиняти CaF_2 .

Так само, застосувавши термодинамічні розрахунки до реакції



ми бачимо що, оскільки, $\Delta G^0_{\text{реакц}} = +1,59$, то реакція вправо йти не може (лише вліво), тобто стійкою є асоціація церуситу і ангідриту, а не англезиту і кальциту (такий самий висновок ми отримуємо також і за правилом ДР). З останнього можна зробити важливий геохімічний та мінералогічний висновок: при розвитку зони окислення поліметалевих руд, які залягають в карбонатних породах, галеніт буде руйнуватись набагато швидше, ніж у випадку залягання в силікатних породах, оскільки в присутності CaCO_3 «захисна оболонка» з англезиту буде швидко руйнуватись (або взагалі не утворюватиметься) і галеніт почне швидко розчинятися. Однак, у світі відомі родовища свинцевих руд просторово пов'язані з вапняками. Як це узгоджується із тільки що зробленим висновком? Справа в тому, що тільки що наведений висновок стосується ситуації коли в якості карбонату виступає чистий кальцит. Однак, якщо присутня магnezитова молекула MgCO_3 (чи у вигляді власне магnezиту, чи в більш поширеному доломіті – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), то англезитовий захисний шар є значно стійкішим:



і, оскільки $\Delta G^0 = (-2\cdot 149,7 - 315,56 - 280,5) - (-2\cdot 193,89 - 520,5) = +12,82$ ккал, асоціація англезиту і доломіту повинна бути стійкою.

Таким чином можна обґрунтувати формування стратиформних родовищ Pb-Zn ($\pm \text{CaF}_2$) як результат епігенетичних процесів в доломітизованих товщах. Такі процеси відбуваються всередині карбонатних, висхідно суттєво кальцитових, плит, які омиваються морською водою підвищеної солоності (див. рис.4.1)

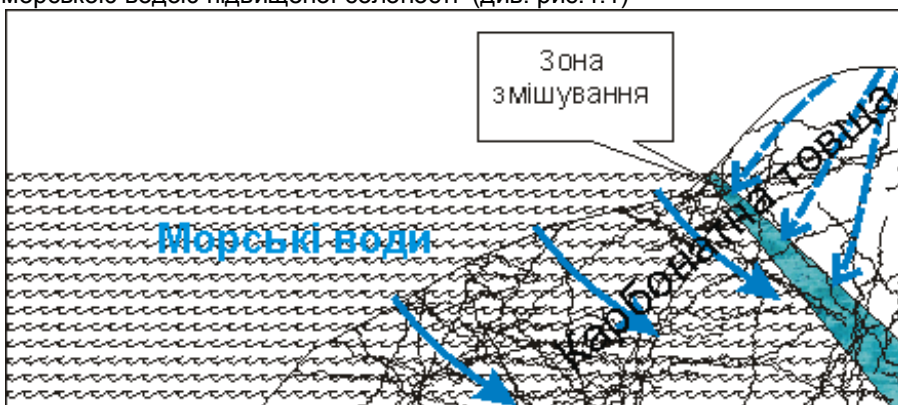
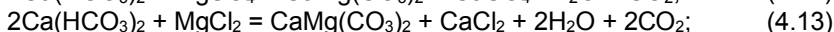
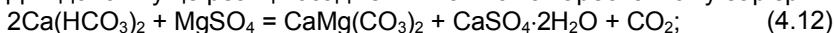


Рис. 4.1. Зона змішування підземних прісних та морських вод в межах карбонатної плити

На рівні змішування морських вод з прісними, що поступають з континенту, в тому числі з атмосферними осадками (які просочуються через товщу вапняків) йде осадження доломіту.

Прісні води, насичені атмосферним CO_2 , є дуже агресивними, вони розчиняють CaCO_3 і вилуговують з нього ряд металів (Pb, Zn, Fe тощо), що знаходяться в вапняках в розсіяному стані. Джерелом магнію є сама морська вода, зокрема підвищеної солоності (евапоритова фація) - в якій сумарний вміст головних розчинених компонентів (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} тощо) може в багато разів перевищувати звичайну солоність (35‰). І хоча, з ростом солоності, співвідношення Mg/Ca зростає від 3:1 (звичайне) до 7:1 і більше, обидва компоненти знаходяться в розчиненому стані, оскільки в водах наявна велика кількість аніонів Cl^- , SO_4^{2-} тощо (згадаймо залежність активності іонів і добутку розчинності від іонної сили). В зоні змішування прісних та солоних вод, в результаті, наприклад, 10-кратного розбавлення морської води, утворюються розчини, що є різко ненасиченими стосовно CaCO_3 , але пересичені по відношенню до подвійних солей Mg і Ca - доломіту і хантиту, які й випадають в осадок. Для доломіту це реакції осадження магнію на карбонатному бар'єрі типу:



Разом з утворенням доломіту і хантиту йде формування сульфідів свинцю та цинку. Джерелом іону S^{2-} , який осаджує ці метали є, за однією точкою зору, сірка органічної речовини, яка міститься в карбонатній плиті, а за точкою зору інших авторів - сульфат іон самої морської води, який під дією сульфат-редуючих бактерій перетворюється в H_2S (до речі, видалення бактеріями в зоні змішування сульфат-іону з розчину, тобто зниження концентрації SO_4^{2-} в розчині, саме по собі інтенсифікує процеси утворення доломіту). Участь бактерій в осадженні свинцю в формі галеніту в процесах подібного роду доведене для багатьох родовищ Франції, Північної Африки тощо. Для цих же родовищ часто встановлюються прямі кореляційні зв'язки між вмістами свинцю та магнію. Доломіти є, таким чином, своєрідними консервантами не тільки PbS , але й, вірогідно, ZnS , поза як смітсоніт (ZnCO_3) - типовий вторинний мінерал, що розвивається по сфалериту, має ДР ($6 \cdot 10^{-11}$) набагато менший ніж у магнезиту ($1 \cdot 10^{-5}$) та кальциту ($4,8 \cdot 10^{-9}$).

Із зонами доломітизації часто пов'язана й фторова мінералізація. Джерелом фтору є, так само як і джерелом металів, карбонатна плита. В зоні змішування вод, де різко зростає активність Mg^{2+} , можливе утворення селайту (MgF_2) хоча його розчинність і значно вища ніж розчинність флюориту (ДР, відповідно, $\approx 2,4 \cdot 10^{-9}$ та $1,6 \cdot 10^{-10}$). В нижній частині цієї хімічної системи, де ще зберігається достатньо високий вміст Ca^{2+} , може осаджуватись флюорит (окремо, або разом з сульфідами, якщо умови відновні).

Як бачимо, застосування правила ДР та термодинамічних функцій для аналізу гіпергенних систем часто дає однаковий результат. Це не дивно,

оскільки дуже часто термодинамічні параметри вираховуються на основі вивчення хімічних реакцій розчинення, осадження тощо. Це означає, що обидва ці підходи до вивчення природних геохімічних процесів однаково вразливі, мають ряд обмежень та виключень:

- значна частина процесів в зоні гіпергенезу є незворотними, для яких строго кажучи визначення функцій рівноважної термодинаміки є некоректним;

- абсолютна більшість гіпергенних систем є нерівноважними: притік чи відтік речовини з них (у зв'язку з циркуляцією води тощо) ставлять під сумнів правильність розрахунків здійснених за правилами, чинними для рівноважних систем;

- для здійснення точних розрахунків з добутками розчинності чи термодинамічними функціями слід знати реальні форми знаходження елементів природних водах, інакше цілком можливою стає невідповідність теоретичних висновків реальній ситуації.

Наприклад, навряд чи будуть коректними розрахунки міграції уранілю іону (UO_2^{2+}), які не враховуватимуть входження цього іону до складу ураніл-карбонатних комплексів типу: $[(\text{CO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{UO}_2^{2+}]^{2-}$ і $[(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{UO}_2^{2+}]^{4-}$.

Слід також мати на увазі, що в природних водах, крім простих і комплексних іонів, присутні і розчинені недисоційовані молекули, зокрема гідроокисли металів. Вони, вірогідно, є однією з найважливіших форм міграції металів. Тип недисоційованих, або частково дисоційованих молекул і їх кількісні співвідношення з іншими формами можуть сильно змінюватись в залежності від зовнішніх чинників, наприклад окислювально-відновного потенціалу (Eh), лужно-кислотних умов (pH), концентрації іонів, температури. Наприклад:

- в нейтральних водах (pH=7) концентрація Fe^{3+} , якщо орієнтуватись на добуток розчинності $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($4,5 \cdot 10^{-40}$), має змінюватись в межах 10^{-16} - 10^{-18} моль/л, а насправді ж вона ще менша, оскільки в природних водах переважають не іони Fe^{+3} , а $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, в співвідношенні: $9 \cdot 10^6$, $6 \cdot 10^6$ і $3 \cdot 10^5$ на один іон Fe^{3+} , відповідно.

- за даними Г.О.Глаголевої в сильно кислих водах зони окислення мідних родовищ більша частина міді знаходиться в формі недисоційованих молекул CuSO_4^0 (70-95%), а решта в формі Cu^{2+} (14-30%) і CuHSO_4^- (1-25%). В лужних хлоридно-гідрокарбонатних водах зони відновлення головними формами знаходження міді є CuCO_3^0 (15-40%), $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (5-20%), CuOH^+ (5-10%) тощо.

4.2 Енергетична спрямованість гіпергенних процесів

Одним із шляхів з'ясування енергетичної спрямованості гіпергенних процесів є аналіз енергощільності ($[15 \text{ л}, 20] \text{ Е}_v, \text{ кДж/см}^3$) та питомої об'ємної енергії зв'язку каркасів та електронних хмар ($[7], \text{ W}_v, \text{ МДж/см}^3$). У зв'язку із наявністю певних складностей навіть спрощеного ($[7]$) розрахунку енергії зв'язку каркасів та електронних хмар (див. рівняння 4.14), ми, слідом за Л.К.Яхонтовою проілюструємо можливості використання в якості індикатора спрямованості реакцій енергощільності мінералів.

$$W = - \frac{1,389 \cdot \alpha_R \cdot n \cdot q_0^* \cdot q_{EX} \cdot \tau \cdot p^*}{2 \cdot \langle r_c \rangle} \quad (4.14)$$

за [7]

де: 1,389 - константа для представлення енергії зв'язку каркасів та електронних хмар в МДж/моль; α_R - приведена константа Маделунга; n - сумарна кількість каркасів та електронних хмар у одній формульній одиниці сполуки; q_0^* - сумарний ефективний заряд ядра, який діє на валентні електрони атому; q_{EX} - заряд електронної хмари; τ - коефіцієнт відштовхування; p^* - коефіцієнт який характеризує ковалентність зв'язку ($p^* = (1 - f_i^2)^{1/2}$), f_i - іонність сполуки; $2 \cdot \langle r_c \rangle$ (в Å) – подвоєна середня міжатомна відстань каркас-електронна хмара, яка дорівнює подвоєному середньому ковалентних радіусів атомів кристалу.

Енергощільність розрахувати значно простіше [20]:

$$E_v = E_a / V \quad (4.15)$$

$$E_m = E_a / M \quad (4.16)$$

$$E_a = - \Delta H_f^\circ - \sum (n_i \cdot \Delta H_{at}^\circ i) \quad (4.17)$$

де: E_m і E_v – питомі масова і об'ємна енергії атомізації; M – молекулярна маса мінералу; ΔH_f° - стандартна ентальпія сполуки (кДж/моль), $\Delta H_{at}^\circ i$ - ентальпія утворення атомів які входять до складу сполуки, n_i – кількість атомів i-го елементу у складі сполуки.

Згідно В.В.Зуєву ([5]) в окислених рудах із зростанням ступеню окисленості зростає їх об'ємна енергощільність: FeS_2 (47) - $FeSO_4$ (60) - $Fe_2(SO_4)_3$ (66) - $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ (71) - $FeOON$ (82). Л.К.Яхонтовою були проаналізовані енергощільності мінералів Fe, Cu і Pb окислених руд (табл.4.1), а також середня енергощільність мінеральних парагенезисів типових кір вивітрювання (табл.4.2).

Таблиця 4.1. - Характер зміни енергощільності мінералів в профілях зони гіпергенезу сульфідних родовищ (з Fe, Cu і Pb мінералізацією) [20]

Fe	E_v , кДж/см ³	Cu	E_v , кДж/см ³	Pb	E_v , кДж/см ³
Гідроксиди Fe	90				
Ярозит	70	Сульфати (батлерит)	65	Pb-ярозит Бедантит Біверит	67 64 63
Fe-купороси (мелантерит)	65	Cu-купороси (халькантит)	65	Англезит Церусит	50 60
Fe-сульфіди (пірит, піротин)	50	Сульфіді (халькопірит)	30-40	Сульфіді (галеніт)	18

Таблиця 4.2. - Характер зміни енергощільності мінералів в гіпергенних профілях кір вивітрювання [20]

Горизонти профіля	E_v , кДж/см ³	Горизонти профіля	E_v , кДж/см ³
<i>Fe-Mg кора вивітрювання</i>		<i>Бокситоносна кора вивітрювання</i>	
Кінцевий гідроліз	90-95	Кінцевий гідроліз	95
Нонтронізовані горизонти	80	Проміжні горизонти (сметити, каолінит)	75
Серпентинізований базит	70	Кварц-слюда- польовошпатова порода	65

Отриманий нею матеріал засвідчив що у всіх випадках гіпергенне мінералоутворення відбувається із послідовним зростанням енергощільності змінюючих один одного мінеральних парагенезисів – від незмінених порід до кінцевих продуктів вивітрювання. Такі чіткі тенденції дозволили Л.К.Яхонтовій сформулювати правило яку вона назвала *основним енергетичним законом розвитку гіпергенних систем: більш пізні гіпергенні продукти формуються у вигляді структур із все більш насиченими енергією зв'язками.*

Питання для самоконтролю:

1. Чи стійкою буде асоціація англезиту і хантиту ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) в стандартних умовах? (Вільні енергії утворення: англезиту: -193,89; хантиту: -1007,7; церуситу: -149,7; ангідриту: -315,56; магнезиту: -280,5).

5. ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВНОСТІ КОМПОНЕНТІВ В СИСТЕМАХ

Базові технічні прийоми розрахунків активності компонентів в реальних системах дуже ґрунтовно описані в третьому розділі прекрасної книжки Р.М.Гаррелса і Ч.Л.Крайста «Растворы, минералы, равновесия» [2]. Викладений в ній аналіз системи карбонатної рівноваги ($\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_{2(\text{газ})}$) вже більш ніж півстоліття відтворюється майже без змін практично у всіх підручниках і посібниках з гідрохімії, гідрогеохімії, геохімії ландшафтів тощо. В даному розділі будуть наведені лише два фрагменти здійсненого Р.М.Гаррелсом і Ч.Л.Крайстом аналізу.

Практичне значення вивчення саме карбонатної системи зрозуміле як з огляду на існування карбонатів не лише органогенного а й хемогенного походження, так і у зв'язку з повсюдно поширеними процесами епігенетичних змін карбонатних товщ (розчинення карбонатів в контакт з поверхневими, ґрунтовими та атмосферними водами). Крім того, окремий геохімічний інтерес мають питання активності металів (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} тощо), які знаходяться в рівновазі з твердими карбонатами, величини істинної розчинності карбонатів (тобто величини добутку розчинності), фактичні форми знаходження іонів в розчинах тощо.

Розглянемо два найпростіших випадки:

- реакція чистого CaCO_3 і чистої H_2O з мізерною участю газової фази (тобто за відсутності доступу атмосферного CO_2).

- реакція кальциту (CaCO_3) в чистій H_2O , але в системі, відкритій для CO_2 (наприклад, в контакт з атмосферою), з певним парціальним тиском CO_2 (P_{CO_2}).

Якщо перший випадок є чисто навчальним (лабораторним), то другий – цілком реальний. Подібними системами є річки, озера, частина ґрунтових слабо мінералізованих вод, рН яких повністю контролюється карбонатною рівновагою.

Для обох випадків (та інших, більш складних, в цій системі), принципова схема вирішення є однією й тою ж. Тут наявні, за постійних тиску і температури, максимум 7 змінних. Серед них:

P_{CO_2} , $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, $a_{\text{HCO}_3^-}$, $a_{(\text{CO}_3)_2^{2-}}$, a_{H^+} , a_{OH^-} , $a_{\text{Ca}^{2+}}$

В кожному випадку використовується добуток розчинності CaCO_3 ($4,8 \cdot 10^{-9}$), перша і друга константи дисоціації вугільної кислоти і константа рівноваги для води, оскільки завжди умовою є рівновага системи з CaCO_3 і рівновага всіх іонів в розчині між собою.

Вважається, до того ж, що константи стійкості всіх з'єднань відомі (тобто їх можна знайти в довідниках). Таким чином будуть використані наступні 5 рівнянь (числові значення констант рівноваги наведені для 25°C):

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3 \text{ крист}]} = K_{\text{CaCO}_3} = 10^{-8,3} \quad (5.1)$$

$$\frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_{H_2CO_3} = 10^{-6,4} \quad (5.2)$$

$$\frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_{HCO_3^-} = 10^{-10,3} \quad (5.3)$$

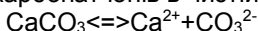
$$\frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = K_{H_2O} = 10^{-14,0} \quad (5.4)$$

$$\frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2 газ}} = K_{CO_2} = 10^{-1,47} \quad (5.5)$$

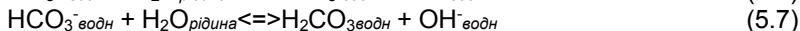
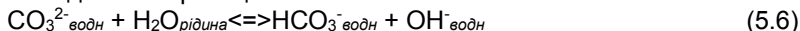
В перелічених вище рівняннях всі компоненти (за виключенням двох, помічених відповідними індексами – крист і газ) вважаються розчиненими у воді. Ці рівняння створюють необхідну основу для розрахунків любых умов в межах 5 моделей (крім двох, названих вище, це: 3) система з постійною сумою розчинених карбонатних компонентів за довільно обраного значення pH; 4) система, що знаходиться в рівновазі з кальцитом при заданому P_{CO_2} і довільній величині pH; 5) рівновага в системі з водою, спочатку відкритій для атмосферного CO_2 , а потім, після додавання $CaCO_3$, закритій).

Модель №1: $CaCO_3$ в чистій воді

Надлишкова кількість $CaCO_3$ поміщена в чисту воду (звільнену від реакційно спроможних газів, наприклад CO_2 , шляхом пропускання інертних газів – азоту або гелію). Процес що відбувається можна собі уявити як дисоціацію іонів кальцію і карбонат іонів в чистій воді:

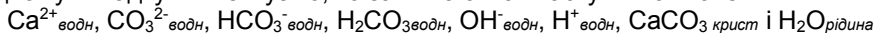


При цьому відбувається часткова гідратація $Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca(OH)_2$, але через незначні обсяги новоутворення суттєвої ролі ця реакція не відіграє. Основна взаємодія карбонат-іонів з водою описується наступною послідовністю реакцій:



Розчин стає лужним, оскільки в результаті перших двох реакцій (5.6 і 5.7) вивільняються іони OH^- .

Оскільки, згідно до прийнятих умов задачі, впливом газової фази в цьому випадку ми нехтуємо, то залишаються наступні компоненти:



При цьому активність $CaCO_3 \text{ крист}$ дорівнює 1, а активність $H_2O \text{ рідина}$ можна вважати рівною 1, оскільки за умовою розчин є розбавленим.

Таким чином залишається всього шість змінних величин ($Ca^{2+} \text{ водн}$, $CO_3^{2-} \text{ водн}$, $HCO_3^- \text{ водн}$, $H_2CO_3 \text{ водн}$, $OH^- \text{ водн}$, $H^+ \text{ водн}$) для розрахунку яких треба мати 6 рівнянь, а ми маємо лише 4 (5.1-5.4).

Хід вирішення наступний. Оскільки до початку реакції карбонатні компоненти в воді були відсутні (чиста вода), то тепер кожному компонентів розчину який містить атом вуглецю відповідає 1 іон кальцію.

Це обумовлено тим, що джерелом як вуглецю, так і кальцію є кальцит, який не може дисоціювати таким чином, щоб вільного кальцію в розчині було більше ніж вуглецю і навпаки.

Таким чином:

$$m_{Ca^{2+}} = m_{(CO_3)^{2-}} + m_{HCO_3^-} + m_{H_2CO_3} \quad (5.9)$$

де m - концентрація в молях.

Крім того, розчин повинен бути нейтральним, тобто суми зарядів катіонів і аніонів повинні бути однаковими:

$$2 \cdot m_{Ca^{2+}} + m_{H^+} = 2 \cdot m_{(CO_3)^{2-}} + m_{HCO_3^-} + m_{OH^-} \quad (5.10)$$

Рівняння (5.9) і (5.10) в поєднанні з рівняннями (5.1)-(5.4) складають необхідну нам систему із шести рівнянь, але тільки в тому випадку, якщо $m_i \approx a_i$ або $\gamma_i=1$ (рівняння (5.1)-(5.4) побудовані у виразах активності, а рівняння (5.9) і (5.10) у виразах молярності). Від так необхідно розібратися в передумовах для даного допущення, а також продумати методику, необхідну для точного вирішення. На перший погляд дилема уявляється безнадійною, оскільки значення γ_i не можуть бути визначені раніше, ніж буде встановлена іонна сила, а іонна сила не може бути обчислена раніше, ніж буде вирішена сама задача. Але цю перепону можна обійти, використовуючи серію послідовних наближень: 1) спочатку задача вирішується, виходячи з припущення про те, що коефіцієнти активності рівні одиниці, і таким чином визначається іонна сила; 2) обчислюються коефіцієнти активності; 3) задача вирішується наново до отримання нового значення іонної сили. Так поступають доти, поки різниця між величинами, отриманими при двох послідовних наближеннях, не стане незначною.

Отже, тепер необхідно вирішити задачу виходячи з припущення, що $m_i = a_i$, оскільки напочатку зробити таке рішення більш суворим неможливо. Оскільки зворотна підстановка в шість рівнянь справа нескладна, Р.М.Гаррелс і Ч.Л.Крайст пропонують вже в першому наближенні з'ясувати, чи немає інших способів спрощення. З рівнянь (5.6) і (5.7) зрозуміло, що розчин буде більш лужним, ніж початкова вода, тобто результуюче значення рН буде вище 7.

Якщо результуюча величина рН буде, наприклад дорівнювати 8, то з рівняння 5.2 отримаємо:

$$\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{10^{-6,4}}{10^{-8}} = 10^{1,6} \quad (5.2a)$$

Таким чином, величина $[H_2CO_3]$ виявляється значно (в 40 разів) меншою за величину $[HCO_3^-]$, а отже в першому наближенні в рівнянні (5.9) нею можна знехтувати. Якщо ж $pH \geq 8$, то величина $[H^+] \leq 10^{-8}$, і її можна також поки що не враховувати в рівнянні (5.10). Тому залишаються рівняння:

$$[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = K_{CaCO_3} = 10^{-8,3} \quad (5.1a)$$

$$\frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_{H_2CO_3} = 10^{-6,4} \quad (5.2)$$

$$\frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_{HCO_3^-} = 10^{-10,3} \quad (5.3)$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14,0} \quad (5.4a)$$

$$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \quad (5.9a)$$

$$2 \cdot [Ca^{2+}] = 2 \cdot [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] \quad (5.10a)$$

Перемноживши рівняння (5.9a) на 2 і віднімаючи від нього рівняння (5.10a), отримуємо

$$[HCO_3^-] = [OH^-] \quad (5.11)$$

Найпростіший шлях вирішення, вірогідно, полягає в тому щоб виразити всі рівняння рівноваги через $[H^+]$, і підставити їх в рівняння (5.9a). З рівняння (4a) знаходимо що, оскільки $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, то $[OH^-] = 10^{-14} / [H^+]$.

Підставляючи величину $[OH^-]$ в рівняння (5.11) отримуємо:

$$[HCO_3^-] = 10^{-14} / [H^+] \quad (5.12)$$

Підставляючи рівняння (5.12) в рівняння (5.3) маємо:

$$[CO_3^{2-}] = 10^{-24,3} / [H^+]^2 \quad (5.13)$$

Підставляємо рівняння (5.13) в рівняння (5.1a):

$$[Ca^{2+}] = 10^{16} \cdot [H^+]^2 \quad (5.14)$$

І нарешті, використовуючи рівняння (5.12), (5.13) і (5.14) в рівнянні (5.9a) отримуємо:

$$10^{16} \cdot [H^+]^2 = 10^{-24,3} / [H^+]^2 + 10^{-14} / [H^+] \quad (5.15)$$

Перемножимо всі члени цього рівняння на $[H^+]^2$ та перетворимо його:

$$10^{16} \cdot [H^+]^4 - 10^{-14} \cdot [H^+] = 10^{-24,3} \quad (5.16)$$

Такий найпростіший метод проб і помилок приводить нас до наступного результату: $[H^+] = 10^{-9,95}$. Зворотна підстановка в рівняння (5.14), (5.13), (5.12), (5.11) і (5.2) дає наступні значення активних концентрацій:

$$\begin{aligned} [Ca^{2+}] &= 10^{-3,9} & [HCO_3^-] &= 10^{-4,05} & [H_2CO_3] &= 10^{-7,6} \\ [CO_3^{2-}] &= 10^{-4,4} & [OH^-] &= 10^{-4,05} \end{aligned}$$

Очевидно, що нехтування величиною $[H^+] = 10^{-9,95}$ в рівнянні електричної рівноваги (5.10) не спричиняє суттєвої помилки і що, аналогічно, виправдане нехтування величиною $[H_2CO_3]$. Для оцінки величини помилки, обумовленої прийнятим припущенням що $\gamma_1 = 1$, слід вирахувати іонну силу нашого розчину⁹:

$$J = 1/2 \cdot ([Ca^{2+}] \cdot 2^2 + [H^+] \cdot 1^2 + [CO_3^{2-}] \cdot 2^2 + [HCO_3^-] \cdot 1^2 + [OH^-] \cdot 1^2) = 4,2 \cdot 10^{-4}$$

Тоді, взявши для $\gamma_{Ca^{2+}}$ відповідні значення констант $A = 0,5085$, $B = 0,3281$

⁹ на даній стадії іонну силу ми розраховуємо за активними, а не за молярними концентраціями. Після визначення величин коефіцієнтів активностей можна обчислити величину молярної концентрації і тоді, вже за значеннями m_i , визначити нове значення I і знову повторити весь процес розрахунків. Потреба у додаткових ітераціях буде тим меншою чим меншою є іонна сила.

і $a^0=6$, знаходимо, що:

$$-\lg \gamma_{Ca^{+2}} = \frac{0,5085 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{J}}{1 + 6 \cdot 0,3281 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt{J}} = +0,040 \quad (5.17)$$

звідки маємо $\gamma_{Ca^{+2}}=0,91$

Подібним чином визначаємо що: $\gamma_{HCO_3^-}=0,98$; $\gamma_{OH^-}=0,98$; $\gamma_{H^+}=0,98$; $\gamma_{H_2CO_3}=1,0$ (молекулярні частки). Всі ці коефіцієнти дуже близькі до одиниці, так що помилка, що виникла при нехтуванні гальмуванням реакцій, є несуттєвою. Але для повноти картини розберемо наш перший випадок з використанням цих коефіцієнтів.

Виразивши всі рівняння через значення молярності і коефіцієнти активності, отримуємо:

$$m_{Ca^{+2}} \cdot \gamma_{Ca^{+2}} \cdot m_{(CO_3)^{2-}} \cdot \gamma_{(CO_3)^{2-}} = 10^{-8,3} \quad (5.1a)$$

$$\text{звідки: } m_{Ca^{+2}} \cdot m_{(CO_3)^{2-}} = 10^{-8,3} / (\gamma_{Ca^{+2}} \cdot \gamma_{(CO_3)^{2-}}) = 10^{-8,3} / 10^{-0,1} = 10^{-8,2}$$

$$\frac{\gamma_{H^+} \cdot m_{H^+} \cdot \gamma_{HCO_3^-} \cdot m_{HCO_3^-}}{m_{H_2CO_3} \cdot \gamma_{H_2CO_3}} = 10^{-6,4} \quad (5.2)$$

$$\frac{m_{H^+} \cdot m_{HCO_3^-}}{m_{H_2CO_3}} = 10^{-6,4} \cdot \frac{\gamma_{H_2CO_3}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{HCO_3^-}} = 10^{-6,4} \cdot 10^{0,02} \approx 10^{-6,4} \quad (5.2a)$$

$$\frac{\gamma_{H^+} \cdot m_{H^+} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}} \cdot m_{CO_3^{2-}}}{\gamma_{HCO_3^-} \cdot m_{HCO_3^-}} = 10^{-10,3} \quad (5.3a)$$

$$\frac{m_{H^+} \cdot m_{CO_3^{2-}}}{m_{HCO_3^-}} = 10^{-10,3} \cdot \frac{\gamma_{HCO_3^-}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}} = 10^{-10,3} \cdot 10^{0,04} \approx 10^{-10,3} \quad (5.3b)$$

$$m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+} \cdot m_{OH^-} \cdot \gamma_{OH^-} = 10^{-14,0} \quad (5.4a)$$

$$m_{H^+} \cdot m_{OH^-} = \frac{10^{-14,0}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-}} = 10^{-14,0} \cdot 10^{0,02} \approx 10^{-14,0}$$

$$m_{Ca^{+2}} = m_{(CO_3)^{2-}} + m_{HCO_3^-} \quad (5.9a)$$

$$2 \cdot m_{Ca^{+2}} = 2 \cdot m_{(CO_3)^{2-}} + m_{HCO_3^-} + m_{OH^-} \quad (5.10a)$$

Отже, єдина помітна зміна результату встановлюється лише у величині константи рівноваги за рівнянням (5.1a). Підстановка нових значень в кожне рівняння рівноваги і повторне розв'язання системи рівнянь дає нам рівняння:

$$10^{16,1} \cdot [H^+]^4 - 10^{-14} \cdot [H^+] = 10^{-24,3} \quad (5.18)$$

Розрахунок рівноважного значення $[H^+]$ дає нам величину $pH=9,9$, що дещо нижче ніж перед цим, при цьому розбіжність розрахункових даних співмірна із точністю визначення втрачених констант рівноваги. Підсумовуючи результати розгляду першого випадку, можна сказати, що для описаної системи рівноважні значення pH знаходяться в діапазоні між 9,9 і 10, що $m_{Ca^{+2}} \approx 10^{-3,9}$; $m_{(CO_3)^{2-}} \approx 10^{-4,4}$; $m_{HCO_3^-} \approx 10^{-4,05}$; $m_{H_2CO_3} \approx 10^{-7,6}$. Ці теоретичні значення добре співпадають з експериментальними даними. Як

вказувалося вища, ця модель мало цікава для геологів, оскільки вона надто проста.

Модель №2: CaCO_3 в чистій H_2O при постійному зовнішньому тиску CO_2 .

Друга модель, розглянута Р.М.Гаррелсом і Ч.Л.Крайстом, описує випадок коли кальцит знаходиться в рівновазі з чистою водою при заданій величині парціального тиску CO_2 . Такі умови є цілком реальними для гірських річок, льодовикових озер тощо. У цій моделі залишаються чинними рівняння (5.1)-(5.5). В силі залишається і рівняння балансу зарядів (5.10), однак тотожності молярних концентрацій кальцію і вуглецю не існує, позаяк джерелом карбонатів в систему є не тільки кальцит, але й незалежне зовнішнє джерело вуглекислого газу (наприклад, атмосфера). Крім того, ми знаємо що $P_{\text{CO}_2} = \text{const}$, тому рівняння (5.5) більш логічно буде переписати у варіанті:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-1,47} \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (5.19)$$

Це рівняння є справедливим і вирішується для будь-якої конкретної величини тиску. Так, за умови рівноваги з атмосферою $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$, а активна концентрація H_2CO_3 дорівнюватиме $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-4,97}$.

Подібно до попереднього випадку, робимо припущення що $\gamma_i = 1$, а $m \approx a_i$. Тоді з (5.2) маємо:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] = 10^{-6,4} \cdot 10^{-1,47} \cdot P_{\text{CO}_2} = 10^{-7,87} \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (5.20)$$

що для $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ дає нам: $[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] = 10^{-11,37}$. Звідки

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{-11,37} / [\text{H}^+] \quad (5.21)$$

з (5.3) маємо:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-10,3} \cdot 10^{-11,37} / [\text{H}^+]^2 = 10^{-21,67} / [\text{H}^+]^2 \quad (5.22)$$

з (4) отримуємо:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} / [\text{H}^+] \quad (5.23)$$

Підставляємо (18) в (1):

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-8,3} \cdot [\text{H}^+]^2 / 10^{-21,67} = 10^{13,37} \cdot [\text{H}^+]^2 \quad (5.24)$$

Підставляємо (16a), а також (17)-(20) в (9):

$$2 \cdot 10^{13,37} \cdot [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-21,67} / [\text{H}^+]^2 + 10^{-11,37} / [\text{H}^+] + 10^{-14} / [\text{H}^+] \quad (5.25)$$

Перемножимо всі члени рівняння на $[\text{H}^+]^2$ і виразимо числа через відповідні десяткові ступені, спростимо і вирішимо його: $[\text{H}^+] = 10^{-8,4}$. Звідси отримуємо термодинамічні концентрації інших компонентів:

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= 10^{-3,4} & [\text{HCO}_3^-] &= 10^{-3,0} & [\text{H}_2\text{CO}_3] &= 10^{-5,0} \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= 10^{-4,9} & [\text{OH}^-] &= 10^{-5,6} \end{aligned}$$

Іонна сила і в даному випадку є настільки малою, що поправки за рахунок гальмування реакцій є надто мізерними щоб їх вносити. Порівняння результатів розрахунків за двома моделями дає підстави для цікавих висновків:

- так, вища (у 3,2 рази) молярність Ca^{2+} у другій моделі означає що CaCO_3 (кальцит і арагоніт вапняків) розчиняються в присутності вуглекислого газу атмосфери в тричі інтенсивніше ніж поза контактом з атмосферою;

- суттєве зниження величини рН, обумовлене впливом CO_2 , допомагає пояснити відомий факт зниження рН (з 8,8 до 8,1) в океані зимою (у зв'язку із зростанням розчинності вуглекислого газу і зменшенням поглинання CO_2 планктоном).

- проби води відібрані з природних вод які не мали контакту з атмосферою, якщо їх зразу ж не ізолювати від впливу атмосферного CO_2 , швидко змінять величину рН;

- сильне зростання вмісту CO_2 в атмосфері (яке вже спостерігалось в минулому, і яке є достатньо вірогідним при розвитку «парникового ефекту») повинно сприяти переведенню в розчин іону Ca^{2+} , і, таким чином, підвищувати жорсткість води, одним із наслідків чого може бути нарощування кісткової маси у тварин.

Розрахунки для природних вод інших обставин з невисокою мінералізацією проводяться подібним чином, хоча при реальних розрахунках слід додатково вносити поправку за рахунок температури (наприклад, при зміні температури з 273 К до 323 К, $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ зростає від $10^{-6,58}$ до $10^{-6,29}$, а K_{CaCO_3} - зменшується від $10^{-8,02}$ до $10^{-8,98}$, а при зростанні температури з 273 К до 313 К, K_{CO_2} зменшується від $10^{-1,12}$ до $10^{-1,64}$). Розрахунки для морської води, а тим більш для розсолів, значно складніші – як через значно більшу кількість реагуючих компонентів (а відтак і змінних), так і через зростання ролі комплексних іонів, недисоційованих молекул тощо.

Питання для самоконтролю:

1. *Напишіть систему рівнянь для визначення активних концентрацій в системі карбонатної рівноваги за результатами хімічного аналізу розчину, яким зокрема визначено величину рН і суму розчинених карбонатних компонентів.*

2. *Яка розчинність вітериту ($m_{\text{Ba}^{2+}}$) в природній воді в рівновазі з атмосферою ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$), якщо температура дорівнює 25°C , $\text{pH}=10$, а іонна сила дорівнює 0,10?*

3. *Визначте розчинність кальциту при 25°C в розчині з $\text{pH}=8$, іонною силою 0,10, якщо відомо що $(m_{\text{H}_2\text{CO}_3} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}}) = 10^{-3,0}$.*

4. *Яка розчинність стронціаніту в дощовій воді відкритій по відношенню до атмосфери?*

6. РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТІ ГАЗІВ

Реакцію мінералів з участю газової фази будь-якої активності можна представити у вигляді функції активності даної газової фази. В умовах зони гіпергенезу, тобто низьких температур і тиску, активність газової фази у більшості випадків (поведінка газів в таких умовах близька до ідеального газу) безпосередньо визначається величиною її парціального тиску. Якщо в реакції бере участь газова фаза, то в стандартних умовах рівноваги завжди може бути досягнута шляхом зміни парціального тиску відповідного газу. Наприклад, константу рівноваги реакції утворення сидериту в результаті взаємодії вюститу і вуглекислого газу ($\text{FeO}_{\text{крист}} + \text{CO}_{2\text{газ}} = \text{FeCO}_{3\text{крист}}$) можна обрахувати за рівнянням:

$$Kp_{\text{FeCO}_3} = \frac{[\text{FeCO}_3]_{\text{мв}}}{[\text{FeO}]_{\text{мв}} \cdot P_{\text{CO}_2, \text{газ}}} \quad (6.1)$$

або, враховуючи що активності твердих речовин в стандартних умовах рівні одиниці:

$$Kp_{\text{FeCO}_3} = \frac{1}{P_{\text{CO}_2}} \quad (6.2)$$

Це означає, що стан рівноваги реакції за участю чистих твердих речовин і одного газу (в даному випадку – сидериту і вюститу в присутності вуглекислого газу) при стандартних умовах визначається величиною парціального тиску цього газу. В нашому випадку визначення необхідної для перетворення вюститу у сидерит величини парціального тиску вуглекислого газу є задачею на дві дії:

- визначення стандартної вільної енергії реакції: $\Delta G^{\circ}_{\text{РЕАКЦІЇ}} = \Delta G^{\circ}_{\text{FeCO}_3} - \Delta G^{\circ}_{\text{FeO}} - \Delta G^{\circ}_{\text{CO}_2} = (-161,06) - (-58,4) - (-94,06) = -8,40$ ккал;

- визначення парціального тиску за відомим співвідношенням між константою рівноваги і стандартною вільною енергією реакції ($\Delta G^{\circ} = -1,364 \cdot \lg K_P$): $\lg K_P = (-8,40) / (-1,364) = 6,1$, звідки $P_{\text{CO}_2} = 10^{-6,1}$ атм $= 7,9 \cdot 10^{-7}$ атм.

Отримане значення тиску свідчить про те що в умовах земної поверхні (де $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ атм $= 3,16 \cdot 10^{-4}$ атм), вюстит є нестійким по відношенню до сидериту, що добре узгоджується із емпіричними даними (вюстит зустрічається переважно як компонент техногенних ландшафтів, і його кількість зменшується із часом). Щоправда, саме такий перебіг реакції є необов'язковим, оскільки вюстит може бути нестійким і по відношенню до інших з'єднань.

Вплив парціального тиску газу, зокрема CO_2 , на константу рівноваги реакції особливо наочно можна проілюструвати на раніше вже згадуваному прикладі рідкісного в зоні гіпергенезу мінералу кошіїту. За розрахунками вільних енергій його формування при взаємодії Ni^{2+} з кальцитом, арагонітом чи магнезитом є енергетично вигідним, однак його знахідки є унікальними. Для розгляду стійкості NiCO_3 в умовах земної поверхні розглянемо його залежність від парціального тиску CO_2 , для чого

припустімо його утворення із бунзеніту¹⁰ ($\text{NiO}_{\text{крист}} + \text{CO}_{2\text{газ}} \rightleftharpoons \text{NiCO}_{3\text{крист}}$). Вільна енергія реакції від'ємна ($\Delta G^{\circ}_{\text{реакції}} = \Delta G^{\circ}_{\text{NiCO}_3} - \Delta G^{\circ}_{\text{NiO}} - \Delta G^{\circ}_{\text{CO}_2} = -1,44$), що свідчить про енергетичну вигідність реакції за стандартних умов. Однак розрахунок константи рівноваги ($K_p = 1/P_{\text{CO}_2}$) показує що не так просто - існує невеличке але: $\lg K_p = (-1,44)/(-1,364) = 1,056$, звідки $P_{\text{CO}_2} = 10^{-1,056} \text{ атм} = 8,79 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$.

Тобто, необхідний для утворення кошиїту парціальний тиск кисню в умовах сучасної земної поверхні не досягається. Таким чином NiCO_3 крист може утворюватись тільки в дуже специфічній обстановці - в атмосфері різко збагаченій вуглекислим газом (в збагачених органікою осадах, наприклад). Зауважимо, що для утворення сфєрокобальтиту (CoCO_3), за аналогічною реакцією, достатньо величини парціального тиску вуглекислого газу порядку 10^{-9} атм, тобто меншого навіть ніж для утворення сидериту. На цій властивості ґрунтується метод хімічного розділення заліза і кобальту від нікелю, оскільки навіть невелика кількість карбонат-іонів осаджує перші і не впливає на нікель.

Можливості прогнозування мінеральних асоціацій та палеогеохімічних реконструкцій об'єктів гіпергенного походження та розвитку суттєво розширюються при застосуванні діаграм стійкості мінералів у присутності газів. Техніку побудови таких діаграм чудово проілюстровано у вже згадуваній вище роботі Р.М.Гаррелса і Ч.Л.Крайста (розділ 6). Відтворимо кілька фрагментів цього опису.

6.1 Поле стійкості води

Передбачаючи існування рівноваги між водою і продуктами її дисоціації - воднем і киснем, можна написати: $2\text{H}_2\text{O}_{\text{рідина}} \rightleftharpoons 2\text{H}_{2\text{газ}} + \text{O}_{2\text{газ}}$. Константа рівноваги цієї реакції рівна:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (6.3)$$

але для майже чистої води $[\text{H}_2\text{O}] = 1$, і тому

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2} \quad (6.3a)$$

За значенням вільної енергії реакції (+113,4 ккал/моль) і залежністю між стандартною вільною енергією реакції і константою рівноваги, визначаємо що $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-83,1}$, тобто

$$P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2} = 10^{-83,1} \quad (6.4)$$

Таким чином, ступінь дисоціації води на водень і кисень в стандартних умовах при кімнатній температурі зневажливо мала. Проте, припускаючи наявність рівноваги, для характеристики меж стійкості води можна використовувати парціальні тиски кисню і водню. Якщо парціальний тиск одного з газів (водню або кисню) в умовах земної поверхні перевищить 1

¹⁰ Бунзеніт - рідкісний мінерал, виявлений в зоні окислення родовища в Саксонії разом з іншими нікелевими мінералами та вісмутом, нестійкий в присутності вуглекислоти

атм, тобто буде більшим, ніж атмосферний тиск, то з води почне виділятися інший газ (кисень або водень відповідно), таким чином, вода буде розкладатися і постачати (в атмосферу) додаткові кількості кисню і водню. Якими б ні були окремо задані парціальні тиски водню або кисню, рівноважне їх відношення (з водою) буде цілком визначеним. Для подальшого викладу доцільно побудувати графік залежності P_{O_2} від P_{H_2} при рівновазі з водою: якщо відомий тиск одного з цих газів, то тиск іншого можна визначити, не вдаючись до спеціальних обчислень: якщо $P_{O_2}=1$, то $P_{H_2}=10^{-41,5}$, якщо $P_{H_2}=1$, то $P_{O_2}=10^{-83,1}$.

6.2 Стійкість окислів заліза в присутності кисню

Таким же чином можна розрахувати значення стійкості окислів заліза в присутності кисню - якщо врахувати всі перестановки і комбінації то можна записати 6 рівнянь, кожне з яких матиме власний мінералогічний зміст і знаходитиметься в стані рівноваги за конкретного парціального тиску P_{O_2} .

Реакція	P_{O_2}	$\lg P_{O_2}$	Примітки
$Fe_{\text{крист}} + 1/2 \cdot O_{2 \text{газ}} = FeO_{\text{крист}}$	$10^{-85,6}$	-85,6	(1)
$3Fe_{\text{крист}} + 2 \cdot O_{2 \text{газ}} = Fe_3O_4_{\text{крист}}$	$10^{-88,9}$	-88,9	(2) стаб.
$2Fe_{\text{крист}} + 3/2 \cdot O_{2 \text{газ}} = Fe_2O_3_{\text{крист}}$	$10^{-86,6}$	-86,6	(3)
$3FeO_{\text{крист}} + 1/2 \cdot O_{2 \text{газ}} = Fe_3O_4_{\text{крист}}$	$10^{-98,5}$	-98,5	(4)
$2FeO_{\text{крист}} + 1/2 \cdot O_{2 \text{газ}} = Fe_2O_3_{\text{крист}}$	$10^{-88,4}$	-88,4	(5)
$2Fe_3O_4_{\text{крист}} + 1/2 \cdot O_{2 \text{газ}} = 3Fe_2O_3_{\text{крист}}$	$10^{-68,2}$	-68,2	(6) стаб.

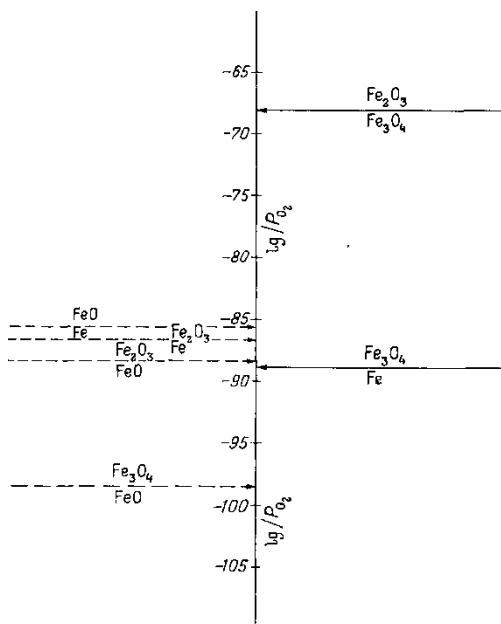


Рисунок 6.1 - Лінійний графік значень P_{O_2} , рівноважних по відношенню до різних кисневих з'єднань заліза в стандартних умовах, штриховими лініями виділено метастабільні реакції (за [2]).

Розрахунки рівноважних тисків в цих рівняннях абсолютно тотожні наведеним в даному розділі вище. Аналіз результатів показує наступне:

- перша реакція на графіку (рівняння 4) безумовно є метастабільною, оскільки FeO не може окислятися в Fe_3O_4 поки не відбувається процесу окислення власне заліза;

- залізо буде стійким доти, поки тиск кисню не досягне $10^{-88,9}$, за якого Fe та Fe_3O_4 будуть знаходитись в рівновазі, при значенні тиску кисню більш як $10^{-88,9}$ (нижчому за нижню межу стійкості води), залізо буде переходити в Fe_3O_4 . Тобто - в умовах земної поверхні в присутності води металеве залізо є нестійким.

- реакція окислення вюститу до гематиту також метастабільна оскільки залізо окисляється до магнетиту раніше ніж до FeO;

- вюстит в цій системі (Fe-O₂) взагалі немає поля стійкості, тобто можна враховувати лише три фази: Fe, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 ;

- магнетит окисляється до гематиту поблизу нижньої межі стійкості води. У зв'язку з цим гематит, хоча й є з'єднанням окисного заліза з киснем, не є хорошим індикатором умов середовища, оскільки він стійкий в дуже широких межах окислювальних умов.

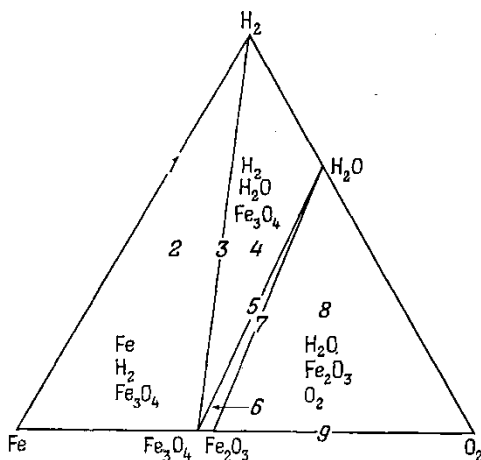


Рисунок 6.2. Діаграма складу для трикомпонентної системи Fe-O₂-H₂ при 25°C і 1 атм загального тиску. (за [2]).

6.3. Стійкість металів в присутності двох і більше газів

Багато реакцій можна виразити через значення тисків двох, чи навіть більшої кількості газів (для процесів у зоні гіпергенезу найважливішими безмовно є O₂, CO₂, S₂). Константа рівноваги при цьому визначається так само, як і у випадку одного газу. Після вирішення відповідних рівнянь ми виражаємо парціальний тиск одного газу через парціальний тиск іншого у вигляді лінійного рівняння, наприклад: $\lg P_{\text{CO}_2} = -49,0 - 1/2 \cdot \lg P_{\text{O}_2}$. Системи подібних рівнянь у вигляді ліній в координатах логарифмів тисків газів

можуть використовуватись для побудови діаграм стійкості з'єднань в залежності від парціальних тисків відповідних газів (двовимірні - для 2 газів; тривимірні - для 3 газів).

Наприклад, в системі Fe-O₂-CO₂, крім розглянутих вище реакцій утворення окислів заліза ми маємо розглянути також потенційно можливі реакції утворення сидериту:

Реакція	Рівноважне співвідношення тисків
$\text{Fe}_{\text{КРИСТ}} + \text{CO}_{2\text{ГАЗ}} + 1/2 \cdot \text{O}_{2\text{ГАЗ}} = \text{FeCO}_{3\text{КРИСТ}}$	$\lg P_{\text{CO}_2} = -49,0 - 1/2 \cdot \lg P_{\text{O}_2}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4_{\text{КРИСТ}} + 3 \cdot \text{CO}_{2\text{ГАЗ}} = 3 \cdot \text{FeCO}_{3\text{КРИСТ}} + 1/2 \cdot \text{O}_{2\text{ГАЗ}}$	$\lg P_{\text{CO}_2} = +10,3 + 1/6 \cdot \lg P_{\text{O}_2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{КРИСТ}} + 2 \cdot \text{CO}_{2\text{ГАЗ}} = 3 \cdot \text{FeCO}_{3\text{КРИСТ}} + 1/2 \cdot \text{O}_{2\text{ГАЗ}}$	$\lg P_{\text{CO}_2} = +15,9 + 1/4 \cdot \lg P_{\text{O}_2}$

Отримані лінійні рівняння є чиними виключно для поля відповідного окисла заліза, накладення відповідних ліній на діаграму 6.1. дає нам можливість оцінити поля стійкості окислів і карбонатів заліза в присутності двох газів.

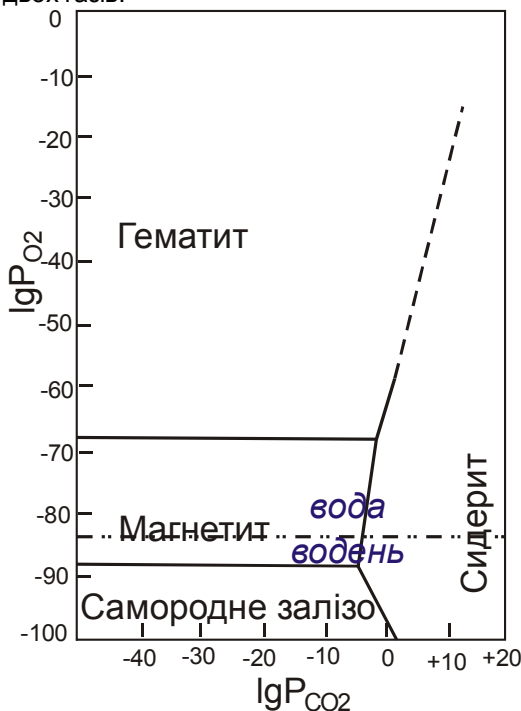


Рисунок 6.3. Співвідношення стійкості деяких з'єднань заліза як функція P_{O_2} і P_{CO_2} при 25°C і низькому загальному тиску. На діаграму нанесені також межі стійкості води. (за [2]).

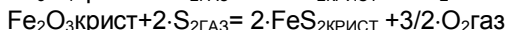
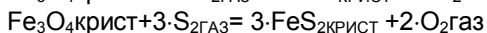
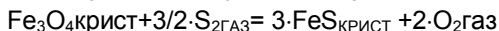
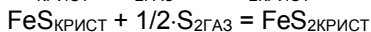
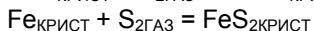
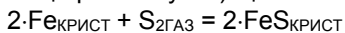
Діаграми подібного роду справедливі лише для розгляду співвідношень між врахованими компонентами. За їх допомогою неможна встановити чи є в системі такі компоненти які не враховані, але відносно яких розглянуті компоненти є нестійкими. Це, зокрема, виявляється при накладенні діаграми Fe-O₂-CO₂ на діаграму H₂O-H₂ - не виключено, що гематит і вода можуть виявитись нестійкими у зв'язку з реакцією:



А раз так, то поле гематит - вода треба було б замінити полем гетит - вода, причому останнє могло б виявитися більшим за показане поле гематит - вода. При простому накладенні діаграм стійкості, побудованих в однакових координатах, завжди потрібно з'ясувати, чи не буде взаємодія між компонентами, які порівнюються, призводити до утворення якихсь інших, нових компонентів. *У нас немає гарантії, що враховані співвідношення вичерпують всі співвідношення, які слід було б брати до уваги.* Як правило, більш надійною є відповідь на запитання, які компоненти не можуть знаходитись в рівновазі (наприклад, Fe і H₂O), ніж на запитання, які можуть (наприклад, Fe₂O₃ і H₂O). Таким чином, самий вірний робочий метод полягає в перевірці рівноважності фактичних мінеральних асоціацій.

За допомогою діаграм парціальних тисків зручно також розглядати взаємовідношення між сульфідами і окислами металів. Для характеристики подібних співвідношень використовується двоатомна газоподібна сірка, молекулярні частки якої навряд чи є стійкими у стандартних умовах, однак для нашої мети це не має істотного значення, оскільки вони використовуються тільки як критерій порівняння.

Продовжуючи аналізувати з'єднання заліза, ми для отримання співвідношень між окислами і сульфідами заліза маємо прорахувати (крім вище розглянутих) ще й наступні реакції:



} реакції з одним газом

} реакції з двома газами

В результаті ми отримуємо діаграму стійкості окислів і сульфідів заліза в залежності від парціального тиску кисню та сірки.

Діаграм подібного типу можна побудувати багато – для різних газів і металів. і не тільки для двох газів. Наприклад для системи Fe - O₂ – CO₂ - S₂ нами вже розглянуті всі основні реакції які дозволяють побудувати діаграму в окремих площинах, крім реакції що виражає співвідношення піриту і сидериту: $\text{FeS}_{2\text{крист}} + \text{CO}_{2\text{газ}} + 1/2 \cdot \text{O}_{2\text{газ}} = \text{FeCO}_{3\text{крист}} + \text{S}_{2\text{газ}}$. Відповідне рівняння визначає єдину межу (площину) розділу, яка не складає прямого кута ні з однією з осей координат, оскільки в цій реакції беруть участь всі три змінні.

Оскільки діаграми парціальних тисків для мінералів з різними мінералоутворюючими елементами можна виразити через однакові змінні, часто може бути цікавим накласти такі діаграми одна на одну і порівняти положення полів стійкості сульфідів, оксидів і карбонатів різних металів. Саме таким чином отримані поля стійкості окислів та карбонатів заліза і марганцю на діаграмі 6.4. Ця діаграма ілюструє значно більшу стійкість чистого карбонату марганцю по відношенню до окислів марганцю, ніж карбонату заліза по відношенню до окислів заліза.

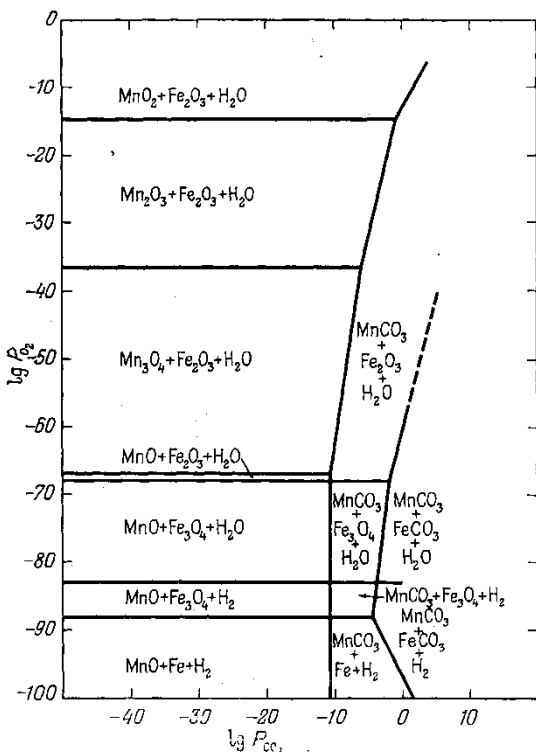


Рисунок 6.4. Стійкі співвідношення оксидів і карбонатів заліза і марганцю як функція P_{O_2} і P_{CO_2} в стандартних умовах. Тут же показана межа стійкості води. Взаємодія між з'єднаннями заліза і марганцю не враховувалася. (за [2]).

Прогнозувати умови і реакції за яких можливе утворення спільних сульфідів карбонатів, оксидів різних металів дозволяє побудова трикутних діаграм (два метали-газ), на кшталт наведеної Гаррелсом [2]:

7. pH і Eh ЯК ІНТЕГРАЛЬНІ ІНДИКАТОРИ УМОВ МІГРАЦІЇ ЕЛЕМЕНТІВ В ЗОНІ ГІПЕРГЕНЕЗУ.

На загал є 2 надзвичайно важливих інтегральних показники геохімічних властивостей багатокомпонентних вміщуючих воду систем (а саме такою є зона гіпергенезу) - **pH** (який характеризує кислотно-лужні умови) і **Eh** (яке є індикатором окислювально-відновного стану середовища).

Два найважливіших значення цих показників полягає в тім що вони:

- 1) узагальнюють геохімічні властивості системи;
- 2) визначають вірогідні концентрації в системах хімічних елементів, їх міграційні форми і можливі процеси зміни концентрацій і форм;

Більшість хімічних рівноваг в геологічних системах вивчають з використанням Eh і pH. В рівноважних системах Eh і pH пов'язані між собою функціонально.

7.1. Кислотно-лужні параметри

Учасниками всіх реакцій в водних системах є гідроксил-іони та іони гідрогену. Як наслідок, значна частина цих реакцій є залежною від активних концентрацій H^+ і OH^- і саме за домінуванням відповідного іону середовище визначається як кисле¹¹ або лужне¹². Оскільки концентрації цих іонів пов'язані константою дисоціації води:

$$K_w = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \quad (7.1)$$

то для прогнозування поведінки елементів в сильно розбавлених розчинах (для яких $[H_2O]=1$) можна використовувати концентрацію одного з них, а значення іншого розраховувати, наприклад:

$$pOH = pK_w - pH \quad (7.2)^{13}$$

Значення K_w , подібно всім константам рівноваги, залежить від температури (див. додаток3), але рівне $\approx 10^{-13,995} \approx 10^{-14}$ при 25°C і атмосферному тиску 0,1 МПа. K_w , залежить також і від тиску - зменшується з $10^{-13,995}$ до $10^{-13,18}$ при зростанні тиску з 0,1 МПа до 300 МПа (при температурі 25°C).

Значення pH яке характеризує нейтральний стан середовища має бути рівним половині величини іонного добутку води - $pH=1/2 \cdot pK_w$. Оскільки ж pK_w залежить від температури і тиску, то й величина pH нейтрального середовища змінюватиметься із зміною тиску та температури (від $pH \approx 7$ в стандартних умовах, до $pH=4,88$ при тиску 300 МПа та $T=300^\circ C$).

¹¹ Arrhenius визначив *кислоту* як субстанцію, розчинення якої у воді вивільняє вільні протони. Bronstead визначив кислоту як донора протонів.

¹² Arrhenius визначив *луг* як субстанцію, яка вивільняє гідроксил-іони при розчиненні. Bronstead визначив луг як акцептор протонів.

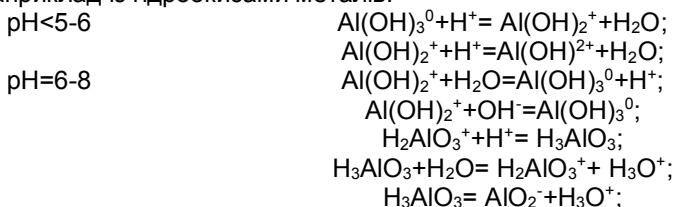
¹³ $pK_w = -\lg[K_w]$; $pH = -\lg[H^+]$; $pOH = -\lg[OH^-]$;

Першим кроком для того, щоб характеризувати стан водного розчину при вирішенні практично будь-яких завдань (визначення розчинності CaCO_3 в системі карбонатної рівноваги, з'ясування можливих комплексів металевих іонів тощо, визначення значень E_h необхідних для окислення речовини тощо) є визначення pH . За великим рахунком навіть звірення гірських порід і осадження осадків також суттєво залежать від $[H^+]$, наприклад швидкість вивітрювання (за [22]) може бути розрахована за формулою :

$$V_{\text{вивітрювання}} = A_{\min} \cdot k_0 \cdot e^{\frac{E_A}{R \cdot T}} [H^+]^n \cdot \prod_i a_i^{m_i} \cdot f(\Delta G_r) \quad (7.3)$$

де $A_{\min}$ – площа поверхні мінералів (твердої фази) яка контактує із середовищем, k_0 – константа реакції, E_A – енергія активації реакції, R – універсальна газова постійна, T – температура (в кельвінах), a_i – активність інших іонів, які впливають на реакцію, $f(\Delta G_r)$ – функція яка показує залежність від зміна вільної реакції.

Від величини pH часто може залежати і яка саме реакція відбувається, наприклад із гідроокисами металів:



Основними чинниками які формують баланс протон-онів та гідроксил іонів є дисоціація кислот та лугів. Характеристикою сили кислот (здатністю знижувати pH) та лугів (здатністю підвищувати pH) є константи дисоціації (як правило перші) відповідних сполук (див. додаток 4).

Крім дисоціації кислот та лугів, зміна концентрацій H^+ і OH^- в зоні гіпергенезу також відбувається в результаті реакцій:

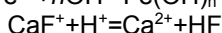
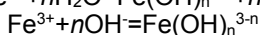
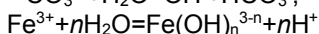
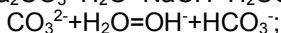
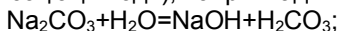
- між водними молекулами ($H_2O = H^+ + OH^-$; $H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$; $H_2O + H_2O + H_2O = H_5O_2^+ + OH^-$; тощо) - з утворенням не тільки гідроксил-іонів і протон-іонів, але й іонів гідроксонію (H_3O^+) або навіть $H_5O_2^+$;

- розчинення у воді металів (метали, які розчиняються у воді, завжди оточуються сольватаційними оболонками, а позитивні заряди іонів водню в навколишніх водних молекулах певною мірою відштовхуються позитивним зарядом іону металу. З цієї причини, водні молекули в сольватаційних оболонках більш ймовірно дисоціюють і віддають протон легше, ніж інші водні молекули);

- гідролізу катіонів та аніонів.

Важливість реакцій гідролізу катіонів та аніонів (реакції між складовими частинами води і розчиненими речовинами) полягає в тому що вони часто завершуються утворенням слабо розчинних речовин, що веде до зв'язування іону H^+ чи OH^- , а значить - до зміни pH (як в результаті реакції солей чи іонів з молекулою води, так і в результаті взаємодії розчинених

іонів з компонентами дисоціації води), наприклад:



Реакції гідролізу можуть бути хімічно зворотними ($\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$) і незворотними ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$).

Для геохімії зони гіпергенезу важливо також, що гідроліз посилюється із зменшенням мінералізації вод та із зростанням температури. Константа гідролізу аніонів має наступний вигляд:

$$K_{\text{гидр}}^A = \frac{[H_n A][\text{OH}^-]^n}{[A^{n-}]} = \frac{[H_n A][\text{OH}^-]^n}{[A^{n-}][\text{H}_2\text{O}]^n} \times \frac{[\text{H}^+]^n}{[\text{H}^+]^n} = \frac{K_W}{K_{\text{кисл}}} \quad (7.4)$$

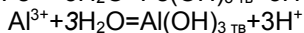
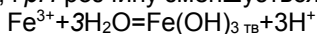
$$\text{де } K_W = \frac{[\text{H}^+]^n [\text{OH}^-]^n}{[\text{H}_2\text{O}]^n}; \quad K_{\text{кисл}} = \frac{[A^{n-}][\text{H}^+]^n}{[H_n A]}.$$

Звідси можна зробити висновок що *pH в реакціях гідролізу аніонів зростає із зменшенням константи дисоціації кислоти.*

Тоді, за зменшенням OH^- -задаючої сили, аніони слабких кислот можна розташувати наступним чином: $\text{SiO}_4^{4-} > \text{S}^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$.

Оскільки в питних водах серед слабких кислот домінує іон HCO_3^- , то звичайно вважають що лужність вод створюється гідролізом карбонатних аніонів. Саме на цьому ґрунтується аналітичний розрахунок вмісту карбонатних іонів за лужністю підземних вод. Насправді ж лужність визначається сумарною дією багатьох аніонів (в тому числі органічних) і вклад карбонатної лужності в сумарну звичайно не перевищує 80-95%. Відомо, що в різко лужних підземних водах, де є високі концентрації кремнію, лужність створюється вже не карбонатними а силікатними іонами. Причина цього - у вкрай слабкій дисоціації ортокремневої кислоти. В маломінералізованих водах, в аніонному складі яких домінують силікатні аніони, суттєве значення має силікатна лужність, а в сірководневих - сульфідна тощо. Внесок органічних речовин у лужність може досягати 20%.

Не менш важливим для формування величини *pH* є гідроліз катіонів. Якщо в розчині присутні аніони сильних кислот і елементи з малими значеннями констант дисоціації гідроксидів чи комплексних гідрооксосполук (елементи комплексоутворювачі) то відбувається гідроліз катіону, в результаті чого іон OH^- зв'язується, активна концентрація протон-іону стає вищою, і *pH* розчину зменшується. Наприклад:



Аналогічно вищенаведеному випадку константа гідролізу катіонів буде рівною:

$$K_{гидр}^K = \frac{[K(OH)_n][H^+]^n}{[K^{n+}]} = \frac{K_W}{K_{луг}} \quad (7.5)$$

А раз так, то можна зробити *висновок, що зменшення pH в реакціях гідролізу катіонів тим сильніше, чим меншою є константа дисоціації луку*. За здатністю знижувати pH води катіони розташовуються в порядку зростання їх кислотних властивостей, які, в свою чергу, відповідають зростанню електровід'ємності елементів: $Na^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Fe^{2+} < Al^{3+} < Fe^{3+}$. Інтенсивність зменшення pH при гідролізі катіонів зростає при збільшенні температури (зменшуються константи дисоціації більшості основ).

Оскільки ж, реакції гідролізу аніонів і катіонів є взаємопов'язаними то pH системи буде тим нижчим, чим вищого значення досягне відношення $K_{кисл}/K_{луг}$.

Існує кілька способів визначення факторів які впливають на величину балансу протон-іонів та гідроксил іонів. Серед них при аналізі гіпергенних систем найчастіше використовують рівняння протонного балансу та компенсаційну сумарну мольну концентрація H^+ ($TOTH$).

Рівняння протонного балансу (Rankow, 1991) є одним із варіантів обліку H^+ і OH^- в системі, і на думку його автора, є ключем до розуміння і прогнозування поведінки водної системи за відповідного рівня pH. В цьому випадку і H^+ і OH^- розглядаються як компоненти єдиної системи, а рівняння балансу протонів записується таким чином, що *концентрація всіх форм, чие утворення спричинило виникнення OH^- , пишуться на одній стороні, а концентрація всіх форм, чие утворення спричинило виникнення H^+ записується на іншій стороні*. Оскільки вода дисоціює з утворенням H^+ і OH^- , то $[H^+]$ завжди записують ліворуч (при дисоціації води на кожний іон H^+ буде утворено один іон OH^-), а OH^- - праворуч. Рівняння протонного балансу для чистої води є наступним:

$$[H^+] = [OH^-] \quad (7.6)$$

Тобто, в чистій воді концентрації $[H^+]$ і $[OH^-]$ рівні.

Тепер розглянемо приклад розчинення азотної кислоти. В даному випадку H^+ буде генеруватися як в результаті дисоціації води, так і в результаті реакції розчинення: $HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$. Оскільки в результаті цієї реакції на кожний іон H^+ припадає утворення одного іону NO_3^- , то рівняння водневого балансу буде:

$$[H^+] = [OH^-] + [NO_3^-] \quad (7.7)$$

Далі розглянемо розчинення хлориду натрію. Водневі іони можуть бути генеровані при гідролізу натрію: $Na^+ + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Na(OH)$. А гідроксил-іони можуть утворитися в результаті реакції: $Cl^- + H_2O \rightleftharpoons HCl + OH^-$. Рівняння протонного (водневого) балансу для цієї реакції є:

$$[H^+] + [Cl^-] = [OH^-] + [Na^+] \quad (7.8)$$

Тепер, на прикладі H_2SiO розглянемо розчинення двоводневої (двопротонної) кислоти, де наявні 2 реакції розчинення: $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$; $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$. На кожен іон HS^- , утворений при дисоціації H_2S ,

утворюється один іон H^+ , крім того 2 іони H^+ має утворитися при утворенні кожного іону S^{2-} . Рівняння протонного балансу стає наступним:

$$[H^+] = [OH^-] + [HS^-] + 2[S^{2-}] \quad (7.9)$$

Запропонована *Morel* і *Hering* (1993) компенсаційна сумарна мольна концентрація H^+ ($TOTH$), є альтернативою до рівняння протонного балансу. В цій системі як ключові компоненти завжди записуються H^+ і H_2O , а OH^- - ні (OH^- обраховують з H_2O : $[OH^-] = [H_2O] - [H^+]$). Оскільки в зоні гіпергенезу (крім соляних і содових озер) розчини є розбавленими то концентрація H_2O може вважатися незмінною і рівною 1, або 55.4 моль на кг (на літр). Виходячи з цих позицій для чистої води компенсаційна сумарна мольна концентрація H^+ визначається як:

$$TOTH = [H^+] - [OH^-] \quad (7.10)$$

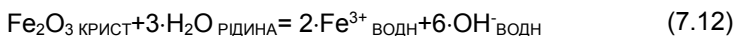
Тобто, $TOTH$ в цьому випадку є різницею між концентраціями H^+ і OH^- . Тепер давайте розглянемо наш приклад розчинення $NaCl$ (компонентами системи є H^+ і H_2O , Na^+ та Cl^-). Форма HCl продукується потім за рахунок об'єднання компонентів H^+ і Cl^- . Форма $NaOH$, однак, існує: $NaOH = Na^+ + H_2O - H^+$. Тоді в молярному рівнянні балансу водню HCl враховується позитивно (з плюсом), а $NaOH$ негативно (з мінусом):

$$TOTH = [H^+] + [HCl] - [OH^-] - [NaOH] \quad (7.11)$$

В рівнянні $TOTH$, концентрації всіх форм, чиє утворення спричинило генерування H^+ записуються позитивними, а концентрація всіх форм, чиє утворення викликало виникнення OH^- записується, як негативні.

7.2 Використання рН для характеристики середовища

Оскільки активність протон-іонів є (у модифікації рН) є вимірюваним параметром¹⁴, при вивченні систем зони гіпергенезу (які є найчастіше водними) геологи зацікавлені описувати реакції із використанням цієї активності. Якщо самі по собі реакції не містять іону гідрогену в явній формі, то ці реакції спеціально виражають через активність протон-іонів, як характеристичної змінної яку можна отримати експериментальними методами, що дозволяє при порівнянні різних реакцій мати загальну контрольну величину активності. Наприклад, реакцію:



нам краще переписати, виразивши OH^- через реакцію дисоціації води ($6 \cdot OH^-_{\text{водн}} = 6 \cdot H_2O_{\text{рідина}} - 6 \cdot H^+_{\text{водн}}$):



Єдиними змінними в цьому випадку будуть активності $[Fe^{3+}_{\text{водн}}]$ та $[H^+]$, тож константа рівноваги дорівнюватиме: $\lg K = \lg ([Fe^{3+}_{\text{водн}}]^2 / [H^+]^6)$. Звідси - $\lg K = 2 \cdot \lg [Fe^{3+}_{\text{водн}}] + 6 \cdot \text{pH}$; що дозволяє прогнозувати концентрації іону

¹⁴ Застереження: в наслідок аерації проб результати визначень рН безпосередньо в розрізі, у ізольованій та аерованій водній витяжці можуть відрізнятися на 1,5-2 одиниці

тривалентного заліза за величиною рН.

Число реакцій, які можуть бути виражені через рН в якості змінної величини, дуже велике. Такими є реакції із участю не тільки окислів, гідроокислів і основних солей, але також реакції з участю карбонатів, силікатів, сульфідів і фосфатів.

Концентрація водневих іонів є одним з найважливіших геохімічних параметрів ландшафту, тож одним і параметрів, які використовуються при геохімічній класифікації ландшафтів є рН. За однією із найпростіших класифікацій вод ландшафту передбачається виділення за величиною рН чотирьох груп природних вод:

- *сильно кислі* води з $pH < 3$, їх кислотність може бути обумовлена: вільною сірчаною кислотою (в зонах окислення сульфідних родовищ), гідролізом $CaCl_2$ (в розсолах міжсольових порід галогенних формацій), домішкою вулканічних газів (в термальних водах і конденсатах в районах сучасного магматизму);

- *кислі і слабо кислі* води з рН від 3 до 6,5, їх кислотність в основному пов'язана з органічними кислотами і CO_2 ;

- *нейтральні і слабо лужні* води з рН від 6,5 до 8,5, обумовленим $Ca(HCO_3)_2$ (гідрокарбонати Ca);

- *сильно лужні* води з $pH > 9$, їх лужність в основному пов'язана з присутністю соди: Na_2CO_3 або $NaHCO_3$ (глибинні горизонти масивів лужних порід; маломінералізовані азотні термальні води).

Відповідно до такої класифікації в ландшафтах виділяють зони сірчаноокислого, кислого, нейтрального, слабо лужного і содового вилугування. Зони вилугування найбільш характерні для ґрунтів і кори вивітрювання, але зустрічаються вони й у водоносних горизонтах і континентальних відкладах.

Значимість рН як фактора що контролює міграцію для різних елементів відмінна – його вплив може бути домінуючим як для «катионогенних» (наприклад Ca, Sr, Ba, Ra, Cu, Zn, Cd найбільш рухливі в кислих середовищах), так і для «аніоногенних» (V, As, Se, Mo, Si, Ge – найбільш рухливі у лужних середовищах) елементів. Натомість міграція Na, Li, B, I майже не контролюється рН.

Вода в окисних процесах зони гіпергенезу виступає не тільки як джерело вільного кисню, але і як каталізатор хімічних і інших реакцій. Дисоціюючи на іони H^+ і OH^- , вода, в результаті взаємодії основ мінералів із водневими іонами, розкладає мінерали. Це розщеплення мінералів викликає заміщення одних елементів іншими, метаморфізм самих мінералів. Чим міцніший зв'язок катіону з аніоном у кристалічній гратці мінералу, тим важче здійснити це розщеплення; чим більше лужних елементів, тим вище має бути рН розчину.

Утворення багатьох осадових мінералів відбувається при цілком визначеній величині рН, тож, знаючи рН середовища, можна визначити, які з'єднання будуть випадати і які залишатися в розчині. Так, кремній утворює гідрати при $pH=2,5$. Тому SiO_2 накопичується в кислому середовищі і мігрує в лужному. Fe^{2+} інтенсивніше мігрує в кислих

середовищах боліт тайги і тундри, тоді як у слаболужних середовищах степів і пустель воно мігрує слабо. При низьких рН (3-5) відбувається накопичення глин за рахунок розкладання алюмосилікатів із виносом сильних основ. Навпаки, у лужних середовищах спостерігається винесення SiO_2 , Mo , W , накопичення Fe_2O_3 , MnO_2 , Al_2O_3 .

І навпаки, характер з'єднань, що випадають, вказує на кислотність середовища (табл. 7.1). Так, наявність кальциту, серициту і цеолітів говорить про лужне, рідше - нейтральне середовище, тоді як присутність алуніту і ярозиту в осадових породах і топазу в пегматитах - про кисле середовище. Пірит і сфалерит утворюються в слабколужному середовищі, а марказит і вюрцит - у кислому.

Таблиця 7.1 - Послідовність випадання гідроокисів при зміні рН (за О.І.Перельманом)

Тип вод	рН	Гідроокисли	Тип вод	рН	Гідроокисли
сильно лужні	10,5	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	нейтральні і слабо кислі	4,9	$\text{Sc}(\text{OH})_3$
	9	AgOH		4,5	$\text{Bi}(\text{OH})_3$
	8,5 - 8,8	$\text{Mn}(\text{OH})_2$		4,2	$(\text{UO}_2)^*(\text{OH})_2$
слабко лужні і нейтральні	8	$\text{La}(\text{OH})_3$		4,1	$\text{Al}(\text{OH})_3$
	7-8	$\text{Hg}(\text{OH})_2$		3,5	$\text{Th}(\text{OH})_4$
	6,8	$\text{Co}(\text{OH})_2$		3,5	$\text{Ge}(\text{OH})_3$
	6,7	$\text{Ni}(\text{OH})_3$	сильно кислі води	3,0	$\text{Sn}(\text{OH})_2$
нейтральні і слабо кислі	6	$\text{Pb}(\text{OH})_2$		2,48-4,5	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
	5,7	$\text{Be}(\text{OH})_2$		2,0	$\text{Sn}(\text{OH})_4$
	5,5	$\text{Fe}(\text{OH})_2$		1,4 - 1,6	$\text{Ti}(\text{OH})_4$
	5,4	$\text{Cu}(\text{OH})_2$		2,0	$\text{Zr}(\text{OH})_4$
	5,2	$\text{Zn}(\text{OH})_2$		0,4	$(\text{NbO}_2)^*(\text{OH})$
	5,3	$\text{Cr}(\text{OH})_3$			

Примітка: у залежності від температури розчину, його концентрації та інших параметрів, рН початку випадання може змінюватися. Необхідно враховувати не тільки рН початку осадження, але і рН, за якого закінчується осадження. Інтервал між цими величинами складає 0,5-1,5 одиниць рН: для Mg^{2+} - 10,5-11, Ni^{2+} - 6,7-8, Al^{3+} - 4,1-6,1 і так далі.

З наведених у таблиці 7.1. даних очевидно є причина того що Fe^{3+} виявляють в значно кисліших водах, ніж Fe^{2+} , а гідроокисли Mg випадають з розчину тільки в порівняно мало поширених сильно лужних водах (содові озера, солонці). Стає також зрозумілою інтенсивна міграція Fe^{2+} у болотах тундри і тайги (кислі води) і слабка - в болотах степів і пустинь (слабко лужні води).

Чутливими до рН є й живі організми: найбільш сприятливою для них є реакція середовища, близька до нейтральної. Органічні сполуки живих організмів і гумус мають "буферну здатність" осереднювати сильно кисле і сильно лужне середовища: в сильно лужних умовах слабкі органічні кислоти нейтралізують луг і переводять реакції із сильно лужних у слабко лужні, а в сильно кислому середовищі слабкі органічні основи

нейтралізують сильні кислоти, і реакція стає слабко кислою. Таким чином, *в ландшафті існує механізм, за допомогою якого створюється найбільш сприятлива для життя реакція вод.* Проте цей механізм діє тільки у визначених умовах. Ландшафти, які містять мало живої речовини, буферною спроможністю не володіють. Для них у ряді випадків характерні різкі відхилення від нейтральної реакції, прекрасним прикладом чого слугують описані у 1925 році О.Є.Ферсманом сірчані бугри в Каракумах, де він виявив утворену при окислюванні сірки сірчану кислоту у вільному стані. Відсутність у пустельному ландшафті нейтралізаторів, у вигляді карбонатів або органічних сполук, обумовила сильно кислу реакцію, не властиву пустельній зоні.

7.3 Окислювальні-відновні¹⁵ обстановки і розрахунок Eh

Причиною окислювально-відновних процесів є відмінність енергії зв'язку електронів: у відновнику вони пов'язані слабше, ніж в окислювачі. При контакті різноманітних речовин відбувається перехід електронів доти, поки не зрівняються їх енергетичні рівні. Найлегше окисляються лужні і лужноземельні елементи (Na, K, Ca, Mg тощо), відновлюються - неметали (F, Cl тощо). Наявність явища переходу електронів від одного іону до іншого дозволяє характеризувати окислювально-відновні процеси різницею потенціалів у ланцюзі окислювач - відновник. У земній корі багато елементів можуть бути присутніми в різних ступенях окислення. Стійкість даного ступеню окислення елементу залежить від зміни енергії, що супроводжує приєднання або видалення електрону. Кількісною мірою цієї зміни енергії може служити величина, яка називається **окислювально-відновним потенціалом** або **редокс-потенціалом (Eh)**. Відповідно до цього окислювально-відновлювальний потенціал Eh є показником ступеню окислення чи відновлення компонентів середовища зі змінною валентністю. Він служить також кількісною мірою здатності середовища до окислення і відновлення таких компонентів, а також може використовуватись для порівняння умов рівноваги між різними речовинами.

Окислення в природі, а тим більше в зоні гіпергенезу, здійснюється головним чином киснем (одна з назв реакції - окиснення). В загальному ж випадку в зоні гіпергенезу в ролі *окислювачів* виступають:

- речовини атоми яких мають *високі значення електровід'ємності*: O (3,44), N (3,04), I (2,66), S (2,58), C (2,55), W (2,36), Mo (2,16), Sb (2,05), Cr (1,66), Mn (1,55) тощо;

¹⁵ Окислення - це реакція з віддачею електронів ($\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ або $\text{Mo}^{4+} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}^{6+}$), а відновлення - з приєднанням електронів ($\text{V}^{5+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{V}^{3+}$, $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$, $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$). В кожній окислювально-відновній реакції є атом (іон) який віддає електрон(и) і атом (іон) який приймає електрон(и). Вільні електрони в речовині (наприклад - в розчині) накопичуватись не можуть. Тому кожна окислювальна реакція нерозривно поєднана з відновною: $\text{Ti}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$. В даному випадку титан окислюється а залізо відновлюється.

- іони з дефіцитом електронів (наприклад, прості катіони у вищих ступенях окислення - Fe^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{3+} , Ti^{4+} , Cu^{2+} , S^{6+});

- складні кисневі аніони, які містять катіон в високій ступені окислення - H_2O (H^+), SO_4^{2-} (S^{6+}), CO_2 (C^{4+}), NO_3^- (N^{5+}), NO_2 (N^{4+}), VO_4^{3-} (V^{5+}), CrO_4^{2-} (Cr^{6+}) тощо.

В загальному випадку окислювальна активність зростає із збільшенням електровід'ємності.

Відновниками є атоми і іони, здатні віддавати електрони:

- елементи які мають найменшу електровід'ємність: Cs (0,79), K (0,82), Rb (0,82), Ba (0,89), Na (0,93), Sr (0,95), Li (0,98), Ca (1,00), Mg (1,31) тощо;

- іони, ступінь окислення яких може зрости (Fe^{2+} , S^{2-} , Mn^{2+} , Ge^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+} , As^{2-} , Cu^0 , Al^0 тощо);

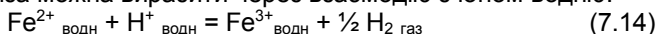
- складні аніони в яких катіон не має вищого ступеню окислення - SO_3^{2-} (S^{4+}), NO_2^- (N^{3+}) тощо;

- деякі специфічні речовини - атомарний водень, органічні речовини.

Відновна активність елементу тим вища, чим нижча його електровід'ємність і іонний потенціал. Найважливішими відновниками в зоні гіпергенезу є органічні кислоти, Fe^{2+} та вільний водень.

Широкий перелік елементів і сполук які можуть виступати окислювачами і відновниками обумовлює необхідність, при виконанні енергетичних оцінок процесів окислення і відновлення, введення таких форм запису реакцій які б дозволяли оцінити стійкість іонів і з'єднань в залежності від умов середовища, без уточнення які саме речовини виступають окислювачами (відновниками) в даному конкретному випадку.

Такою формою запису реакції є так звана *напівреакція*, або реакція напівелементів. Так, реакцію окислення іона закисного заліза в іон окисного заліза можна виразити через взаємодію з іоном водню:



Іони закисного заліза окислюються до іонів окисного заліза, а водневі іони відновлюються до водню. Всю цю реакцію можна розглядати як суму двох процесів - окислення іона закисного заліза до окисного з втратою електрона

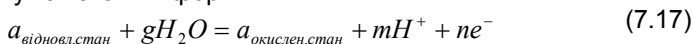


і відновлення іона H^+ до водню, яке супроводиться приєднанням електрону,



Кожна з цих двох реакцій і є напівреакцією.

У зв'язку з тим що більшість окислювально-відновних реакцій в зоні гіпергенезу відбувається в присутності води дуже часто напівреакції записують у так званій «формі H^+ »:



Наприклад:



Окисний потенціал будь-якої реакції величина відносна, тож необхідно

мати певний еталон для порівняння. За **стандартну** прийнята реакція відділення електронів від атому водню в молекулі H_2 в кислому розчині ($pH=0$) через який пропускається під тиском в 1 атмосферу газоподібний водень (температура - 25 градусів Цельсія), тобто окислення водню до іонів H^+ :



Окисний потенціал цієї реакції при активностях речовин, що реагують, рівних 1, умовно приймається за 0. По відношенню до цієї реакції для стандартних умов були виміряні ОВП багатьох важливих реакцій і складені відповідні таблиці. Якщо окисно-відновна реакція є рівноважною і відбувається в стандартних умовах при активностях рівних одиниці значення окисних потенціалів різноманітних реакцій позначається як E° , якщо ж реакція відбувається в інших умовах, ця величина позначається E_h .

Окислювально-відновні реакції, як і інші хімічні реакції, можна охарактеризувати величиною зміни вільної енергії Гібса (ΔG). Адже, якщо ОВР відбувається в гальванічному елементі то вона максимальною мірою наближається до зворотної, а виконувана в даному випадку робота дорівнює максимальній роботі хімічної реакції, тобто рівна зміні вільної енергії ΔG із протилежним знаком. Оскільки, як ми вже визначили, будь-яку окислювально-відновну реакцію можна виразити у вигляді двох напівреакцій, з яких воднева напівреакція виступає як окислювальна, або як відновлювана частина цих двох складових, то зміна стандартної вільної енергії цілком відповідає або окислювальному, або відновлюваному напівелементу без урахування $\Delta G^\circ_{\text{утворення електрону}}$. Таким чином, знаючи ряд змін стандартних вільних енергій для деяких напівреакцій, ми можемо взяти будь-яку з вибраних нами пар і отримати загальну зміну вільної енергії окислювально-відновної реакції. Таким чином встановлюється співвідношення між вільною енергією реакції і виміряним напруженням гальванічного елемента.

З електрохімії відомо, що робота, яка виконується в гальванічному елементі дорівнює добутку електрорушійної сили E на кількість електрики яка пройшла через елемент ($n \cdot F$):

$$\Delta G = n \cdot F \cdot E \quad (7.20)$$

$$E = \Delta G / n \cdot F \quad (7.21)$$

де n – заряд іону, а F – постійна Фарадея (23,062 ккал/В*моль або 96484,56 Кл/моль).

Для реакції $b \cdot B + c \cdot C \leftrightarrow d \cdot D + e \cdot E$ отримаємо наступний вираз:

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_B^b \cdot a_C^c} \right) - RT \ln \left(\frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_B^b \cdot a_C^c} \right) = RT \ln \left(\frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_B^b \cdot a_C^c} \right) - RT \ln k_p \quad (7.22)$$

де: R – універсальна газова постійна; T – абсолютна температура, a_D , a_E , a_B , a_C – нерівноважні активні концентрації відповідних речовин на початку реакції, а a_D , a_E , a_B , a_C – ті ж концентрації відповідних речовин після досягнення реакцією рівноваги; $k_p = (a_D^d \cdot a_E^e) / (a_B^b \cdot a_C^c)$.

Звідси маємо:

$$Eh = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_B^b \cdot a_C^c} \right) - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln k_p = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_B^b \cdot a_C^c} \right) + \frac{\Delta G^0}{n \cdot F} \quad (7.23)$$

Якщо вихідні активності дорівнюють одиниці, то перший член рівняння перетворюється в нуль, саме така електрорушійна сила називається стандартною і позначається E^0 (стандартний потенціал):

$$E^0 = \frac{\Delta G^0}{nF} \quad (7.24)$$

$$E^0 = -\frac{RT}{nF} \ln K_p \quad (7.25)$$

Кожний гальванічний елемент складається з двох напівелементів, які включають по одному електроду, однак різниці потенціалів, характерні для окремих електродів, виміряти не можливо. Знаючи електрорушійну силу всього кола, і приймаючи потенціал одного з електродів за нуль, можна визначити потенціал любого іншого електрода по відношенню до даного – стандартного, в якості останнього, як ми вже зазначали, використовується водневий електрод. Тоді, знаючи електрорушійну силу гальванічних елементів з водневим електродом можна розрахувати стандартний потенціал іншого електроду.

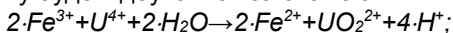
Розрахуємо стандартний окислювально-відновний потенціал окислення металічного цинку: $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$. Стандартна вільна енергія цієї реакції дорівнює: $\Delta G^{\circ}_{реакції} = \Delta G^{\circ}_{Zn^{2+}} - \Delta G^{\circ}_{Zn^0}$. З довідника дізнаємося, що ΔG° для Zn^{2+} дорівнює $-35,184$ ккал, а ΔG° для металічного цинку рівне нулю, звідси $\Delta G^{\circ}_{реакції} = -35,184$ ккал. Тепер визначимо E^0 , пам'ятаючи що $n=2$, оскільки цинк двовалентний:

$$Eh^0 = \Delta G^{\circ} / (n \cdot F) = (-35,184 \text{ ккал/моль}) / (2 \cdot 23,052 \text{ ккал/В} \cdot \text{моль}) = -0,763 \text{ В};$$

Тобто, окислення цинку при температурі 25 градусів Цельсія та $p_{\text{розчину}}=0$, відбувається при стандартному потенціалі $E^0 = -0,763$ В; а реакцію можна записати як: $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-, 0,763 \text{ В}$.

Користуючись величиною E^0 завжди можна передбачити напрямок перебігу тієї чи іншої ОВР якщо в ній задіяні різні типи іонів з змінною валентністю. При цьому виходять з наступного правила: **більш електропозитивна реакція є окислювальною по відношенню до більш електровід'ємної**.

Наприклад, в кислому середовищі зони окислення сульфідних родовищ реакція $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$, з $E^0 = +0,771$ В, буде окислювальною по відношенню до реакції: $U^{4+} + 2 \cdot H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + 4 \cdot H^+ + 2 \cdot e^-$, з $E^0 = +0,407$ В¹⁶. Тож реакція за участю заліза і урану буде відбуватися за схемою:



¹⁶ для зручності проведення розрахунків реакції за участю напівелементів завжди пишуться так щоб продукти окислення і вивільнені електрони розміщувались в правій частині хімічного рівняння

Можна підрахувати ОВР цієї реакції. Оскільки в ній бере участь 2-Fe^{2+} , ми, згідно закону Лютера, повинні подвоїти відповідну величину потенціалу ($2 \cdot 0,771 = 1,542$), вирахувати з неї величину потенціалу реакції з U^{4+} ($0,407$), і отриману величину ($1,542 - 0,407 = +1,135$) поділити на кількість електронів, що беруть участь в реакції (в нашому випадку 2) $E^\circ = +1,135/2 = +0,567\text{В}$.

Оскільки ΔG° залежить від температури, то й величина E° відчутно змінюється з її зростанням. Так, наприклад, окислення заліза з 2-х до 3-х валентної форми в сильно кислому середовищі при 25°C відбувається з $E^\circ = +0,771\text{В}$, при 50°C - з $E^\circ = +0,800\text{В}$, а при 200°C - з $E^\circ = +0,97\text{В}$. Тобто, з підвищенням температури розширюється поле існування відновлених форм елементів за рахунок окислених.

У зв'язку з тим, що залізо в зоні гіпергенезу є найбільш поширеним елементом який має різні ступені окислення, характер окислювально-відновних умов у природних процесах нерідко визначають за мінералами заліза, які слугують своєрідними реперами "відновного" чи "окислювального" середовища. Присутність закисних з'єднань заліза (сидерит, віваніт, мелантерит) свідчить про відновні умови середовища, а окисних (лімоніт, ярозит, дельвооксит тощо) - про окислювальні.

Поряд із цим, про відновні умови можуть свідчити також мінерали Mn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} , сульфіді, уранові черні, а про окислювальні - Mn^{4+} (піролюзит, вад), ванадати, арсенати, молібдати, вольфрамати, хромати, уранові слюдки, карбонати і сульфати.

Так, в присутності Fe^{2+} в кислому середовищі можуть паралельно (сумісно) існувати 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+} , і не можуть співіснувати - V^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{4+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , JO_3^- , NO_3^- , SeO_3^{2-} , Pb^{4+} (наявність останніх іонів свідчить про таку величину Eh° за якої відбувається перехід заліза з 2-х до 3-х валентної форми.

В присутності Fe^{3+} в кислому середовищі можуть існувати всі вище перелічені іони за виключенням Ti^{3+} , V^{3+} , U^{4+} , які окислюються до Ti^{5+} , V^{5+} , U^{6+} (відповідно).

Якщо ж спробувати уявити собі конкретні природні обстановки і, крім заліза, врахувати інші компоненти, то можна виділити наступні окислювально-відновні середовища (за О.І.Перельманом):

- ультраокислювальні (лужні ґрунти сухих степів і пустель, содові озера), типоморфні іони: Cr^{6+} , Se^{6+} , U^{6+} , Mo^{6+} , V^{5+} , N^{5+} , Mn^{4+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Cu^{2+} ;

- окислювальні (океани, річки, озера з вільною аерацією), типоморфні іони: Fe^{3+} , Mn^{4+} , U^{6+} , Mo^{6+} , Cu^{2+} ;

- слабо окислювальні (підземні води в багатьох скельних породах), типоморфні іони: Fe^{3+} , Mn^{2+} , U^{6+} , Mo^{6+} , Cu^{2+} ;

- слабо відновні (магма, деякі підземні води), типоморфні іони: Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ;

- відновні (сірководневі мули морів та солоних озер, болота тайги, тундри, вологих тропіків, а також сірководневі гідротерми та породи Місяця), типоморфні іони: Fe^{2+} ;

- сильно відновні (земне ядро, низи мантії, метеорити, а також деякі газотерми в земній корі), типоморфні: Fe^0 , можливо Si^0 , Al^0 .

В довідниках величини E^0 дані для стандартних умов, які в зоні гіпергенезу спостерігаються дуже рідко. Для загальних умов справедливою є **формула Нернста**:

$$E_1(Eh) = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{\text{окислена_форма}\}}{\{\text{відновлена_форма}\}} \quad (7.26)$$

де: $E_1(Eh)$ - величина ОВП в заданих умовах; E^0 - величина ОВП в стандартних умовах; n - заряд іону, F - постійна Фарадея, R - газова постійна, T - температура; $\{\text{окислена форма}\}$ - активність всіх іонів розчину, які беруть участь в правій частині реакції, а $\{\text{відновлена форма}\}$ - те саме в лівій частині реакції.

Аналіз формули Нернста показує, що величина Eh суттєво залежить від активності "окисленої форми", якщо в складі останньої утворюються важкорозчинні окисли, гідрооксиди тощо (MnO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, PbO_2 , etc). Активність іонів (наприклад, Fe^{3+} , Mn^{4+} тощо) в цих випадках дуже мала (для Fe^{3+} , наприклад, при $\text{pH}_{\text{розчину}}=7$ вона має порядок 10^{-18} - 10^{-16}), а зменшення її на 1 порядок призводить до зменшення Eh на 0,059В в розрахунку на один е⁻. Залежність величини Eh від температури має той же характер, що й залежність від температури величини E^0 .

Підставивши значення R і F в рівняння Нернста, прийнявши T рівну 298К (25°C) і перейшовши до десяткових логарифмів, отримаємо спрощений вираз рівняння (7.26):

$$E_1(Eh) = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\{\text{окислена_форма}\}}{\{\text{відновлена_форма}\}} \quad (7.27)$$

або

$$E_1(Eh) = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_p \quad (7.28)$$

Якщо $E=E^0$, то з цього рівняння випливає супутній вираз, за допомогою якого можна обчислювати константи рівноваги таких окислювально-відновних реакцій, для яких відоме E^0 :

$$\lg K_p = 16,9nE^0 \quad (7.29)$$

Повернувшись до форми вираження окислювально-відновних реакцій H^+ , отримаємо, що константа рівноваги таких реакцій

$$K_p = \frac{a_{\text{ок}} \times (a_{\text{H}^+})^m}{a_{\text{відн}}} \quad (7.30)$$

звідки виводиться основне рівняння для розрахунку окислювально-відновного потенціалу підземних вод:

$$Eh = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ок}} \times (a_{\text{H}^+})^m}{a_{\text{відн}}} \quad (7.31)$$

або

$$Eh = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{ок}}{a_{відн}} - 0.059 \frac{m}{n} pH \quad (7.32)$$

де n , m - відповідно число електронів і протонів, що беруть участь в реакції; $a_{ок}$, $a_{відн}$ - відповідно активності окислених і відновлених форм компоненту¹⁷.

Рівняння (7.32) використовується для:

- обчислення вірогідного окислювально-відновного потенціалу підземних вод при різних концентраціях компонентів;
- визначення співвідношень між концентраціями окислених і відновлених форм компонентів при відомих значеннях Eh ;
- складання рівнянь в системі Eh - pH по заданим реакціям;
- побудови діаграм станів елементів в координатах Eh - pH .

У геохімічній практиці, для аналізу окислювально-відновних процесів, крім Eh використовують також параметр rH_2 , який був введений Ф. Кларком в практику вимірювань окислювально-відновного потенціалу як поняття аналогічне до pH . rH_2 - це негативний десятковий логарифм рівноважного тиску газоподібного водню в досліджуваній системі ($rH_2 = -\lg P_{H_2}$). Величина rH_2 дає комплексну оцінку окислювально-відновних властивостей системи з врахуванням pH . Ця величина експериментально не вимірюється, її розраховують з врахуванням впливу pH на окислювально-відновну систему. При Eh , що вимірюється в мВ:

$$rH_2 = \frac{Eh}{30} + 2pH \quad (7.33)$$

При використанні Eh слід мати на увазі наступні важливі положення:

1. *Значення Eh не можна розглядати як абсолютний показник окислювальних і відновних процесів.* Це відносна величина, електрична міра зміни вільної енергії реакції окислювально-відновної взаємодії даної системи зі стандартною. Оскільки величини Eh нормовані до водневого електроду, позитивні їх значення свідчать про те, що в порівнянні зі стандартною водневою системою дана система є більш окисленою, а негативні значення - що дана система є більш відновленою. Нормальна воднева система відновлює всі системи з $Eh > 0$ і окислює системи з $Eh < 0$. Якщо одна система має $Eh < 0$, а інша $Eh > 0$, то при їх взаємодії друга система буде окисляти першу. Таким чином, якщо $Eh = 0$, це не означає, що в розчині має місце стабілізація окислювально-відновних процесів. Не можна також вважати, що при значеннях вище за нуль йде тільки окислення, а нижче за нуль - відновлення.

¹⁷ не слід плутати концентрації конкретних окислених і відновлених форм компоненту змінної валентності з їх аналітичними сумарними концентраціями, що часто є сукупністю різних міграційних форм

Окислення і відновлення можуть відбуватися і при негативних, і при позитивних значеннях окислювально-відновного потенціалу підземних вод. Наприклад, близьке до нейтрального середовище з Eh, рівним +300 мВ, є окислювальним для з'єднань сірки, міді, заліза, але не є таким для з'єднань марганцю, велика частина активності якого в цих умовах знаходиться в двовалентній формі. Або, кисле середовище (pH<2) при Eh=+700 мВ є формально відновним для заліза (для окислення $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$; в цьому середовищі необхідний Eh, рівний +0,77 мВ) і окислювальним для міді, оскільки для її відновлення в кислому середовищі $\text{Cu}^{2+} = \text{Cu}^+ - \text{e}^-$; необхідний Eh, рівний +160 мВ. Звідси зрозуміло, що класифікація природних геохімічних обстановок на окислювальні і відновні є коректною лише якщо йдеться про конкретні елементи.

2. *Природні окислювально-відновні процеси відбуваються за участі H^+ .* З рівняння (7.32), слідує, що збільшення pH середовища призводить до зменшення Eh системи. Дійсно, при $a_{\text{ок}} = a_{\text{від}}$ це рівняння зводиться до виразу: $\text{Eh} = E^\circ - 0,059(m/n)\text{pH}$. Це означає, що Eh, при якому відбувається окислення з'єднань якого-небудь елементу, зменшується із зростанням pH. У кислому розчині потенціал $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$; дорівнює 0,77 В, однак як тільки pH досягає значень 2-4, при яких осаджується гідроксид заліза, окислювальний потенціал зменшується, оскільки стійкість гідрооксокомплексів Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FeOH}^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^0$) більше стійкості аналогічних комплексів закисного заліза ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeOH}^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^0$). У зв'язку з цим $a_{\text{Fe}^{3+}}$ стає меншим за $a_{\text{Fe}^{2+}}$, що відповідно до формули (7.32) спричиняє зниження Eh системи.

Оскільки при збільшенні pH потенціали багатьох систем зменшуються швидше, ніж потенціал кисню, процеси окислення багатьох речовин в лужному середовищі протікають легше і енергійніше, ніж в кислому. Наприклад, двовалентне залізо дуже легко окислюється в тривалентну форму в лужних водах (Eh<0), але дуже важко в кислих (Eh>700 мВ).

7.4 Принципи побудови діаграм в системі координат Eh-pH.

Діаграми Eh-pH є традиційним способом зображення полів стійкості мінералів в зоні гіпергенезу оскільки обидва ці параметри широко використовуються при інтерпретації хімічних перетворень в ґрунтах і природних водах. Взаємозалежності між Eh і pH в рівноважних розчинах були детально розглянуті ще Кларком. Роль окислювального потенціалу і кислотнo-лужних умов при вивітрюванні, осадконакопиченні і утворенні мінеральних парагенезисів вивчалась багатьма геологами, але діаграми Eh-pH увійшли у практику геохімічних досліджень лише після публікації М.Ж.Н.Пурбаіх книжки по термодинаміці розбавлених розчинів. Натхненний роботами М.Ж.Н.Пурбаіх, Р.М.Гаррелс присвятив опису техніки побудови діаграми Eh-pH цілий розділ свого дослідження ([2], розділ 7), і цей опис допоміг опанувати такий необхідний геохімікам інструмент не одному поколінню дослідників, регулярно відтворюючись у більш-менш повному обсязі авторами посібників і підручників відповідного спрямування в різних країнах. В даному підрозділі ми наведемо кілька

ключових фрагментів опису Р.М.Гаррелсом і Ч.Л.Крайстом дослідження співвідношень між сполуками заліза.

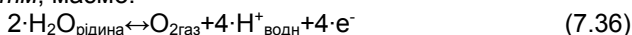
Основою для побудови діаграм є розглянута вище формула Нернста (7.26), яку ми перепишемо для уявної напівреакції окислення **$b \cdot B + c \cdot C \leftrightarrow d \cdot D + e \cdot E + ne^-$** у стандартних умовах (для температури 25°C та тиску 1 атм):

$$Eh = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{окисл.стан}]}{[\text{відновл.стан}]} = E^0 + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[B]^b \cdot [C]^c} \quad (7.34)$$

і фундаментальне рівняння:

$$E^0 = \frac{\Delta G^0 \text{ реакції}}{n \cdot F} = \frac{\Delta G^0 \text{ реакції}}{n \cdot 23,062} \quad (7.35)$$

Оскільки зона гіпергенезу на Землі є системою із значним впливом води, то межі стійкості об'єктів зона гіпергенезу будуть вужчими ніж межі стійкості води в координатах Eh-pH. Ми вже визначали межі стійкості води на діаграмах парціальних тисків газів, і тоді основою побудов була реакція $2 \cdot H_2O_{\text{рідина}} \leftrightarrow 2 \cdot H_{2\text{газ}} + O_{2\text{газ}}$. Якщо ми захочемо показати ті ж межі у вигляді функції Eh і (або) pH, то повинні написати реакцію між водою і киснем, виражену через водневі іони і (або) електрони, і таким чином мати можливість зобразити отримані співвідношення на графіку, осями координат якого будуть служити Eh і pH. Для верхньої межі стійкості води, тобто за $P_{O_2}=1 \text{ атм}$, маємо:



Тоді за рівнянням (7.34)

$$Eh = E^0 + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{P_{O_2} \cdot [H^+]^4}{[H_2O]^2} \quad (7.37)$$

За наших умов $P_{O_2}=1$ і активність чистої води в рідкому стані також рівна одиниці, тож рівняння (7.37) спрощується:

$$Eh = E^0 + \frac{0,0592}{4} \lg [H^+]^4 \quad (7.38)$$

Підставивши ж pH замість $[H^+]$, отримуємо

$$Eh = E^0 - 0,059 \cdot pH \quad (7.39)$$

Чисельне значення E^0 для даної реакції визначається через стандартну вільну енергію (7.35). Спочатку підраховується величина ΔG^0 реакції (7.36): $\Delta G^0_{\text{реакції}} = \Delta G^0_{O_2} + 4\Delta G^0_{H^+} - 2\Delta G^0_{H_2O} = 0 + (4 \cdot 0) - 2 \cdot (-56,69) = +113,4 \text{ ккал}$.

Підставивши це значення в рівняння (7.39), отримуємо $E^0=1,23 \text{ В}$. Від так:

$$Eh = 1,23 - 0,059 \cdot pH \quad (7.40)$$

Рівняння (7.37) можна переписати з врахуванням отриманого значення E^0 :

$$Eh = 1,23 + (0,0592/4) \cdot \lg P_{O_2} - 0,059 \cdot pH \quad (7.41)$$

За допомогою цього рівняння на діаграмі Eh-pH можна побудувати лінію для будь-якого заданого парціального тиску кисню, звідси ж слідує,

що ізобари кисню на діаграмі Eh-pH (в рівновазі з водою) будуть представлені прямими паралельними лініями з нахилом $-0,059 \text{ В/рН}$.

Рівняння Eh для нижньої межі стійкості води ми отримаємо здійснивши розрахунки для напівреакції $\text{H}_{2\text{газ}} \leftrightarrow 2 \cdot \text{H}^+_{\text{водн}} + 2 \cdot \text{e}^-$:

$$Eh = E^0 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} \quad (7.42)$$

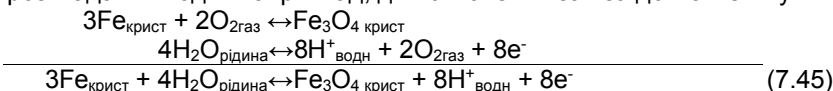
звідки маємо

$$Eh = E^0 - (0,0592/2) \cdot \lg P_{\text{H}_2} - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (7.43)$$

Оскільки ж $E^0 = 0/(2 \cdot 23,06) = 0 \text{ В}$, то остаточне рівняння матиме наступний вигляд:

$$Eh = -(0,0592/2) \cdot \lg P_{\text{H}_2} - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (7.44)$$

Стабільними фазами заліза, як було показано в розділі 6, є самородне залізо (Fe^0), магнетит (Fe_3O_4) і гематит (Fe_2O_3). Співвідношення стійкості цих з'єднань нами раніше були визначені у вигляді функції парціального тиску кисню. Відповідні реакції ($\text{Fe}^0 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$; $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$) і отримані співвідношення можна перетворити і виразити у вигляді функції Eh і pH, для чого до реакцій заліза з киснем потрібно додати напівреакцію розкладання води. Наприклад, для окислення заліза до магнетиту:



Така операція дозволяє виключити з сумарної реакції газоподібний кисень, а замість нього підставити в якості змінних H^+ і електрони. Стандартна вільна енергія реакції (7.45) рівна: $\Delta G^0_{\text{реакції}} = \Delta G^0_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 8\Delta G^0_{\text{H}^+} - 3\Delta G^0_{\text{Fe}} - 4\Delta G^0_{\text{H}_2\text{O}} = -242,4 + (8 \cdot 0) - (3 \cdot 0) - 4 \cdot (-56,69) = -15,6 \text{ ккал}$. За вже відомим нам рівнянням $E^0 = -15,6/(8 \cdot 23,06) = -0,084 \text{ В}$. Напівреакцію (7.45) тепер можна виразити рівнянням Eh:

$$Eh = -0,084 + \frac{0,0592}{8} \lg \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Fe}]^3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4} \quad (7.46)$$

Враховуючи, що активності $\text{Fe}_{\text{крист}}$, $\text{H}_2\text{O}_{\text{рідина}}$, і $\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{крист}}$ рівні одиниці (якщо вода майже чиста), пишемо:

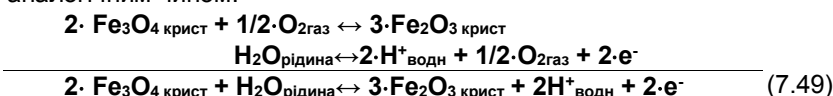
$$Eh = -0,084 + \frac{0,0592}{8} \lg [\text{H}^+]^8 \quad (7.47)$$

Підставивши -pH замість $\lg[\text{H}^+]$, знайдемо

$$Eh = -0,084 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (7.48)$$

Отже, реакція між залізом і магнетитом на діаграмі Eh-pH може бути виражена прямою лінією, яка буде мати той же нахил, що і лінії, що характеризують межі стійкості води.

Подібну реакцію для окислення магнетиту в гематит отримуємо аналогічним чином:



$$\Delta G^0_{\text{реакції}} = 3 \cdot (-177,1) + 2 \cdot (0) - 2 \cdot (-242,4) - (-56,69) = +10,2 \text{ ккал. } E^0 = +0,221 \text{ В.}$$

$$Eh = +0,221 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[Fe_2O_3]^3 \cdot [H^+]^2}{[Fe_3O_4]^2 \cdot [H_2O]} \quad (7.50)$$

$$Eh = +0,221 + \frac{0,0592}{8} \lg [H^+]^2 \quad (7.51)$$

$$Eh = +0,221 - 0,059 \cdot pH \quad (7.52)$$

Згідно рівнянь (7.48) і (7.52), межа між полями стійкості магнетиту і гематиту паралельна лінії залізо-магнетит (див рис. 7.1).

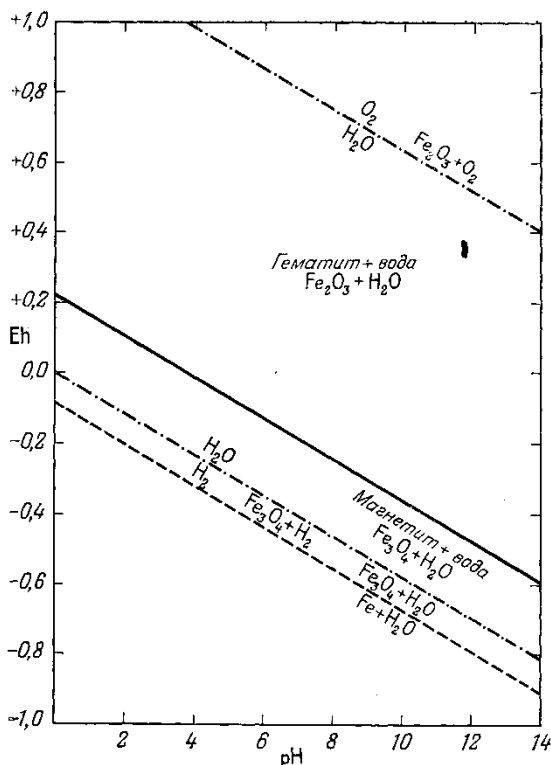


Рисунок 7.1 (за [2]) - Межі між залізом і магнетитом та між магнетитом і гематитом у вигляді функції Eh і pH при 25°C і 1 атм загального тиску (Оскільки межа Fe-Fe₃O₄ знаходиться під нижньою межею стійкості води, то відповідна реакція метастабільна. Металеве залізо в присутності води не може бути стабільним за будь-яких значень pH)

На Рис. 7.1 графічно зображені межі переходів між сполуками заліза і межі стійкості води. Лінія, що відповідає реакції $Fe \rightarrow Fe_3O_4$, лежить нижче нижньої межі стійкості води - тому в присутності води рівновага між Fe і Fe_3O_4 не може зберігатися, а названа реакція є метастабільною. Іншими словами, розглядаючи співвідношення між оксидами заліза з точки зору їх відновлення, зазначимо, що магнетит буде стійким аж до нижньої межі стійкості води (читай – в межах всієї зони гіпергенезу), тобто до того моменту, коли вода почне розкладатися, щоб прийти в рівновагу з воднем, парціальний тиск якого дорівнює 1 атм. Тому поле стійкості заліза в присутності води не може бути досягнуте без порушення рівноваги. Таким

чином, проведена на діаграмі лінія відповідає межі стійкості між залізом і магнетитом за умови, що наявна рідка вода метастабільна. Такий висновок цілком узгоджується з наявністю розсіпів магнетиту.

Однак основне наше зацікавлення у побудові діаграм Eh-pH полягає не у визначенні полів стійкості для оксидів та гідрооксидів заліза можна, а у з'ясуванні активності іонів (в нашому випадку - іонів заліза) які знаходяться в рівновазі з найбільш стабільними в присутності води окисними з'єднаннями (в даному випадку - з магнетитом і гематитом). Знаючи активності іонів ми завжди зможемо передбачити можливі з'єднання заліза в водному середовищі при додаванні до системи нових компонентів, а також охарактеризувати умови лужності-кислотності і окислювального потенціалу, за яких дана речовина в розбавленому розчині буде найменш розчинною.

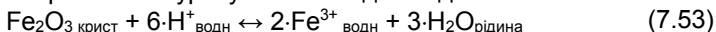
Отже, розглянемо систему "залізо" - "кисень" - "вода". В розчиненому стані в такій системі можуть знаходитись: $\text{Fe}^{3+}_{\text{водн}}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}_{\text{водн}}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{+}_{\text{водн}}$, $\text{FeO}^{2-}_{\text{водн}}$, $\text{Fe}^{2+}_{\text{водн}}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{+}_{\text{водн}}$, $\text{HFeO}^{-}_{\text{водн}}$ (перші чотири з них є іонами тривалентного заліза, а інші три – двовалентного). Співвідношення, які визначають активність розчинених компонентів, виражаються реакціями між стійкими у воді твердими речовинами - магнетитом і гематитом, з одного боку, і розчиненими в ній компонентами - з іншого. Ці реакції треба скласти таким чином, щоб виразити їх через величини Eh і pH. Розрахунки значно полегшаються, якщо перед написанням реакцій будуть враховані деякі загальні міркування.

Наприклад, реакції між гематитом і будь-якими компонентами розчину, що містять тривалентне залізо, не залежать від Eh, оскільки тут не відбувається ні окислення, ні відновлення. Навпаки, реакції між гематитом і розчиненими компонентами, що містять двовалентне залізо, гарантовано будуть залежати від величини Eh, але в такій же мірі можуть визначатися величиною pH. Звідси можна вивести головне правило: *дослідження співвідношень між розчиненими компонентами і твердими речовинами легше починати з реакцій, компоненти яких знаходяться в однаковому валентному стані.*

Загальний підхід наразі зводиться до наступного:

- обчислюється активність кожного розчиненого компонента, що знаходиться в рівновазі з гематитом і магнетитом;
- на діаграмах Eh-pH, в межах полів стійкості даних твердих речовин, наносяться ізолінії цієї активності;
- після побудови часткових діаграм їх накладають одна на одну і отримують зведену діаграму, яка дає уявлення про всі компоненти які були враховані (і для яких відомі величини вільних енергій).

Проведемо спочатку детальний розрахунок співвідношень між магнетитом, гематитом і активністю іону тривалентного заліза. Передусім напишемо реакцію між іоном тривалентного заліза і окислом заліза і спробуємо виразити її з урахуванням води і водневих іонів:



Стандартна вільна енергія цієї реакції буде рівна:
 $\Delta G^0_{\text{реакції}} = 2 \cdot \Delta G^0_{\text{Fe}^{3+}} + 3 \cdot \Delta G^0_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 6 \cdot \Delta G^0_{\text{H}^+} = 2 \cdot (-2,53) + 3 \cdot (-56,69) - (-177,1) - 6 \cdot 0 = +2,0 \text{ ккал.}$ Визначимо константу рівноваги: $\lg K = \Delta G^0 / (-1,364) = -1,45$.

З рівняння константи рівноваги виключаємо $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{крист}}$ і $\text{H}_2\text{O}_{\text{рідина}}$ оскільки їх активність рівна одиниці. Тоді: $\lg ([\text{Fe}^{3+}]^2 / [\text{H}^+]^6) = -1,45$.

Перетворюємо отриманий вираз, підставивши $-\text{pH}$ замість $\lg[\text{H}^+]$ і поділивши все рівняння на 2:

$$\lg[\text{Fe}^{3+}] = -0,725 - 3\text{pH}; \quad (7.54)$$

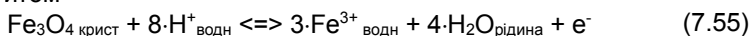
Логарифм активності іона тривалентного заліза в рівновазі з $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{крист}}$ є лінійною функцією pH. Якщо задатися величиною pH, то можна визначити $[\text{Fe}^{3+}]$, і навпаки:

$\lg[\text{Fe}^{3+}]$	pH	$\lg[\text{Fe}^{3+}]$	pH
-1	0,09	-5	1,43
-2	0,43	-6	1,76
-3	0,76	-7	2,09
-4	1,09	-8	2,43

Звичайно підбирають зручні значення $[\text{Fe}^{3+}]$ і для них знаходять відповідні величини pH. Оскільки Eh в цій реакції участі не бере, ізолінії $[\text{Fe}^{3+}]$ на діаграмі Eh-pH будуть паралельні осі Eh.

Величини $[\text{Fe}^{3+}]$ або активність будь-яких інших іонів звичайно вибирають в межах від 10^{-1} до 10^{-8} або 10^{-10} . Значення активності, що перевищують 10^{-1} вже відповідають такій високій концентрації, за якої слід очікувати значних розходжень між активністю і молярністю. Коли ж концентрація даного іона менше 10^{-8} (або порядку однієї частини $[\text{Fe}^{3+}]$ на 10 млрд.), то активністю або молярністю цього іону можна знехтувати.

Аналогічно розглядаємо рівновагу між іонами тривалентного заліза і магнетитом



У цьому випадку відбувається окислення, і тому складаємо рівняння напівреакції, виключивши з нього речовини з активністю, рівній одиниці:

$$Eh = E^0 + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^3}{[\text{H}^+]^8} \quad (7.56)$$

Як і раніше, знаходимо $\Delta G^0_{\text{реакції}}$ по якій визначаємо чисельне значення E^0 ; і, після заміни $\lg[\text{H}^+]$ на pH, отримуємо:

$$Eh = 0,337 + 0,177 \cdot \lg[\text{Fe}^{3+}] + 0,472 \cdot \text{pH} \quad (7.57)$$

У нас зросла кількість невідомих, тож тепер необхідно не тільки задавати значення $[\text{Fe}^{3+}]$; необхідно також вибирати значення для pH або Eh. Однак задача спрощується тим що на межі розділу гематит-магнетит не повинно відбуватися розриву в концентраціях іонів, тож якщо ми приймемо значення $[\text{Fe}^{3+}]$ і величину pH, яка відповідає рівновазі іону з гематитом, то вишукувана величина Eh для заданих $[\text{Fe}^{3+}]$ і pH повинна відповідати тій яка була визначена для гематиту. Подібним чином будуються діаграми для інших компонентів.

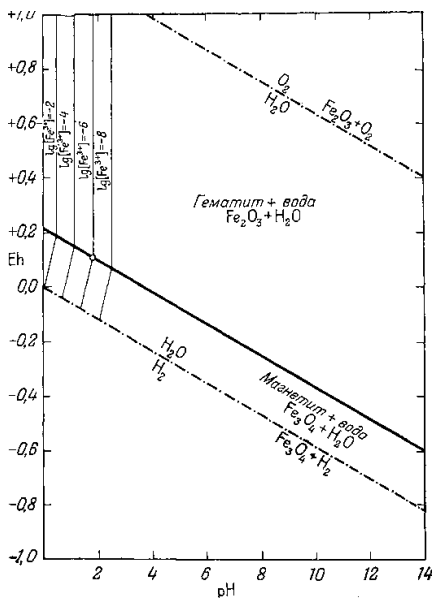


Рисунок 7.2 (за [2]) - Активність іону Fe^{3+} в рівновазі з гематитом і магнетитом при 25°C і 1 атм загального тиску

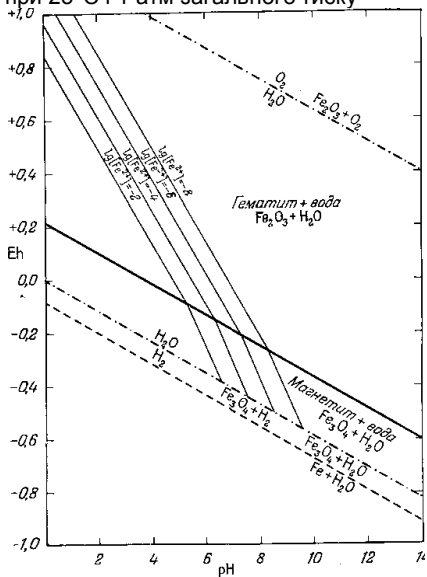


Рисунок 7.4 (за [2]) - Активність іона Fe^{2+} в рівновазі з гематитом і магнетитом 25°C і 1 атм загального тиску

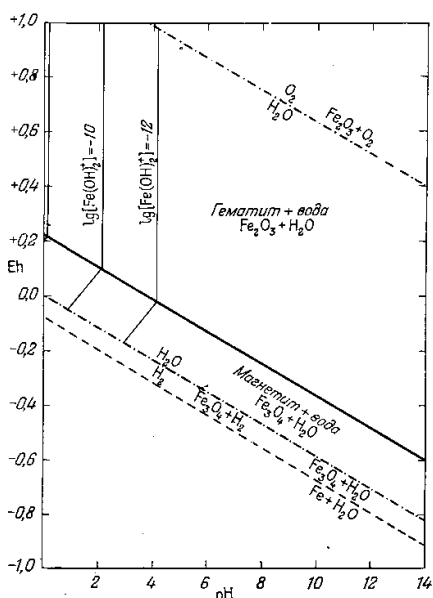


Рисунок 7.3 (за [2]) - Активність іона $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ в рівновазі з гематитом і магнетитом 25°C і 1 атм загального тиску.

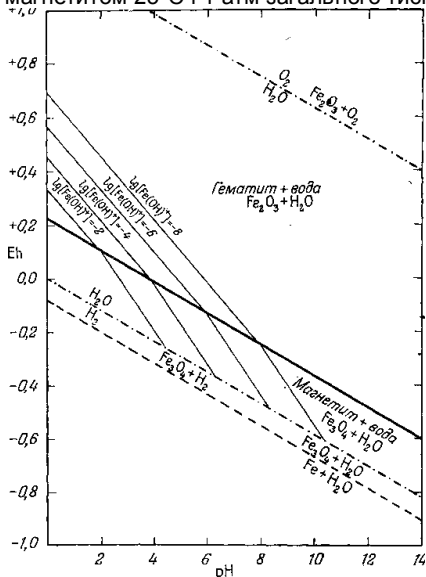


Рисунок 7.5 (за [2]) - Активність іону $\text{Fe}(\text{OH})^+$ в рівновазі з гематитом і магнетитом 25°C і 1 атм загального тиску.

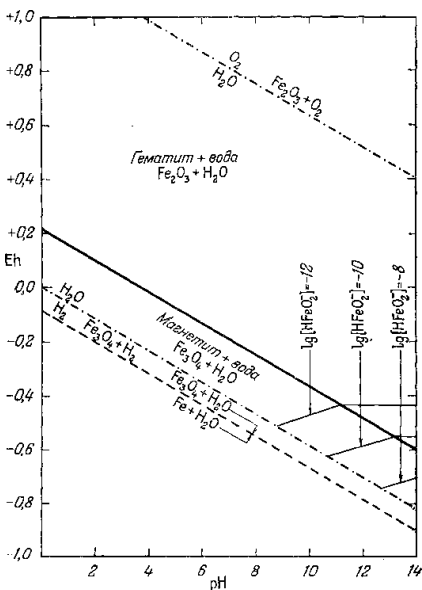


Рисунок 7.6 (за [2]) - Активність іону HFeO_2^- в рівновазі з гематитом і магнетитом 25°C і 1 атм загального тиску

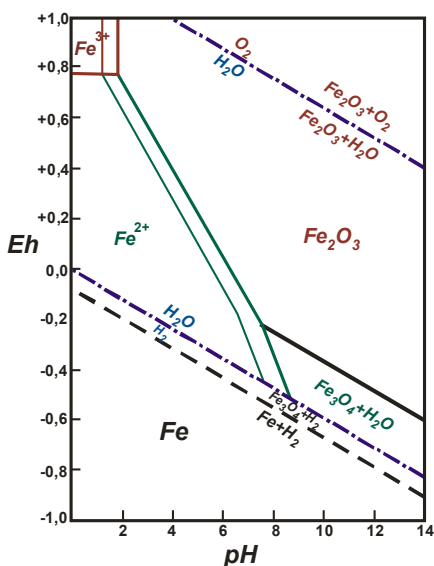


Рисунок 7.7 (за [2]) - Зведена діаграма полів стійкості іонів заліза, гематиту і магнетиту в воді при 25°C і 1 атм загального тиску.

До полів іонів віднесені такі ділянки, в яких сумарна активність розчинених компонентів перевищує 10^{-6} . Поля іонів позначені індексами відповідних компонентів. Ізолінія $\lg [\text{розчинені компоненти}] = -4$ проведена для того, щоб показати характер зміни активності.

При побудові зведених діаграм (рис.7.7) зазвичай керуються кількома основними правилами (запропонованими ще M.J.N.Pourbaix):

- межі поля стійкості даного мінералу (по відношенню до розчинних форм) проводять через точки у яких сума активностей іонів, які перебувають у рівновазі з цим мінералом перевищує певну визначну величину – в геології зазвичай 10^{-6} моль/л;
- поруч з межею поля стійкості даного мінералу, для ілюстрації градієнту концентрацій іону, провадять хоча б одну ізолінією активностей з вищою концентрацією – зазвичай 10^{-4} моль/л;
- межі полів стійкості іонів проводяться там де їх активності рівні між собою.

Оскільки активність іонів дуже швидко змінюється із зміною Eh і pH, то дуже рідко яку-небудь частину діаграми Eh-pH не можна охарактеризувати через один іон, активність якого складала б 99% суми активності всіх іонів даного елементу.

Аналіз зведеної діаграми полів стійкості іонів заліза, гематиту і магнетиту в воді (рис.7.7) ілюструє дуже обмежене поле існування іонів

тривалентного заліза – в сильноокислих водах ультраокислювальних обстановок. Натомість іони закисного заліза є поширеними в широкому діапазоні умов – від кислих до нейтральних вод, а у сильно лужних водах (з $pH > 13,5$) можливе існування (в незначних кількостях) в рівновазі з магнетитом іону $HFeO_2^-$.

7.5 Аналіз процесів окислення і відновлення з врахуванням ефективних зарядів атомів

На початку 90-х років минулого сторіччя В.В.Зуєвим [5,6] був розроблений, заснований на каркасно-електронному підході до аналізу будови мінералів метод розрахунку ефективних зарядів атомів в мінералах. Це був перший крок до врахування зумовленого просторовим розподілом електронів у кристалічній речовини енергообміну, до аналізу електронної щільності структури мінералів. Ця розробка практично відразу буда сприйнята багатьма дослідниками як новий унікальний інструмент для аналізу стійкості мінералів і процесів мінералоутворення в зоні гіпергенезу, який дозволяв пояснити значну кількість емпіричних даних, які раніше не знаходили пояснення [20]. Каркасно-електронний метод визначення ефективних зарядів атомів у кристалі базується на уявленні про те, що структура будь-якого мінералу являє собою певний «кістяк» сформований позитивно зарядженими каркасами складеними із локалізованих в вузлах ґратки атомів. Ці каркаси цементуються (і всебічно екрануються для забезпечення стабільності) електронними хмарами валентних електронів («електридами» [7].), негативний заряд яких компенсує позитивний заряд каркасу. Тривимірний, шаруватий чи ланцюговий координаційний та каркасний структурні мотиви реалізуються шляхом безкінечного чергування позитивно заряджених каркасів і від'ємно заряджених неподілених електронних хмар в трьох вимірах, в межах шару чи лінійно (відповідно). Острівні структури формуються при відповідному чергуванні в замкнутому просторі, а кільцеві є результатом поєднання елементів ланцюгової і острівної структури [7]. У цілому вся процедура визначення ефективних (неномінальних визначених валентністю) зарядів атомів проводиться (за В.В.Зуєвим [5]) у чотири етапи: 1) знаходиться загальне число валентних електронів, що зв'язують каркаси (сума їх зарядів має бути рівною за модулем зарядів каркасів); 2) оцінюються електронні заряди (q) двоцентрових зв'язків; 3) з використанням силових параметрів структури (F), розмірів атомів (r), ступеня іонності зв'язків (I), симетричності (λ) розташування електронів (наприклад, в бінарних іонно-ковалентних сполуках метал M отримує $1-\lambda$ заряду кожного електрона, а неметал $X - 1+\lambda$ заряду), радіусів, координаційних чисел ($KЧ$), валентності, визначаються частки поєднуючої каркаси електронної хмари (EX), які припадають на кожний з них; 4) Сумація зарядів каркасу і відповідної частки заряду електронної хмари дозволяє розрахувати ефективний (неномінальний) заряд атому (Q).

Ілюстрацію цього методу В.В.Зуєв [5,6,7] традиційно здійснює на прикладі кристалу сфалериту. Згідно В.В.Зуєва, сфалерит має два остови

(Zn і S) у тетраедричній координації, умовне плоске зображення якої подано на рис. 7.8. Каркасно-електронна формула сфалериту в цьому випадку записується як



де $8e^-$ - електрони що зв'язують обидва каркаси.

Координаційні числа атомів Zn дорівнюють 4. Електронний заряд зв'язку (q) для будь-якого окремого двоцентрового зв'язку (Zn-S) можна розрахувати поділом числа електронів що зв'язують каркаси (у даному випадку $8e^-$) на координаційне число. У випадку Zn $q_{\text{Zn-S}}$ дорівнює $2e^-$ ($8e^-/4$). Сумація зарядів каркасів Zn ($2+$) і S ($6+$) і належних їм часток EX дозволяє отримати відповідні ефективні заряди – $\text{Zn}=+0,74$ і $\text{S}=-0,74$, формула сфалериту тоді має бути записана як $\text{Zn}^{+0,74}\text{S}^{-0,74}$, а не $\text{Zn}^{2+}\text{S}^{2-}$.

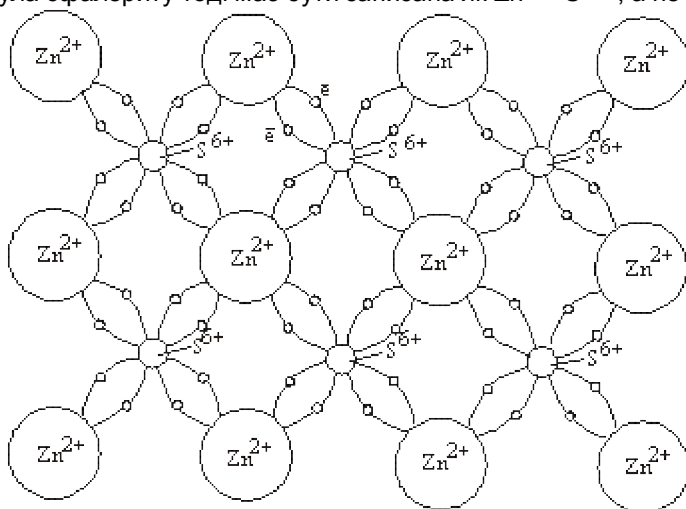


Рис.7.8 (за [7]) Схема зв'язків у кристалі сфалериту (ZnS) на площині при тетраедричній координації атомів

У Додатку 5 наведені формули деяких найбільш характерні для гіпергенезу мінералів з ефективними зарядами атомів. За величиною ефективних зарядів атомів у структурі мінералу можна оцінювати реальний ступінь його окислення, порівнювати умови мінералоутворення, детально прогнозувати послідовність деструкції мінералів процесами окислення, що особливо важливо при розгляді гіпергенних систем, окисно-відновні (неорганічні і біомінеральні) взаємодії яких найчастіше визначають всю їх геохімічну своєрідність. З цих позицій окислення піротину до сульфату закису заліза не окисленням тільки іонів сірки, а є окисленням і заліза (попри те що воно залишається двовалентним), є окисленням всієї структури мінералу: $\text{Fe}^{+0,91}\text{S}^{-0,91} \rightarrow \text{Fe}^{+1,78}(\text{S}^{+3,16}\text{O}_4^{-1,24})$. Зрозумілішою також є будова комплексних іонів заліза у природних розчинах які взаємодіють із піритом: ефективний заряд атому заліза в піриті $+0,68$, а атом Fe у комплексі $[\text{Fe}(\text{HSO}_4)_2]^0$, який є одним із продуктів окислення піриту, має значно вищий ефективний заряд $(+1,66)$. Далі,

знаючи що ефективний заряд Fe у ярозит-гідроgetитовому парагенезисі до +2,35, можна бути впевненим [20] що це більш пізній продукт окислення по відношенню до купоросних мінералів за кису заліза у яких $Q_{Fe}=+1,7$. Так само, за зміною ефективних зарядів мінералів окисів свинцю легко встановити напрямок зміни парагенезисів при зростанні окислювального потенціалу: $Pb^{+1,50}O^{-1,50}(\text{глет}) \rightarrow Pb_2^{+1,43}Pb^{+3,16}O^{-1,50}(\text{сурик}) \rightarrow Pb^{+3,16}O_2^{-1,58}$ (платнерит). І навіть всім відома реакція заміщення альбіту каолінітом, з огляду на зміну ефективних зарядів може розглядатися як реакція окислення: $Na^{+0,94}(AlSi_3)^{+1,92}O_8^{-1,08} \rightarrow Al_4^{+2,25}[Si_4^{+2,16}O_{10}^{-1,17}](OH)_8^{-0,74}$.

І ще один приклад: Л.К.Яхонтова [20] за розрахунками ефективних зарядів двовалентних катіонів в «купоросних» мінералах-сульфатах Ni, Mg, Fe, Zn, Co, Cu і Mn, з'ясувалася їх залежність від кількості молекул H_2O в структурі:

Таблиця 7.2 (з [20])– Ефективні заряди катіонів в безводних і водних сульфатах

Сульфати	Ефективні заряди катіонів (М)			
	Ni^{2+}, Mg^{2+}	$Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}$	Fe^{2+}	Mn^{2+}
MSO_4	+1,69	+1,72	+1,73	+1,76
$MSO_4 \cdot H_2O$	+1,70	+1,74	+1,75	+1,78
$MSO_4 \cdot 4H_2O$	+1,75	+1,78	+1,79	+1,82
$MSO_4 \cdot 6H_2O$	+1,77	+1,79	+1,81	+1,83

До цього [20] дослідження вважалося що утворення купоросних мінералів контролюється величиною рН, температурними коливаннями і концентрацією розчинів. Проведені ж розрахунки дозволили Л.К.Яхонтовій додатково зробити висновок про зростанні окислювального потенціалу розчинів при утворенні більш обводнених купоросних мінералів, а також про більшу стійкість (внаслідок вищого рівня окисленості) висоководовмісних купоросів, у тому числі при біокосних взаємодіях.

Питання для самоконтролю:

1. Визначте, окислювальною чи відновною буде реакція окислення заліза ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$) по відношенню до реакції окислення марганцю у водному розчині ($Mn^{2+} + 2 \cdot H_2O \rightarrow MnO_2 + 4 \cdot H^+ + 2 \cdot e^-$)?

2. Напишіть повне рівняння окислювально-відновної реакції за участі Mn^{2+} , MnO_2 , $\cdot Fe^{2+}$, Fe^{3+} і H_2O . Визначте її E° .

3. Визначте рівняння Eh для реакції
 $Fe_{\text{крисст}} + 2 \cdot H_2O_{\text{рідина}} \leftrightarrow Fe(OH)_{2\text{крисст}} + 2 \cdot H^+_{\text{водн}} + 2 \cdot e^-$.

4. Визначте рівняння Eh для реакції
 $Fe(OH)_{2\text{крисст}} + H_2O_{\text{рідина}} \leftrightarrow Fe(OH)_{3\text{крисст}} + H^+_{\text{водн}} + e^-$.

ЧАСТИНА II. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЗОНИ ГІПЕРГЕНЕЗУ, ГІПЕРГЕННИХ ПРОЦЕСІВ ТА ЇХ ПРОДУКТІВ

8. МЕЖІ СТІЙКОСТІ ПРИРОДНОГО СЕРЕДОВИЩА

Порівняння даних про стандартні потенціали окислювально-відновних реакцій із діаграмами стійкості води в координатах Eh-pH (див. розд. 7) та накопиченими більш як за сторіччя колосальними масивами спостережень Eh і pH природного середовища (рис.8.1) дозволяє зробити висновок не тільки про те що значна кількість окислювально-відновних реакцій не може відбуватися в умовах зони гіпергенезу, оскільки необхідні значення Eh лежать далеко за межами поля стійкості води (наприклад - відновлення літію, рубідію, калію кальцію тощо, окислення фтору). Ми можемо бачити що реальний діапазон умов в зоні гіпергенезу значно вужчий за той в якому може існувати вода.

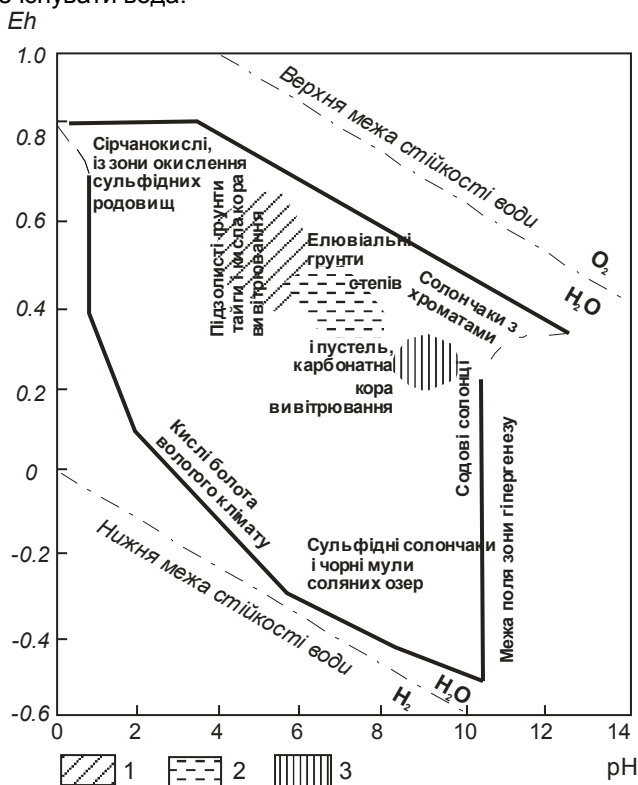


Рисунок 8.1 - Характеристики природних ландшафтів за Eh і pH: 1 - дощові води; 2 - річкові води; 3 - звичайні морські води. За [2].

Звісно, природні обстановки, E_h і pH яких відрізнятимуться від окресленої на діаграмі області, є можливими – унікально низькі значення E_h можуть спостерігатися в збагачених органічною речовиною морських донних відкладах, а аномально високі значення pH – в придонних розсолах содових озер. Але такі винятки якщо і існують є не більш як унікальними явищами.

Наведемо кілька ілюстрацій цієї діаграми, на прикладах пов'язаних із зонами окислення родовищ.

1. Зони окислення ванадієвих родовищ ($E_h > +0,7B$; $pH = 0-2$). В цих умовах є стійким мінерал навахоїт - $VO_2(OH) \cdot H_2O$, який містить іон V^{5+} . В більш лужному середовищі ($pH = 4-6$) і при зниженні E_h спочатку формуються ванадати кальцію, а потім ($pH = 8-10$) – складні урано-ванадати калію і кальцію, в яких і уран і ванадій знаходяться в вищому ступені окислення (V^{5+} і U^{6+}). Головні мінерали: карнотит – $K_2[VO_2]_2[VO_4]_2 \cdot 3H_2O$, і тіямуніт - $Ca[VO_2]_2[VO_4]_2 \cdot 8H_2O$, які широко поширені в зоні окислення уранових родовищ взагалі і ураноносних пісковиків зокрема.

2. Зони окислення свинцевих родовищ ($E_h = +0,5...+0,35B$; $pH = 7-9(12)$). В цих умовах в зоні окислення сульфідних родовищ з'являється мінерал платнерит – $Pb^{4+}O_2$, далі, при зниженні E_h (але теж в лужних умовах), сурик – Pb_3O_4 , а потім масікот - PbO , який є стійким в широкому діапазоні окислювально-відновного потенціалу ($E_h = +0,4...-0,4B$), але в лужних умовах $pH = 9-12$. Поява значних кількостей окислів свинцю є достатньо рідкісним явищем, оскільки вже за близької до характерної для атмосфери ($P_{CO_2} = 10^{-3,5}$) величини парціального тиску CO_2 (при $P_{CO_2} = 10^{-5}...10^{-4}$ атм) суттєво розширюється область стійкого існування церуситу ($PbCO_3$). Це означає, що в карбонатних породах, де активність $[CO_3^{2-}]$ зазвичай значно вища, окисли свинцю є нестійкими і заміщуються карбонатами.

3. Сильно лужні рудничні води ($E_h = +0,4...+0,3B$; $pH = 10-13$) є своєрідним полюсом інтенсивної міграції багатьох елементів, які в інших обстановках поведуть себе як інертні. Тут, в сильно лужних і помірно відновних (а подекуди - і сильно відновних) умовах стають добре розчинними SiO_2 , Al_2O_3 та інші елементи гідролізати: Zr , Mo , Ge , As , Se тощо. Вони утворюють стійкі комплексні іони, наприклад AlO_2^- , SiO_4^{4-} , $[Cu(CO_3)_2]^{2-}$ та інші, більш складного складу. Така обстановка, наприклад, характерна, для придонних розсолів озера Серлз ($pH = 10,48-11,6$), в яких вміст SiO_2 досягає 4 г/л (при максимумі в нормальних умовах – 200 мг/л) і суттєво підвищені концентрації As , V , B , Li тощо (в окремих ділянках для сильнолужних розсолів зафіксовані $E_h = -0,5B$). В рудничних водах Лавозерського масиву, де присутній розчинний віліаміт, який інтенсивно на польові шпати і нефеліни тощо, стають рухливими Zr , Hf , Nb , Ta , Ti та інші великозарядні іони-гідролізати нефелінових сієнітів.

8.1. Роль біогенних чинників у формуванні E_h - pH середовища

Кількість факторів які можуть вплинути на формування значень E_h в конкретній реальній обстановці завжди є дуже великою і повне їх врахування вимагає значних обсягів досліджень. За їх роллю і механізмом впливу ці фактори можна поділити на дві великі групи:

1) фактори, що готують умови для створення того чи іншого окислювально-відновного потенціалу, їх ще називають потенціал-задаючими;

2) фактори, завдяки дії яких встановлюється той чи інший окислювально-відновного потенціалу (для відповідних хімічних систем часто застосовують назву «потенціал-формуючі»).

В першу групу об'єднуються біологічні чинники, а в другу – хімічні. Фактори першої групи самі не визначають E_h середовища. Вони лише створюють передумови для виникнення певної окислювально-відновної обстановки. Сама ж конкретна величина E_h залежить від інших причин.

Механізм такого впливу (впливу біологічних факторів) вперше був описаний при вивченні біохімії метанового бродиння Баркером (H.Barker, 1936):

- сірководневе бродиння: $4H_2A + H_2SO_4 \rightarrow 4A + H_2S^{(2-)} + 4H_2O$;

- аміачне бродиння: $4H_2A + HNO_3 \rightarrow 4A + N^{(3-)}H_3 + 3H_2O$;

- метанове бродиння: $4H_2A + H_2CO_3 \rightarrow 4A + C^{(4-)}H_4 + 3H_2O$.

де А – амінокислотна група.

В результаті цих і подібних їм реакцій, відбувається відновлення сульфатів, нітратів та карбонатів і виникають сполуки, які легко віддають електрони, тобто здатні формувати певний окислювально-відновний потенціал середовища – фактори другої групи. Діапазон умов у яких можуть існувати і продукувати первинну біопродукцію водорості і бактерії проілюстровано в таблицях 8.1. і 8.2.

Табл. 8.1 - Межі змін рН і E_h в зоні переважання різних організмів (за [1])

Організми	рН		E_h , мВ	
	межі	діапазон	межі	діапазон
Водорості	1,2...11,75 (12,60)	10,52 (11,40)	+630...-220	850
Сульфат-редуючі бактерії (відновлюють сульфати)	4,15...9,92	5,77	+115...-450	565
Пурпурові бактерії (фотосинтезуючі в області інфрачервоного випромінювання, розкладають H_2S з виділенням S)	4,92...9,75	4,83	+328...-230	558
Тіобактерії (окисляють H_2S до S^0 , і S^0 до SO_4^{2-})	1,00...9,20	8,20	+855...-190	1045
Зелені бактерії (фотосинтезуючі, окисляють SH^+ до S^0 , і S^0 до SO_4^{2-})	6,15...9,78	3,63	+7...-293	300
Залізобактерії (окисляють Fe^{2+} до Fe^{3+} , зокрема FeS_2)	2,00...8,90	6,90	+850...+60	790
Денітрифікатори (розкладають органіку і утворюють CH_4 , NH_3 ,	6,20...10,20	4,00	+665...-205	870

CO ₂)				
-------------------	--	--	--	--

У бідних органічною речовиною біокоосних системах широко поширені найпростіші одноклітинні мікроорганізми – наприклад хемолітотрофні бактерії, що використовують у своїх клітинних процесах енергію перетворення неорганічної мінеральної речовини в окислених рудах.

На родовищах сульфідних і сірчаних руд більш поширені тіонові бактерій, які окисляють сірку і з'єднання сірки (сульфіди), а також сульфат редукуючі бактерії. Тіонові бактерії також фіксуються у тріщинних зонах кір вивітрювання, де часом концентруються сульфіди, а також у ґрунтах. В останніх, разом із специфічними біоценозами, поширені також нітрифікуючі бактерії які перетворюють амоній в нітрити і нітрати, а для супераквальних ґрунтів характерна присутність залізобактерій.

Табл. 8.2 Характеристика найголовніших бактерій, поширених на сульфідних і сірчаних родовищах (за [20])

Сірчани (тіонові) і сульфат-редуючі бактерії	Форма клітини	Інтервал рН середовища	Субстрат що окисляється або відновлюється	Тип родовищ
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	Паличка з одним джгутиком	1-5	S ⁰ , SO ₃ ²⁻ , S ²⁻ , Fe ²⁺	Сульфідні і сірчані руди
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	Паличка зі спіралеподібним джгутиком	1-5	S ⁰ , SO ₃ ²⁻	Переважаючі сірчані родовища
<i>Thiobacillus thioparus</i>	Паличка з закругленими кінцями з полярним джгутиком	3-10	S ⁰ , H ₂ S	Переважаючі сірчані родовища
<i>Thiobacillus neapolitanus</i>	Паличка з одним джгутиком	3-7	S ⁰ , H ₂ S, S ₂ ²⁻ , Fe ²⁺	Переважаючі піритизовані вугільні родовища
<i>Thiobacillus "y"</i>	Паличка з одним джгутиком	5-9	S ⁰ , S ²⁻	Галеніт-антимонітові і вісмутинові руди
<i>Thiobacillus organoparus</i>	Паличка з закругленими кінцями з 1-2 субтермінальними джгутиками	2-5	S ⁰ , органічні речовини	Сірчані руди
<i>Stibiobacter senarmontii</i>	Паличка із субтермінальним джгутиком	5-5,8	Sb ³⁺	Антимонітові руди
Сульфатредуючі бактерії	Вібріони, палички	4-10	S ⁺⁶ , органіка	Сульфідні і сірчані руди

Біологічний чинник може виступати як в ролі каталізатора, який або прискорює або вповільнює перебіг природних хімічних процесів, так і в якості потужного чинника процесу перетворення речовини, який відбувається наперекір термодинамічній обстановці (всупереч E_h -рН умовам середовища, наприклад). Хороший приклад цього ми маємо на прикладі кругообігу сірки за участі бактерій (Рис.8.2).

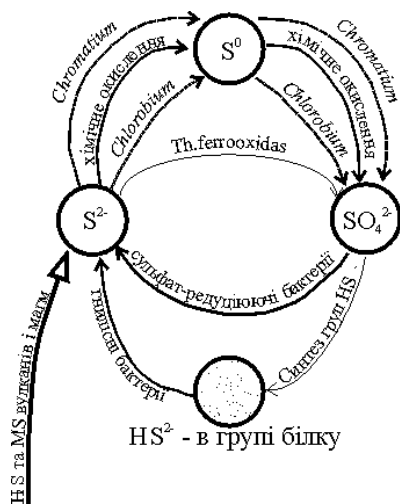


Рисунок 8.2 – Схема кругообігу сірки за участю бактерій (за М.В.Івановим, 1964)

Ми можемо бачити, що окислення $H_2S \rightarrow SO_4^{2-}$ сірчаними бактеріями не порушує природний (тобто суто хімічний) процес окислення, а лише прискорює. Сірчані бактерії в цьому випадку є каталізаторами процесу, який встановлює відповідність між активністю іону S^{2-} та термодинамічними умовами середовища. Сульфат-редукуючі бактерії ж виступають в ролі перетворювачів, формуючих H_2S всупереч термодинамічним умовам середовища (такий процес самостійно в зоні гіпергенезу відбуватися не може).

Майже всі природні тіла зони гіпергенезу містять органічну речовину (хоча б в розсіяній формі) а також з'єднання, що є джерелом енергії для мікроорганізмів (наприклад сульфідів). Води зони О.І.Перельман гіпергенезу взагалі образно назвав «ареною життєдіяльності мікроорганізмів», відзначивши цим ту провідну роль яку відіграють мікроорганізми в перебігу геохімічних процесів в цій системі. І справді, багато реакцій, раніше відомих як чисто хімічні, в дійсності є біогеохімічними, їх механізм і перебіг тісно пов'язаний з життєдіяльністю бактерій. Це, зокрема, в багатьох аспектах справедливо для процесів окислення органічної речовини і сульфідів, утворення сірчаних руд, осадження сульфідів, металів і урану на відновному бар'єрі тощо. Понад те, ми можемо з повним правом заявити що жодна реакція в зоні гіпергенезу не здійснюється нині без участі організмів.

Жива речовина часто сприяє створенню високих концентрацій елементів які зазвичай містяться в розсіяному стані. Наприклад:

- в сухому залишку деяких видів водоростей вміст йоду досягає 1,2%;
- акантарія (різновид радіолярій) будує свій скелет з целестину (SrSO_4), в той час як вміст стронцію в морській воді не перевищує $8 \cdot 10^{-4}\%$;
- окремі види морських губок створюють промислові концентрації золота (концентрація в морській воді $4 \cdot 10^{-10}\%$);
- грибки аспергіли містять до 0,3% міді (в 30000 разів більше ніж в навколишньому середовищі);
- вміст урану в сухій масі хлорели (прісноводна водорість) досягає 0,4%, в сухій речовині актиноміцет - до 4,5%, денітрифікуючих бактерій - до 14%, псевдомонад - до 50%;
- бактерія *Bacillus subtilis* осаджує з розчину на своїх стінках катіони 40 металів з утворенням мікрокристалів чистого металу;
- бактерії *Aquaspirillum magnetotacticum* містять ланцюжки магнетосом - скупчень магнетиту діаметром до 500Å, які слугують цій бактерії для орієнтації в просторі;
- у галенітах із стратиформних родовищ Австрії, Тунісу, Іспанії були виявлені (в великих кількостях) палеобактерії Pb-філи, за участі яких і відбувалося утворення PbS;
- наразі культивуються штами мікроорганізмів які беруть участь в технологічному (мікробіологічному) процесі переробки урану, заліза, поліметалевих руд, золота тощо.

Все це ілюструє закон геохімічної ролі живої речовини: *основні геохімічні особливості більшості ландшафтів визначаються життєдіяльністю організмів* (В.І.Вернадський). *Живі організми є найважливішим чинником міграції елементів у земній корі, джерелом геохімічних і біохімічних процесів осадкоутворення.*

8.2 Геохімічні обстановки

Такі компоненти хімічного складу, що впливають на величину окислювально-відновного середовища, називають електрохімічно активними. Системи хімічних речовин (окислювач-відновник) вплив яких на величину E_h є вирішальним, називають потенціал-формуючими системами. Необхідні умови того, щоб система хімічних речовин була визнана потенціал-формуючою такі: 1) розрахований за нею окислювально-відновний потенціал повинен відповідати його реальним значенням; 2) хімічний елемент змінної валентності має бути достатньо поширеним в системі і складати значну частку її маси; 3) реакції відмінних валентних форм елементу із іншими елементами змінної валентності мають бути термодинамічно зворотними і відбуватись достатньо швидко.

В безкисневих і безсульфідних водах, що містять високі концентрації заліза, потенціал-формуючою найчастіше є система заліза ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, основна реакція $\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^-$), а в сірководневих мулах потенціал-формуючою є система сірки (S^0/S^{2-} , основна реакція $\text{S}^{2-} = \text{S}^0 + 2\text{e}^-$).

Потенціал-формуючі системи впливають на другорядні окислювально-відновні системи, визначаючи діапазон умов в яких будуть проходитимуть відбуватися відповідні реакції. Адже одночасно може відбуватися значна кількість реакцій: відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} , окислення S^{2-} до S^0 , окислення заліза залізобактеріями з Fe^{2+} до Fe^{3+} , окислення сірки сірчаними бактеріями і окислення відновлених елементів при надходженні кисню. Потенціал-формуючою системою в таких випадках є та, окислена і відновлена форми якої знаходяться в приблизно рівних концентраціях і кількісно переважають над усіма іншими в даній системі. С.Р.Крайнов і В.М.Швець [9] ілюструють це питання на такому прикладі: якщо в мулі відбувається редукція бактеріями сульфатів з утворенням сірководню, а мулова вода характеризується високим вмістом Fe^{2+} і Fe^{3+} , концентрації яких приблизно рівні, то саме системою $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$, буде визначатися Eh. Це буде справедливим доти, допоки система сірководню не збільшить в достатній мірі різницю концентрацій Fe^{2+} і Fe^{3+} , при цьому біологічний чинник може працювати як поверх системи $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$, так і поверх іншої.

Ранжуючи потенціал-формуючі системи за значенням і поширеністю серед них часто виділяють універсальні та локальні. За С.Р.Крайновим [9] універсальних потенціал-формуючих систем дві - система кисню і система сірки. Локальні ж системи можуть формувати окислювально-відновний потенціал середовища виключно за відсутності універсальних систем. Серед найпоширеніших в зоні гіпергенезу локальних потенціал-формуючих систем – системи заліза, водню та органічних речовин.

Система кисню визначає верхню межу значення окислювально-відновного потенціалу в зоні гіпергенезу. Розрахунки за формулами наведеними в попередніх розділах показують теоретичну можливість формування Eh в системі кисню на рівні +0,8В, але насправді такі значення ніколи не досягаються через присутність більшої чи меншої кількості відновників, біохімічних реакцій і мікробіологічних процесів. Eh насиченої киснем дощової води зазвичай не перевищує +0,4В÷+0,7В. В будь-якому разі, в разі присутності достатніх відновлюваних кількостей кисню, значення Eh рідко будуть меншими за +0,2В.

Система сірки включає як абіотичні так і біохімічні процеси окислення сульфід-іонів та сірки, а також відновлення сульфат-іонів до сірководню сульфат-редуючими бактеріями. Очікуваний діапазон Eh в цій системі складає від +0,1В до -0,5В (у нейтральному середовищі).

Система заліза проявляється у безкисневих і безсульфідних середовищах, їй сприяє присутність органічних речовин гумусового ряду, завдяки яким формуються стійкі металоорганічні комплекси заліза і різко зростає його розчинність. На величину Eh в таких обставинках впливатиме також відмінність здатності окисного і закисного заліза до комплексоутворення з конкретним органічними сполуками. Система заліза в маломінералізованих близьких до нейтральних водах зазвичай визначає значення Eh на рівні приблизно +0,1В÷+0,25В.

Система водню забезпечуються атомарним та молекулярним воднем, основним постачальником яких є воднегенеруючі бактерії які

розкладають органічні речовини шляхом водневого бродиння. Значення Eh в цьому випадку можуть досягати від'ємних значень.

Система органічних речовин впливає на окислювально-відновний потенціал як безпосередньо, так і опосередковано (через вплив на інші системи – наприклад на систему заліза. До зниження Eh призводить також біохімічне окислення органічних речовин, в результаті до середовища додатково надходять окислювачі і відновники). Найвищий відновний потенціал демонструють торф, бітуми, вугілля – їх вплив може призвести до зниження Eh до $-0,2\text{В} \div -0,3\text{В}$.

Дуже багато в класифікації геохімічних обстановок зони гіпергенезу зроблено О.І.Перельманом і його підходи щодо використання елементів повітряних і водних мігрантів для типізації обстановок зони гіпергенезу вже давно є загальноновизнаними.

За складом **повітряних мігрантів** О.І.Перельман виділяє 3 типи обстановок:

- 1) окислювальна;
- 2) відновна глейова (з Fe^{2+} , без H_2S);
- 3) відновна сірководнева (з H_2S);

Окислювальна обстановка характеризується присутністю в водах вільного кисню, який поступає з повітря за рахунок природної розчинності, або за рахунок реакцій синтезу в водних рослинах, чи іншого сильного окислювача. Кисневі води мають високу окислювальну здатність, відбувається мікробіологічне окислення органічних речовин до CO_2 та H_2O , залізо знаходиться в формі Fe^{3+} . Eh змінюється в діапазоні $+0,15\text{В} \div +0,5\text{В}$ в лужних водах, і в діапазоні $+0,4\text{В} \div +1,23\text{В}$ в кислих водах. Ряд елементів (Fe^{3+} , Mn^{4+} , Cu^{2+} , V^{5+} , S^{6+} тощо) перебуває у вищих ступенях окислення.

Головним критерієм віднесення обстановки до окислювального типу є наявність вільного кисню в воді, оскільки в сірчаноокислому середовищі зон окислення сульфідних родовищ з $\text{pH}=1-2$ залізо може зберігатись і в двовалентній формі. Якщо ж вільний кисень відсутній то ознакою окислювальної обстановки є наявність тривалентного заліза. В цій обстановці такі елементи як Cr, V, S, Se, перебуваючи у вищих ступенях окислення, утворюють розчинні з'єднання - хромати, ванадати, сульфати, селенати. В ландшафтах з переважанням окислювального середовища ці елементи мають високу міграційну здатність. Наприклад, в пустелях зустрічаються легко розчинні сульфати Na_2SO_4 , MgSO_4 , хромати K_2CrO_4 . Залізо і марганець в окислювальній обстановці утворюють важко розчинні сполуки Fe^{3+} та Mn^{4+} , що пояснює їх слабку міграцію в таких обстановках. Поширеність окислювальних обстановок по вертикалі обмежується зоною поширення в ґрунті (породі) вільного кисню. Інколи (дуже рідко, в сірчаноокислому середовищі зон окислення сульфідних родовищ з $\text{pH}=1-2$, наприклад) окислювальна обстановка може створюватись в природних водах які майже не містять вільного кисню - за рахунок $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ та інших сильних окислювачів.

Відновна глейова обстановка (без H_2S) створюється в прісних водах, в яких вільний кисень та інші сильні окислювачі або взагалі відсутні, або

міститься в незначних концентраціях, і де багато органічних решток. В цих місцях багато CO_2 , метану, але мало сірководню. Eh менше +0,4В в кислому середовищі, і +0,15В - в лужному. За значного зниження Eh можливим є відновлення ванадію ($\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{3+}$), та міді ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$), з утворенням нерозчинних з'єднань цих елементів.

В таких умовах мікроорганізми окислюють органічну речовину за рахунок кисню органічних та неорганічних з'єднань. В водах з'являються CH_4 , Fe^{2+} , H_2 , Mn^{2+} тощо. Так як у воді мало SO_4^{2-} , то сірководень не утворюється (або утворюється в незначних кількостях). Високу рухливість отримують залізо та марганець, частково й інші метали, що входять до складу металоорганічних комплексів. В ґрунтах, осадах, корі вивітрювання розвивається оглеєння. Цей тип відновної обстановки дуже характерний для боліт зон вологих тропіків, тундри, тайги та лісостепу.

Відновна сірководнева обстановка (з H_2S) створюється в безкисневих водах багатих SO_4^{2-} , де відсутні сильні окислювачі, а мікробіологічне окислення органічних речовин частково здійснюється за рахунок відновлення сульфатів. Поява в водах сірководню, інколи до 2 г/л та більше, призводить до осадження металів, які утворюють нерозчинні сульфіді. Можлива наявність також метану та інших вуглеводнів. Величини Eh низькі (часто менші 0, до -0,5В÷-0,6В). Ця обстановка переважно характеризується лужними ($\text{pH} > 7$) умовами, і характерна для солончаків та мулів солоних озер і пустель, для глибоких горизонтів підземних вод в деяких районах.

Головними типами обстановок **за складом водних мігрантів** є:

- **сильно кисла** ($\text{pH} < 3,5-4$), кислотність часто обумовлена наявністю вільної сірчаної кислоти. Типоморфні іони: H^+ , часом SO_4^{2-} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} тощо.

- **кисла** ($4 < \text{pH} < 6,5$), їх кислотність в основному пов'язана з органічними кислотами і CO_2 . Типоморфні іони: H^+ та аніони органічних кислот.

- **нейтральна і слабо лужна** ($6,5 < \text{pH} < 8,5$), **гідрокарбонатно-кальцієва**. Обумовлена наявністю $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, типоморфні іони - Ca^{2+} , HCO_3^- .

- **нейтральна і слабо лужна** ($7 < \text{pH} < 8$), **хлоридно-сульфатна**. Типоморфні іони - Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} .

- **гіпсова**. Типоморфні іони - Ca^{2+} , SO_4^{2-} .

- **содова, лужна** ($\text{pH} > 8,5$), лужність в основному пов'язана з присутністю соди: Na_2CO_3 або NaHCO_3 . Типоморфні іони та з'єднання - HCO_3^- , OH^- , SiO_2 , Na^+ . В ряді випадків в водах типоморфними можуть бути аніоногенні Mo, Ge, Se, Zr тощо, а також мідь, алюміній тощо в формі $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, AlO_2^- і т.п.

Поєднання обстановок за типом повітряних і водних мігрантів визначає клас геохімічної обстановки. Згідно О.І.Перельмана виділяється 21 клас геохімічних обстановок (таблиця 8.3).

Сучасні геохімічні обстановки вивчаються комплексом мінералого-геохімічних та гідрогеохімічних методів. Оскільки, як вже зазначалося, більшість біокосних тіл є трифазними системами (тверда речовина, рідина, газ), то їх вивчення не повинно обмежуватись лише дослідженням

порід і мінералів (та інколи вод), необхідно вивчати всі три фази речовини. Дослідження газів, які (як ми вже переконалися при аналізі реакцій за участі газової фази) відіграють величезну роль в міграції елементів і вплив яких часто є визначальним при формуванні характеру геохімічної обстановки (такі типоморфні гази як кисень, вуглекислий газ, сірководень, азот, вуглеводні, водень тощо), дозволяє на більш якісному рівні вирішувати питання генезису, і є невід'ємною складовою геохімічних досліджень.

Таблиця 8.3 – Геохімічні обстановки зони гіпергенезу (за [13])

Водні мігранти	Повітряні мігранти			
	Окислювальна		Відновна без сірководню (глейова)	Відновна сірководнева (сульфідна)
	в породах що містять відновники	в породах що не містять відновників		
H^+ , SO_4^{2-} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}	Сірчаноокисла	-	Сірчаноокисла глейова	Сірчаноокисла сульфідна
H^+ , HCO_3^- , органічні кислоти	Окислювальна кисла	Кисла	Безкарбонатна глейова	Кисла сульфідна
Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^-	Окислювальна нейтральна з слабко мінералізованими водами	Нейтральна карбонатно-кальцієва	Карбонатна глейова	Нейтральна карбонатна сульфідна
Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+	Окислювальна з сильно мінералізованими водами	Соленосна (хлоридно-сульфатна)	Соленосна глейова	Соленосна сульфідна
Ca^{2+} , SO_4^{2-}	-	Гіпсова	Гіпсова глейова	
SiO_2 , Na^+ , HCO_3^- , OH^-	Окислювальна содова	Содова	Содова глейова	Содова сірководнева

Набагато складнішою (порівняно з вивченням сучасних окислювально-відновних умов при мінералоутворенні в зоні гіпергенезу) задачею є вивчення давніх геохімічних обстановок, які ми можемо оцінювати лише за їх продуктами – мінералами і газово-рідинними включеннями в них, залишками організмів та загальним складом порід (включаючи ізотопні співвідношення окремих елементів).

Прямих методів визначення величини Eh і pH середовища мінералоутворення палеогеохімічних обстановок немає і не може бути, а опосередковані методи занадто неточні, трудомісткі часто помилкові.

Серед методів, які застосовуються для реконструкції величин Eh і pH середовища можна назвати:

- вивчення співвідношень Fe^{3+}/Fe^{2+} ;
- вивчення співвідношень форм сірки різних валентностей;
- визначення кількості залишкової органічної речовини;

- вивчення комплексу мінералів заліза та їх парагенетичних співвідношень;

- безпосередні потенціометричні виміри в породах.

Найбільш перспективним методом є вивчення послідовності мінералоутворення як мінімум за 2 різними типами мінералів (наприклад марганцю та заліза). При цьому, зокрема, обов'язково обраховуються термодинамічні параметри і враховуються реально спостережені мінералогічні ознаки і критерії.

Оцінити ступінь складності цієї проблеми можна за полемікою в геологічній літературі з приводу вирішення часткових питань, наприклад, з питання визначення окислювально-відновного потенціалу в момент формування осадових порід і руд в минулі епохи, чи з питання про склад атмосфери в минулому тощо.

8.3. Геохімічні бар'єри

Б.С.Крамбейном і Р.М.Гарелсом ще у 1952 році був запропонований оригінальний варіант діаграми Eh-pH, яка ілюструє залежність утворення головних типів осадків від існуючих в морських басейнах величин Eh і pH. В цій діаграмі вони розвинули концепцію «геохімічного бар'єру», тобто межі яка визначається присутністю даної речовини чи мінералу з одного боку бар'єру, та його відсутністю – з іншого.

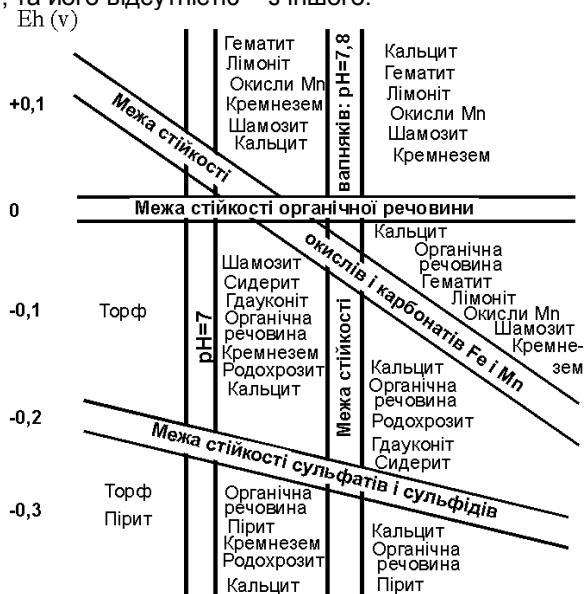


Рис. 8.3. Діаграма У.Крамбейна і Р.Гаррелса щодо стійкості деяких компонентів осадових порід у залежності від pH і Eh середовища (із [2])

Кожен з таких бар'єрів визначається за характерними величинами Eh і pH (чи окремо, чи в комплексі). Для осадових утворень, згідно У.Крамбейна і Р.Гаррелса, найбільше значення мають:

- «нейтральний бар'єр», при $pH=7$;
- «вапняковий бар'єр», при $pH=7,8$ ($CaCO_3$ при $pH>7,8$ осаджується, а при $pH<7,8$ – переходить в розчин);
- «сульфат-сульфідний бар'єр», який визначається окислювальними потенціалами сульфат-сульфідної рівноваги;
- залізо- і марганцево-окислювальний бар'єр, який визначається за величиною Eh , при якій з'єднання Fe^{2+} та Mn^{2+} (в основному карбонати осадочних порід) окислюються відповідно до Fe^{3+} та Mn^{3+} ;
- «органічний бар'єр», нижче за який органічна речовина є стійкою, а вище - окислюється з виділенням CO_2 .

Одне із найпопулярніших визначень геохімічного бар'єру є формулювання запропоноване О.І.Перельманом ще у 1961 році, і повторюване більшістю авторів майже без змін: *геохімічний бар'єр - це ділянка в межах якої на малій відстані відбувається різке зменшення інтенсивності міграції хімічних елементів і, як наслідок, їх концентрація* (за [16]).

Розміри бар'єрів можуть бути самими різними - аналогічно до макро- і мікроклімату, макро-, мезо- і мікрорельєфу виділяють *макро-* (дельти річок), *мезо-* (крайова зона болота) і *мікробар'єри* (рудні прожилки). Бар'єри можуть бути *комплексними* (в результаті суміщення і комплексування різних геохімічних процесів), *двосторонніми* (формується при русі різних елементів до бар'єру з різних сторін), *латеральними* (утворюються при русі вод у субгоризонтальному напрямку), *радіальними* (формується при вертикальній міграції), *дифузійні* та *інфільтраційні* (у залежності від засобу масопереносу), *рухомими* (геохімічний бар'єр - бар'єр переміщується повільніше фільтрації води).

Головні особливості бар'єру - різка зміна умов і концентрація елементів. Це зона, де одна геохімічна обстановка замінюється іншою. Між поняттям «геохімічний бар'єр» і «геохімічна обстановка», отже, є глибокий зв'язок: зменшення простору, який зайнятий обстановкою, призводить до переходу кількості в якість, перетворенню обстановки в бар'єр (і навпаки).

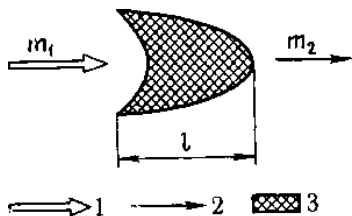


Рис. 8.4 - Параметри геохімічного бар'єру (за [17]).

де 1 - напрямок міграції хімічних елементів до бар'єру, 2 - напрямок міграції хімічних елементів після бар'єру, 3 - область концентрації елементів на бар'єрі (рудні тіла, аномалії тощо), m_1 і m_2 - геохімічні характеристики середовища, l - довжина бар'єру

На геохімічних бар'єрах утворюються рудні тіла більшості родовищ, вивчення бар'єрів також важливе в боротьбі з забрудненням навколишнього середовища [12], при організації підземного вилугування руд, закріпленні ґрунтів у будівництві, при вирішенні інших практичних задач тощо.

Зміна геохімічних показників $m = f\{t, P, Eh, pH \text{ тощо}\}$ у напрямку міграції хімічних елементів називається *градієнтом бар'єру* G :

$$G = dm/dl \approx (m_1 - m_2)/l \quad (8.1)$$

де m_1 - значення даного геохімічного показника до бар'єру, m_2 - після бар'єру, l - ширина бар'єру.

Контрастність бар'єру S характеризується відношенням величини геохімічних показників у напрямку міграції до і після бар'єру:

$$S = C_{x1}/C_{x2} = m_1/m_2 \quad (8.2)$$

Інтенсивність накопичення елементу (наприклад, рудоутворення) збільшується з ростом контрастності і градієнту бар'єру.

Для характеристики концентрації елементу x на геохімічному бар'єрі О.І.Перельман ([16]) запропонував наступну формулу:

$$n_x = K \cdot C_{x1}/(a_1 - a_2) \quad (8.3)$$

де n_x – вміст елементу x в руді, на бар'єрі, C_{x1} – вміст елементу x в водах що підступають до бар'єру, a_1 – мінералізація вод що підступають до бар'єру, a_2 – сума мінеральних речовин що не осадились на бар'єрі (мінералізація вод після бар'єру), тобто $(a_1 - a_2)$ – це та кількість мінеральних речовин що була осаджена на бар'єрі, K – коефіцієнт, який залежить від: вмісту «інертної» маси породи, пористості та питомої маси цементу (його величина завжди менше 100, найвірогідніші значення – 20...50).

В основу класифікації геохімічних бар'єрів покладені відмінності в міграції. Виділяється два основні типи бар'єрів - *природні* і *техногенні*.

Природні бар'єри поділяються на 3 класи (див Табл.8.4 і Табл.8.5). Найпростіші - це *механічні бар'єри* - ділянки різкого зниження інтенсивності механічної міграції. До них приурочені різноманітні продукти механічної диференціації осадків. У місцях різкого зменшення інтенсивності фізико-хімічної міграції формуються *фізико-хімічні бар'єри*. Вони виникають у місцях зміни температури, тиску, окислювально-відновних, лужно-кислотних та інших умов. *Біогеохімічні бар'єри* пов'язані із зменшенням інтенсивності біогенної міграції (вугільні поклади, торф, концентрації елементів у тілах організмів тощо).

Техногенні бар'єри також розділяються на три класи - *механічні*, *фізико-хімічні* і *біогеохімічні*. Більш складні процеси утворення геохімічних бар'єрів зазвичай включають в себе менш складні. Наприклад, в утворенні техногенних бар'єрів можуть брати участь механічні, фізико-хімічні і біогенні процеси, але суть таких бар'єрів не може бути досягнута без врахування особливостей соціальної форми руху, техногенної міграції. До сьогодні увагу дослідників привертала переважно фізико-хімічні бар'єри (природні і техногенні).

Таблиця 8.5 – Найважливіші геохімічні бар'єри зони гіпергенезу (за О.І.Перельманом [17])

Назва бар'єру	Геохімічна обстановка		Концентрація елементів	Приклади концентрації
	перед бар'єром	після бар'єру		
	1. Фізико-хімічні бар'єри			
Окислювальний залізний або марганцевий	Глейова	Окислювальна	Fe, Mn	Болотні та озерні руди
Окислювальний сірчаний	Сірководнева	Окислювальна	S	Сірчані родовищу типу "Сірчані горби", "Гаурдака", "Шор-су"
Відновний сірководневий	Окислювальна або глейова	Відновна сірководнева	Fe, V, Zn, Ni, Co Cu, Pb, U, As, Cd, Hg, Ag, Se, (Re, Be)?	Епігенетичні родовища урану, мідисті пісковики
Відновний глейовий	Окислювальна	Глейова	U, Se, Cu	Епігенетичні родовища урану, самородна мідь в болотах
Піритний	Окислювальна або глейова	Глейова або сірководнева	Халькофіли	Зона цементації сульфідних родовищ
Сульфатний	Карбонатна або хлоридна	Сульфатна	Ba, Sr, Ca	Барит і целестин
Карбонатний	Хлоридна, сульфатна, гідрокарбонатна із слабо мінералізованими водами	Жорсткі води насичені CO_3^{2-}	Ca, Fe, Ba, Sr	Кальцит, вітерит, стронціаніт, сидерит і т.п.
Лужний	Кисла, нейтральна, лужна	Більш лужна	Fe, Ca, Mg, Mn, Sr, V, Cr, Zn, Cu, Ni, Co Pb, Cd	Вторинні ореоли в карбонатних породах на ділянках окислення сульфідних руд
Кислий	Лужна, нейтральна, кисла	Більш кисла	SiO_2 , Mo, Se, U	U-Se-Mo руди епігенетичних родовищ, вторинні ореоли,

Назва бар'єру	Геохімічна обстановка		Концентрація елементів	Приклади концентрації
	перед бар'єром	після бар'єру		
Випарний	Сильно мінералізовані води	Більш мінералізовані води або їх повне випаровування	R ⁺ , R ²⁺ , U, Mo, Cl, S, F, J, Br, Zn, N	зкрем'яніння деревини Випарні аномалії, часто безрудні
Адсорбційний	Малоактивні води	Малоактивні води	R ⁺ , R ²⁺ , P, S, V, Cr, Zn, Ni, Co, Cu, U, As, Mo, Hg, Ra	Вторинні ореоли багатьох металів в торфах і глинах, рудні концентрації урану в торфовищах і глинах (вірогідно)
Термодинамічний	Більш високий тиск / температура	Більш низький тиск / температура	C, Ca, K, N, Mg S, Na, Cl, Fe, Ba, Sr, Mn, B, F, Zn, Rb, Cu, V, Ni, Co тощо	Карбонатні туфи, кеарбонатні конкреції, евапорити
2. Механічні бар'єри				
Водний (повітряний)	Енергійна механічна міграція	Більш спокійна механічна міграція	Fe, Ti, Zr, C, Cr, Nb, Th, Ta, Sn, Pd, Au, Ru, Ir, W, Hf, Os, Pt, Ph тощо	Алмазні, золоті, платинові, торієві, цирконові, титанові та інші розсипи
3. Біогеохімічні бар'єри				
(класи не виділені)	різна	різна	O, C, H, Ca, K, N, Si, Mg P, S, Na, Cl, Fe, Ba, Sr, Mn, B, F, Zn, Rb, Cu, V, Ge, Ni, As, Co, Li, Mo, J, Se, Ra	Вторинні ореоли і безрудні аномалії в гумусовому горизонті ґрунтів, акумуляція гуано (N і P), можливо рідкісні елементи в кістках

Геохімічні бар'єри характерні як для сингенетичних так і для епігенетичних родовищ, для родовищ що руйнуються та їх ореолів. До таких бар'єрів часто приурочені вторинні геохімічні аномалії, які є важливою прямою пошуковою ознакою родовищ. Водночас геохімічні бар'єри можуть бути причиною виникнення сильно контрастних позірних геохімічних аномалій, які не мають жодного відношення до рудних родовищ. Такі аномалії можуть виникати з дуже розбавлених розчинів.

Таблиця 8.4 - Серії фізико-хімічних бар'єрів (за О.І.Перельманом [16])

Назва бар'єру	Індекс	Характеристика
Окислювальний (кисневий і др.)	A	зміна відновних умов на окислювальні (а взагалі різкий стрибок вверх Eh) S, Fe(OH) ₃
Відновний сульфідний (сірководневий)	B	зміна окислювальних умов на відновні (а взагалі різке зниження Eh) пірит, галеніт
Відновний без сірководню (глеєвий)	C	зміна окислювальних умов на відновні (а взагалі різке зниження Eh) сидерит, віваніт, Cu
Лужний	D	різке зростання pH - концентрація катіонів
Кислий	E	різке зниження pH- концентрація аніонів
Випарний	F	різке зменшення кількості розчинника
Сорбційний	G	контакт води з сорбентами (глина)
Термодинамічний	H	зміна температури, загального тиску і парціального тиску газів
Сульфатний	I	різке зростання вмісту SO ₄ ²⁻
Карбонатний	K	різке зростання вмісту CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ і H ₂ CO ₃ ⁰

Питання для самоконтролю:

- 1. Опишіть транспортну та концентраційні функції органічної речовини.*
- 2. Яким чином проявляється вплив живої речовини на параметри довкілля?*
- 3. Опишіть бар'єрну функцію живої речовини.*
- 4. Дайте узагальнену характеристику біологічних чинників як потенціал-задаючої системи в зоні гіпергенезу.*
- 5. Назвіть необхідні умови формування геохімічних бар'єрів. Охарактеризуйте чинники які контролюють осадження хімічних елементів на бар'єрі.*

9. КЛАСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ГІПЕРГЕНЕЗУ ТА ЇХ ПРОДУКТІВ

Класифікація є інструментом пошуку закономірностей, це систематизація, впорядкування знань. Велике розмаїття процесів і систем, які вивчає будь яка наука, в тому числі й розділ геохімії що вивчає процеси в зоні гіпергенезу, висуває проблему класифікації на чільне місце. Але якщо при класифікації, наприклад, хімічних елементів дискретний принцип систематики є адекватним дискретній природі об'єкту (атоми дискретні – це або кисень, або азот чи фтор – проміжних варіантів не існує), то для процесів та систем характерною є неперервність, наявність поступових переходів:

- фізичне вивітрювання – хімічне вивітрювання – біогеохімічні процеси
- гідротермальні процеси - метаморфічні процеси - ультраметаморфічні процеси – магматичні процеси

Те саме стосується рН, солоності води, типів порід, текстур, структур тощо. А це означає, що використання дискретних понять і термінів при класифікації неперервних об'єктів вносить певний суб'єктивізм і призводить до загрублення інформації (не через недосконалість класифікації, а саме у зв'язку з неперервністю об'єктів). Як наслідок, дослідники часто змушені виділяти таксони чи межі які не обумовлені природою явища.

При цьому визначальним при виборі тієї чи іншої схеми є рівень наших знань. Понад те, з моменту завершення формування, будь-яка, найдосконаліша класифікація, стає чинником який сприяє прийняттю помилкових рішень, оскільки не може врахувати ті новоотримувані дані які відрізняються від інформаційних блоків на яких класифікація формувалася – вони будуть або підганятися під встановлені шаблони, або відкидатися взагалі.

9.1 Класифікація головних гіпергенних процесів

Найчастіше в геохімії для побудови класифікацій застосовують матричний принцип систематики геохімічної інформації, суть якого зводиться до наступного: необхідно розкрити характерне для досліджуваного об'єкту внутрішнє протиріччя, виділити два основних чинники і використати їх для побудови матриці. Саме на матричному принципі за поєднанням характерних особливостей повітряної і водної міграції О.І. Перельман побудував розглянуту вже нами класифікацію геохімічних обстановок зони гіпергенезу (див. табл. 8.3) та класифікацію основних геохімічних типів гіпергенних (епігенетичних) процесів (табл.9.1).

Таблиця 9.1. – Основні геохімічні типи гіпергенних (епігенетичних) процесів (за О.І. Перельманом)

Водні мігранти	Повітряні мігранти			
	O ₂		CO ₂ (CH ₄)	H ₂ S
	Окислювальний		Відновний без сірководню	Сірководневий
	в породах що містять відновники	в породах що не містять відновників		
H ⁺ , SO ₄ ²⁻ , (Fe ³⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺)	Сірчаноокислий	-	-	Сірчаноокислий сульфідний
H ⁺ , HCO ₃ ⁻ , органічні кислоти	Окислення кислими водами	Кислий	Безкарбонатний глейовий	-
Ca ²⁺ , HCO ₃ ⁻ , Mg ²⁺	Окислення нейтральними слабо мінералізованими водами	Нейтральний карбонатно-кальцієвий	Карбонатний глейовий	-
Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺	Окислення нейтральними сильно мінералізованими водами	Хлоридно-сульфатний	Соленосний глейовий	Соленосно-сульфідний
Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻	-	Гіпсовий	Гіпсовий глейовий	
SiO ₂ , Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , OH ⁻	Окислення содовими водами	Содовий	Содовий глейовий	Содовий сірководневий

Щоправда, ця класифікація, на відміну від класифікації геохімічних обстановок (яка має додаткову цінність у зв'язку із її зручністю для аналізу фізико-хімічних бар'єрів) не набула значного поширення. Одна з можливих причин в тому що класифікація основних геохімічних типів гіпергенних (епігенетичних) процесів майже повністю дублює типізацію геохімічних обстановок, тобто не надає досліднику додаткових позицій для аналізу. Крім того, багато дослідників, не заперечуючи доцільності виділення окремих видів процесів (содовий процес, сірчаноокислий процес тощо), вважають, однак, не зовсім виправданим застосування такого підходу для загальної класифікації гіпергенних процесів, і пропонують інші варіанти класифікації.

Наприклад, згідно до точки зору Костянтина Гнатовича Лукашева [10] серед розмаїття гіпергенних процесів можна виділити 6 основних типів:

I. Вивітрювання.

II. Біогенез.

III. Гідрогенез:

- IIIa. гідрогенез суші;

- IIIБ. гідрогенез моря

IV. Газогенез.

V. Седиментогенез (осадкоутворення).

VI. Ґрунтоутворення.

Такий класифікаційний поділ використовується дослідниками достатньо широко, оскільки дає можливість формувати класифікаційні групи нижчого рівня під конкретну задачу. Щоправда, деякі дослідники не включають газогенез та ґрунтоутворення до переліку основних типів гіпергенних процесів, мотивуючи це тим що:

- газогенез проявляється практично у всіх інших типах процесів (однак те саме можна сказати про гідрогенез та біогенез),

- ґрунтоутворення є суперпозицією процесів вивітрювання, гідрогенезу, газогенезу, біогенезу та седиментогенезу (що, на загал вірно, але так само можна сказати й про седиментогенез).

Інші дослідники, навпаки, до переліку типів К.Г.Лукашева додають ще й ландшафтогенез.

В нашому курсі ми не будемо визначатися з перевагами тієї чи іншої класифікаційної схеми, понад те, ми не будемо детально розглядати весь перелік гіпергенних процесів (процеси седиментогенезу з достатньою детальністю вивчаються в нормативному курсі «Основи літології»; без врахування процесів газогенезу, гідрогенезу та біогенезу практично неможливо більш менш якісно описати будь який процес в зоні гіпергенезу, отож ці аспекти проблеми вже нами аналізувалися вище). Наразі ми лише назвемо ті риси процесів вивітрювання які в геохімії гіпергенезу описуються відмінно від інших геологічних наук.

Так, в геохімії гіпергенезу зазвичай не дотримуються прийнятого в географії та загальній геології поділу вивітрювання на фізичне, хімічне і біохімічне. Так само, вивітрювання в геохімії гіпергенезу вивчається не тільки як процес деструкції, а й як процес синтезу. Накращим чином адаптоване до потреб вивчення геохімічних та мінералоутворюючих процесів в зоні гіпергенезу, визначення процесу вивітрювання належить Костянтину Гнатовичу Лукашеву [10]: *вивітрювання є складним комплексом взаємопов'язаних фізичних, хімічних і біогеохімічних явищ, які відбуваються в зоні гіпергенезу і призводять до суттєвої зміни та новоутворення гірських порід і мінералів.*

На думку К.Г.Лукашева вивітрювання включає:

- зміну фізичного та хімічного стану порід і мінералів з одночасним новоутворенням мінералів в результаті гідролізу, розчинення, окислення, кристалізації аморфних тіл тощо;

- переміщення речовини шляхом вимивання, вилуговування солей та переносу колоїдних часток і мінералів;

- обмін катіонів між рідиною та твердою фазою (адсорбція, абсорбція тощо);

синтез складних мінеральних речовин з більш простих продуктів вивітрювання;

- утворення, в залежності від характеру та умов в яких відбуваються процеси вивітрювання та елювіогенезу, різноманітних кінцевих продуктів вивітрювання (до утворення різних типів ґрунту включно).

Таким чином, вивітрювання, це не тільки руйнування, розклад, деградація і тому подібне порід, і мінералів, але це, одночасно, й створення нових, стійких в умовах земної поверхні, мінеральних видів.

З наведеного вище визначення вивітрювання зрозуміло також що чистого вивітрювання окремих типів (фізичного, хімічного та біологічного) не існує, оскільки в реальних умовах земної поверхні, одночасно відбуваються всі три типи процесів вивітрювання і можна говорити лише про різну швидкість (інтенсивність) процесів того чи іншого типу в різних кліматичних зонах Землі. Саме з врахуванням інтенсивності процесів виділяються області земної поверхні, де переважаючими є процеси фізичного, хімічного або біологічного вивітрювання.

За характером вивітрювання і складом утворюваних продуктів К.Г.Лукашев виділяє такі ландшафтно-геохімічні типи процесів вивітрювання:

1) різко вираженого фізичного, слабких хімічного і біогеохімічного. Цей тип вивітрювання панує в областях льодової і тундрової зон, у високогірних районах,

2) енергійного фізичного і хімічного вивітрювання з пануванням реакцій кислого типу. Цей тип характерний для районів помірно теплого і помірно вологого клімату. При цьому утворюються підзолисті ґрунти і сіалітно-глинисті кори вивітрювання.

3) переважного хімічного і біогеохімічного вивітрювання з пануванням реакцій лужного типу. Вони характерні для областей помірно теплого клімату степу і лісостепу. При цьому утворюються чорноземні і каштанові ґрунти, сіалітно-карбонатні (лесовидні) продукти кори вивітрювання.

4) сильного фізичного і слабого біогеохімічного вивітрювання з пануванням сильно лужних реакцій, обумовлених високою рухливістю і накопиченням у корі вивітрювання і ґрунті хлоридно-сульфатних солей. Він характерний для областей жаркого і сухого клімату сухих степів, пустель і напівпустель. Тут широко представлені сіалітно-сульфатні продукти вивітрювання.

6) енергійного хімічного і біогеохімічного вивітрювання з пануванням реакцій кислого типу. Він характерний для областей вологого тропічного і субтропічного клімату. При цьому утворюються латерити, боксити й інші червонобарвні ґрунти.

Враховуючи що багато біологічних (біогеохімічних) процесів в принципі можна розписати через відповідні хімічні реакції, зазвичай моделювання вивітрювання здійснюється саме як комплексу хімічних процесів. На інтенсивність процесів хімічного вивітрювання суттєво впливає стан породи - чим більш вона подрібнена, тим легше вона розкладається хімічно. Наприклад, зерна польових шпатів, стійкі до соляної кислоти, стають повністю розчинними в слабко кислій воді за умови їх подрібнення до розміру часток $< 0,002$ мм.

Загальноприйнятою є точка зору, згідно до якої розташування звичайних породоутворюючих мінералів за стійкістю до вивітрювання співпадає з послідовністю кристалізації мінералів (ряд Боуена), а саме – найстійкішими виявляються мінерали кінця реакційного ряду (кварц, мусковіт, калій-натрові польові шпати), а найменш стійкими – мінерали початку ряду (олівін, піроксен, амфібол, кальцієві польові шпати).

Першу спробу енергетичного та кристалохімічного обґрунтування такої закономірності зробив Келлер, автор класичної роботи «Основи хімічного вивітрювання» [8]. Він показав, що в ряду від острівних силікатів до каркасних послідовно зростає питома енергія зв'язку силікатних груп. З точки зору кристалохімії це означає, що легше розділити «кременекисневі острівці» в олівіні, де вони відносно слабо пов'язані один з одним іонами Fe^{2+} чи Mg^{2+} , ніж вирвати K^+ або Na^+ з безкінечної побудови каркасу польових шпатів.

Якщо узагальнити наявну інформацію по породоутворюючим і акцесорним мінералам магматичних та осадових порід, то послідовність мінералів (в порядку зростання стійкості) можна зобразити наступним чином [8]:

- 1) галоїди (галіт, сильвін тощо);
- 2) сульфати (гіпс, ангідрит);
- 3) сульфіді;
- 4) кальцит;
- 5) доломіт;
- 6) фельдшпатоїди та олівін;
- 7) піроксени і амфіболи;
- 8) серпентин, епідот;
- 9) плагіоклази збагачені анортитовою компонентою;
- 10) плагіоклази збіднені анортитовою компонентою;
- 11) біотит;
- 12) альбіт;
- 13) ортоклаз, мікроклін;
- 14) серицит, мусковіт;
- 15) кварц;
- 16) апатит, магнетит, андалузит;
- 17) гранати, кіаніт, ставроліт, циркон, рутил, корунд, ільменіт, шпінель, алмаз.

Ця послідовність може дещо порушуватись в залежності від конкретних умов середовища, найважливішими чинниками з яких є:

- наявність домішок, які можуть виступати і як каталізатори (залізо, марганець в сфалериті - але не кадмій) і як уповільнювачі (легуючі домішки титану в магнетиті, кобальту в сульфідах) процесів вивітрювання;
- парагенезис мінералів (особливо важливе значення має для сульфідів);
- морфологія кристалів;
- впорядкованість структур (впорядковані структури стійкіші ніж невпорядковані).

Як вже неодноразово наголошувалось, хімічне вивітрювання є комплексом великої кількості хімічних реакцій, провідну роль серед яких відіграють: гідроліз, окислення і відновлення, іонний обмін, карбонатизація, гідратація, комплексоутворення і просте хімічне розчинення. Для кожної групи мінералів є свій, провідний, тип хімічної реакції вивітрювання: гідроліз для породоутворюючих силікатів, окислення для сульфідів та залізовмісних силікатів, розчинення для солей (галоїдів, сульфатів, карбонатів) тощо.

Більшість з цих процесів вже нами розглядалася вище, тому вкажемо лише деякі фактори які впливають на їх перебіг.

Інтенсивність процесі гідролізу і продукти які утворюються в його результаті (повний розклад з утворенням рухливих водорозчинних форм чи формування нерозчинних в воді новоутворень - глинистих мінералів, цеолітів тощо) залежать від ряду факторів головними з яких є:

- концентрації агресивному іону H^+ , який витісняє метали (калій, натрій, кальцій тощо) і руйнує, таким чином, кристалічну ґратку алюмосилікатів (цей процес називають ще водневим метасоматозом);

- дія вуглекислоти (розчинений в воді вуглекислий газ атмосфери і ґрунтів дисоціює за схемою $H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3 + HCO_3^- + CO_3^{2-} + H^+$). В результаті не тільки утворюються додаткові кількості H^+ , але й утворюються високо розчинні карбонати і гідрокарбонати катіонів, які покидають кристалічну ґратку силікатів;

- дія кореневої системи рослин, яка несе від'ємний заряд і додатково оточена «іонноводневою атмосферою»;

- присутність «кислих глин», обмінний комплекс яких представлений H^+ , а також зольей воднево-гумінових кислот, які є постачальниками агресивного іону H^+ ;

- наявність силікатних бактерій, адже за умов сприятливих для їх існування швидкість гідролізу зростає на 1-2 порядки.

Ще одним дуже важливим і часто недооцінюваним процесом вивітрювання і взагалі геохімії елементів в зоні гіпергенезу є *комплексоутворення*. З хімії відома велика кількість різноманітних комплексів, в яких солі металів (а вони нас цікавлять в першу чергу) різноманітним чином поєднуються із N, O, S, F, Cl, CO_3 -вмісними сполуками (чи їх комбінаціями) неорганічної та органічної природи. Більшість таких комплексів в тій чи іншій якості представлені в мінеральній та органічній речовині зони гіпергенезу.

В комплексоутворенні бере участь більшість хімічних елементів таблиці Менделєєва, в тому числі: халькофільні (S, Cu, Zn, Ge, As, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Au, Hg, Pb, Bi), сидерофільні (Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Re, Os, Pt), літофільні (B, Be, Al, Si, W, Ti, V, Zr, Th, U).

Багато комплексів металів важливих в геохімічному і практичному відношенні є добре вивченими в природній обстановці, зокрема:

- галоїдні комплекси Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cu^+ ;
- карбонатні комплекси U^{6+} , Th^{2+} , Cu^{2+} , TR^{3+} ;
- сульфатні комплекси W^{6+} , Mo^{6+} , V^{4+} , Al^{3+} , Cr^{3+} ;

- полісульфідні комплекси Pb^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} ;
- металоорганічні комплекси U, Ge, V тощо.

Комплексоутворення при процесах вивітрювання важливе зокрема тому, що прості катіони багатьох елементів (Fe^{3+} , Zr^{4+} , U^{4+} , Sn^{4+} , Sc^{4+} , Ag^+ , Au) в зоні гіпергенезу при $\text{pH} \approx 7$ є малорухомими. У випадку ж утворення комплексних з'єднань ці катіони стають рухомими і легко виносяться з зони вивітрювання.

При визначенні ролі комплексоутворення в процесах міграції у конкретних системах слід враховувати що здатність елементів до комплексоутворення залежить від параметрів середовища: pH , мінералізація, газовий склад тощо (див. рис.9.1-9.3).

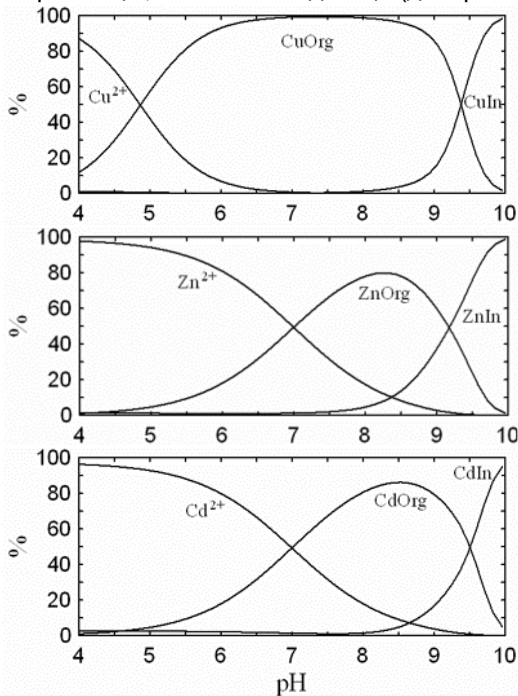


Рис.9.1. Розподіл вільних іонів Me^{2+} , комплексів з розчиненою органічною речовиною MeOrg , і комплексів з неорганічними лігандами MeIn в річковій воді при концентрації розчиненої органіки 10 мг/л (за С.А.Пивоваровим [18])

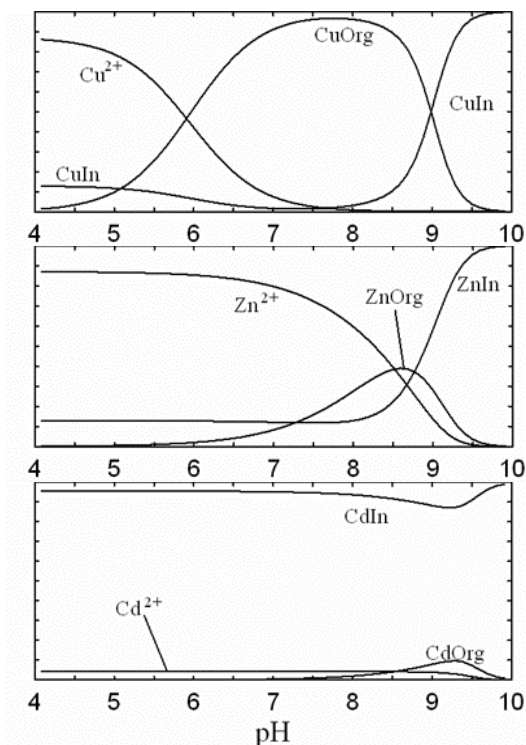


Рис.9.2. Розподіл вільних іонів Me^{2+} , комплексів з розчиненою органічною речовиною MeOrg , і комплексів з неорганічними лігандами MeIn в морській воді з концентрацією розчиненої органіки 5 мг/л (за С.А.Пивоваровим [18])

Комплексоутворюючими агентами в природних умовах найчастіше є органічні з'єднання з кільцевою структурою. Вони широко поширені в області вивітрювання і концентруються в гумусі, гної та тваринних фекаліях. Такими агентами можуть бути: амінокислоти; лимонна, винна, яблучна та інші кислоти; гемоглобін, хлорофіл та інші металорганічні комплексні з'єднання живих клітин. Саме через можливість додаткової мобілізації речовин реакції комплексоутворення використовуються рослинами у їх метаболізмі. Прояв комплексоутворення найінтенсивніший при вивітрюванні тих порід, які містять необхідні для життєдіяльності рослин іони. Вважають, що особливо енергійно засвоює таким шляхом елементи безпосередньо з мінералів примітивна мікрофлора (протрофи). Це й зрозуміло, оскільки на етапі зародження життя на Землі такий шлях отримання необхідних компонент був ледь не єдиною можливим.

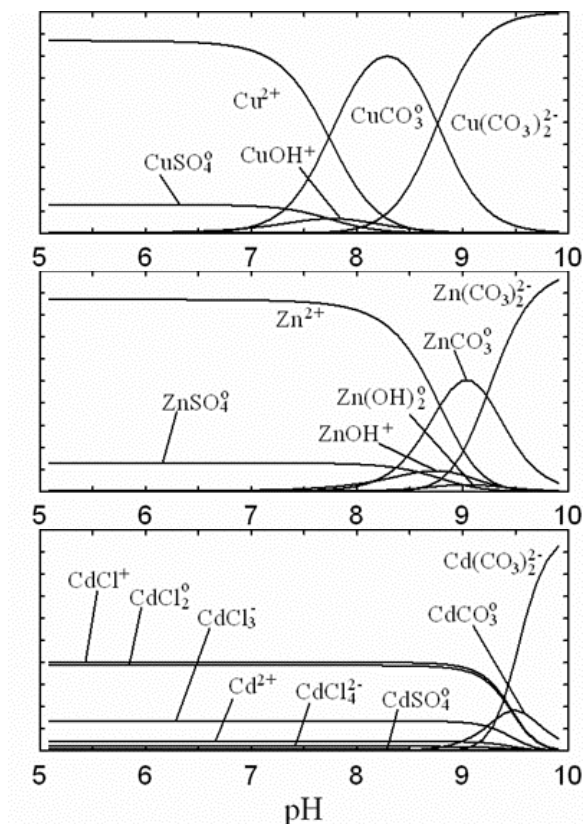


Рис.9.3. Розподіл неорганічних комплексів міді, цинку і кадмію в морській воді (за С.А.Пивоваровим [18])

Зона гіпергенезу, і особливо кора вивітрювання, є головною областю зародження і найбільш активної дії дисперсно-колоїдних систем, які утворюються тут (головним чином) внаслідок постійної руйнації (дезінтеграції) мінералів, порід та органічної речовини. Щоправда, деякі дослідники вважають що міцели (колоїдні частки) переважно утворюються в результаті агрегації іонів. З колоїдними процесами пов'язано багато геохімічних явищ, найважливішими з яких є:

- утворення мінералів (неорганічних, органічних та мінерально-органічних з'єднань), як кристалічної так і аморфної будови;
- явища сорбції та десорбції, а також спільне осадження хімічних елементів;
- міграція елементів в водному середовищі в колоїдних системах;
- акумуляція багатьох рідкісних елементів (аж до досягнення рудних концентрацій).

Комплекс колоїдно-хімічних процесів можна поділити на наступні типи (в певному сенсі ці типи є стадіями):

1) утворення золей (тобто колоїдних розчинів), які містять значно більшу кількість важкорозчинних з'єднань, ніж та яка визначається відповідними величинами ДР. Це явище значно розширює здатність елементів до міграції. Так, наприклад, більшість дослідників вважає що основна маса Si, Al, Fe, Mn (та ряду інших елементів) мігрує в поверхневих водах у вигляді колоїдних систем і дебатуються лише конкретні форми та склад таких систем (гідрати, кислоти, солі тощо). Разом з головними компонентами колоїдів мігрують (у вигляді ізоморфних домішок всередині міцел та сорбованих іонів на їх поверхні) і елементи-домішки;

2) коагуляція золей (із випадінням в осадок, або утворенням гелів);

3) пептизація - розчеплення агрегатів часток в осаджених колоїдах (гелях) на первинні частки (процес зворотний до коагуляції). Пептизація відбувається в результаті взаємодії гелів з певними електролітами. Наприклад, гель $\text{Fe}(\text{OH})_3$ переходить в золь червоно-бурого кольору при взаємодії з слабкими розчинами FeCl_3 чи HCl . Інколи реакція пептизації починається в результаті розбавлення оточуючих солоних вод прісними водами. Основним пептизатором в природних умовах є Na, а коагулятором – Ca;

4) хімічна адсорбція, загальні закономірності якої наступні:

- інтенсивність адсорбції зростає із зменшенням розміру часток, тобто із зростанням загальної поверхні;

- адсорбції сприяє погана розчинність адсорбата і адсорбента (наприклад, адсорбція фосфат-іонів на $\text{Fe}(\text{OH})_3$;

- кількість речовини адсорбованої з розчину зростає при збільшенні її концентрації в розчині;

- багатовалентні іони адсорбуються легше, ніж одновалентні;

- поляризовані іони адсорбуються швидше, ніж неполяризовані;

- адсорбції сприяє здатність іонів утворювати з'єднання, які ізоморфні з адсорбентом;

- при зменшенні pH середовища обмінна здатність катіонів зменшується, а аніонів зростає.

- енергія поглинання іонів одної і тієї ж валентності різними сорбентами різна (енергія поглинання двовалентних катіонів монтморилонітом зменшується в ряду $\text{Pb} > \text{Cu} \geq \text{Ca} > \text{Ba} \geq \text{Mg} > \text{Hg}$, а каолінітом - в ряду $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Pb}$);

5) десорбція відбувається під впливом розчинів інших солей. Так, крупні катіони десорбуються під впливом солей багатовалентних катіонів невеликого розміру (радіус Be^{2+} - 0,39Å; а Al^{3+} - 0,57Å тощо) або під впливом кислот (дія іону H^+). Десорбція аніонів HSiO_3^- , HPO_4^{2-} , MnO_4^{2-} відбувається під впливом лугів. Десорбція може бути викликана також перезарядкою міцел. Наприклад, при попаданні від'ємно заряджених золей річкової води в морську воду їх знак змінюється, а адсорбовані катіони переходять в морську воду, де можуть гідролізуватися і випасти в осадок. При попаданні глинистих часток в морську воду вони інтенсивно сорбують Na^+ , дещо менше Mg^{2+} і K^+ , і віддають в морську воду Ca^{2+} (десорбція). Таким чином, десорбція часто є по суті катіонно-аніонним

обміном, який відбувається по закону кратних відносин.

б) Взаємне осадження (співосадження) колоїдів, відбувається при зустрічі різнозаряджених міцел, навіть однієї і тієї ж речовини. Це викликано тим, що міцели, наприклад, $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$ можуть мати склад або $[\text{Fe}(\text{OH})_3] \cdot \text{Fe}^{3+}$, або $[\text{Fe}(\text{OH})_3] \cdot (\text{OH})_n^-$, тобто бути позитивно або негативно зарядженим (в залежності від умов середовища). Найчастіше ж колоїдні гідроокси Zr^{4+} , Ti^{4+} , Th^{4+} , Ce^{4+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} несуть позитивний заряд. Найчастіше негативно заряджені міцели сульфідів As, Sb, Cd, Cu, Pb, також H_2SiO_3 , гідроокислів Mn^{4+} , U^{6+} , V^{5+} , Sn^{4+} , Mo^{5+} , W^{5+} , елементарних S, Au, Ag, Pt. У випадку від'ємного заряду міцел $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (який може виникнути в результаті часткової сорбції таких аніонів як HSiO_3^- , HPO_4^{2-} , VO_4^{3-} тощо), вони відштовхують від себе однойменно заряджені частки MnO_2 , $\text{UO}_2 \cdot (\text{OH})_2$ тощо. А це значить що утворені лімоніти "чисті" від домішок марганцю та урану, навіть у випадку утворення на території уранових родовищ (уран може знаходитись у вигляді окремих жовтих голочок уранофану $(\text{Ca}(\text{UO}_2)_2 \cdot \text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ на поверхні лімоніту. Якщо заряд міцел $\text{Fe}(\text{OH})_3$ є позитивним, то їх золь енергійно поглинає MnO_2 , утворюються залізо-марганцеві лімонітові конкреції (без розподілу на окремі мінеральні фази), разом часто осаджується і уран.

Величезний вплив на поведінку багатьох рудних та рідкісних елементів мають органічні колоїди, в першу чергу гумінові (гумус). Оскільки вони несуть від'ємний заряд то дуже часто може накопичувати широкий перелік металів аж до досягнення промислових концентрацій. Речовини, що входять до складу гумусу, мають велику кількість дуже активних функціональних груп: карбоксильних, спиртових, карбонільних, хінонних, фенольних, тощо, які здатні обмінювати іони H^+ на K, Na, Ca, Mg, Cu, Zn, U та інші метали, а також давати розчинні комплексні з'єднання Fe, Al та інших гідролізатів. Гумусова речовина легко рухлива і в лужному і в кислому середовищі, і лише в нейтральному середовищі міграційна здатність гумусу низька.

9.2 Головні продукти процесів вивітрювання

В результаті спільної дії всіх розглянутих вище чинників вивітрювання, а також впливу ряду геологічних чинників, відбувається глибока зміна вихідних порід, яку можна виразити дуже вдалою схемою, запропонованою ще В.М.Гольдшмідтом (1933). Згідно цієї схеми виділяються (в порядку зростання інтенсивності хімічного розкладення порід)

1) Залишкові (резидюати) – типоморфний елемент Si, накопичення Au, група Pt, $\text{Ca}_{\text{алмаз}}$, можливе також накопичення Sn, Zr(Hf), Ti, TR, Th, Y, V, Nb, Ta.

2) Гідролізати – типоморфні елементи Al, Si (K) а також глинисті мінерали, накопичення B, Be, Ga, Zr, Hf, Ti, можливе також накопичення Nb, Ta, W, V, Li.

3) Оксидати – типоморфні елементи Fe, Mn ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2), накопичення Co, Ti, Y, Ni, Sc, U^{6+} , Th, можливе також накопичення Cr, Mo,

Cu, As, Te, Zn, Pb, V.

4) Карбонати – типоморфні елементи Ca, Mg (CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), накопичення Sr, Ba, Zn, Pb, Cd, можливе також накопичення Ni.

5) Евапорити – типоморфні елементи (Ca), Na, (K), (Mg) (CaSO_4 , NaCl , MgSO_4), накопичення Rb, Br, J, Cl, (F), можливе також накопичення Tl, Cs.

Неважно пересвідчитись, що ця послідовність (схема):

- по-перше, дуже близька до схеми хімічної осадоної диференціації речовини Л.В.Пустовалова (1940);

- повністю відображає класичну послідовність осадження (та визначення) головних компонентів в силікатному аналізі: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO, CaO, MgO, Na_2O , K_2O , або послідовність випадіння в осадок при нейтралізації кислого розчину.

З точки зору геології, ця схема відповідає послідовності побудованій за ступенем віддаленості осаду від джерела виносу. Безумовно цю схему слід доповнити і вдосконалити, на що вказує, зокрема В.В.Щербина (1975):

- між позиціями що відповідають утворенню марганцевих руд і карбонатів слід розташувати поле утворення фосфоритів та глауконіту;

- після стадії доломітоутворення слід помістити стадію осадження сульфатів – целестину, потім гіпсу, і лише потім починає формуватися галіт, перед яким можна було б поставити також флюорит і MgF_2 .

Крім перелічених вище 5 груп В.М.Гольдшмідт виділив також осадки сформовані в відновних умовах (редуцати): вугілля, нафта, осадої сульфіді і сірка. В порядку осадження ці утворення дещо випереджають фацію соленосних відкладів (евапоритів).

Питання для самоконтролю:

1. Назвіть і коротко охарактеризуйте відомі вам підходи до класифікації гіпергенних процесів.

2. Охарактеризуйте відомі Вам емпіричні послідовності стійкості мінералів до вивітрювання з точки зору термодинаміки.

3. Процеси гідратації і окислення: характеристика; мінерали для яких цей процес провідний; чинники що впливають на процес.

4. Спробуйте описати комплекс явищ/процесів які К.Г.Лукашов, класифікуючи гіпергенні процеси, об'єднував під загальною назвою «грунтоутворення»

5. Опишіть вплив живих організмів на процеси хімічного вивітрювання.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Баас – Бекинг Л. Г. М., Каплан И. Р., Мур Д. Пределы колебаний pH и окислительно-восстановительного потенциала природных сред // Геохимия литогенеза. – М.: Иностранная литература. – 1963. С.11-84.
2. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. /Пер. с англ. - М.: Мир, 1968. - 368 с.
3. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР: Учеб. пособие для студентов геогр. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1988. – 328 с.
4. Грудев А.П., Яхонтова Л.К. Минералогия окисленных руд: Справочное пособие. Недра, Москва, 1987 г., 198 стр.
5. Зуев В. В. Конституция и свойства минералов. Л.: Наука, 1990. - 277 с.
6. Зуев В. В. Энергоплотность, свойства минералов и энергетическое строение Земли. СПб.: Наука, 1995. - 128 с.
7. Зуев В.В., Поцелуева Л.Н., Гончаров Ю.Д. Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов (включая магнезиальные цементы). Санкт-Петербург, 2006. -139 с.
8. Келлер В.Д. Основы химического выветривания. //Геохимия литогенеза. - М.: Иностранная литература. - 1963. С.85-195
9. Крайнов С.Р., Швеи В.М. Гидрогеохимия/Учебник для вузов. - М: Недра, 1992. - 463 с.
10. Лукашев К.И. Очерки по геохимии гипергенеза. - Минск: Изд-во АН БССР, 1963. - 448 с.
11. Максимович Н.Г., Хайрулина Е.А. Геохимические барьеры и охрана окружающей среды/ учеб. пособие. – Пермь, 2011. – 248 с.
12. Мильков Ф.Н. Общее земледелие. – М.: Высш. шк., 1990. – 335 с.
13. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. - М.: "Высшая школа", 1975. - 344 с.
14. Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. - М. 1972. - 288 с.
15. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов. - М.: Недра, 1965. - 272 с.
16. Перельман А.И. Геохимия. - М.: "Высшая школа", 1989. - 528 с.
17. Перельман А.И., Касымов Н.С. Геохимия ландшафта. - М.: 1999.- 611 с.

18. Пивоваров С. А. Физико-химическое моделирование поведения тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd) в природных водах: комплексы в растворе, адсорбция, ионный обмен, транспортные явления: Дисс. ... канд. хим. наук. – М., МГУ, 2003. - 137 с.
19. Ферсман А.Е. Избранные труды/ т. I-IV. М.: АН СССР, 1952-1959.
20. Яхонтова Л. К., Зверева В. П. Основы минералогии гипергенеза: Учеб. пособие. Владивосток: Дальнаука, 2000. - 331 с.
21. Яхонтова Л.К., Грудев А.П. Зона гипергенеза рудных месторождений. - М.: изд. МГУ. 1978. - 229 с.
22. White W.M.. Geochemistry.- Washington: Mineral.Soc.Am., 2001. - 700 p.

ДОДАТКИ

Додаток 1.

Стандартні вільні енергії утворення деяких речовин та іонів

Речовина (іон)	ΔG , ккал/моль
Ba ²⁺ водн.	-134
BaO крист.	-126,3
BaCO ₃ крист.	-272,2
Ba(OH) ₂ крист.	-204,7
BaSO ₄ крист.	-323,4
Ca ²⁺ водн.	-132,18
CaO крист.	-144,4
CaCO ₃ (кальцит)	-269,78
CaCO ₃ (арагоніт)	-269,53
CaCO ₃ водн.	-262,76
CaHCO ³⁺ водн.	-273,67
Ca(OH) ₂ крист.	-214,22
CaSO ₄ ангідрит	-315,56
CaSO ₄ водн.	-312,67
H ₂ O газ	-54,6357
H ₂ O рідина	-56,69
OH ⁻ водн.	-37,595
SiO ₂ кварц	-192,4
H ₄ SiO ₄ водн.	-300,3
H ₃ SiO ₄ ⁻ водн.	-286,8
Mn(OH) ₂ крист.	-147,34
Mn(OH) ₃ крист.	-181
MnO крист.	-86,8
MnOOH крист.	-133,3
Mn ²⁺ водн.	-54,4
Mn ³⁺ водн.	-19,6
HMnO ₂ ⁻ водн.	-120,9
MnO ₂ крист.	-111,1
Mn ₃ O ₄ крист.	-306,2
Mn ₂ O ₃ крист.	-212,3
MnCO ₃ крист.	-195,7
MnCO ₃ водн.	-179,6
Cu(CO ₃) ₂ ²⁻ водн.	-250,5
CuCO ₃ водн.	-119,9
CuCO ₃ крист.	-123,8
Cu ²⁺ водн.	-15,53
Cu(OH) ₂ крист.	-85,3
CuCl ₂ крист.	-42
CuCl крист.	-28,4
Cu ₂ SO ₄ крист.	-156
CuSO ₄ крист.	-158,2

Речовина (іон)	ΔG , ккал/моль
Na ⁺ водн.	-62,589
Na ₂ CO ₃ крист.	-250,4
Na ₂ CO ₃ водн.	-251,4
NaCl крист.	-91,785
NaCl водн.	-93,939
NaOH крист.	-90,1
NaOH водн.	-99,23
Na ₂ S крист.	-86,6
Sn ²⁺ водн.	-6,275
Sn ⁴⁺ водн.	0,65
SnO крист.	-61,5
SnO ₂ крист.	-123,2
Sn(OH) ₂ крист.	-117,6
Sn(OH) ₄ крист.	-227,5
SnS крист.	-19,7
SnCl ₂ крист.	-72,2
Sn(OH) ⁺ водн.	-60,6
S ₂ газ	19,13
S ²⁻ водн.	21,96
SO ₂ газ	-71,79
SO ₃ ²⁻ водн.	-116,1
SO ₃ газ	-88,52
SO ₄ ²⁻ водн.	-177,34
HS ⁻ водн.	3,01
H ₂ S газ	-7,892
H ₂ S водн.	-6,54
HSO ₄ ⁻ водн.	-179,94
H ₂ SO ₄ водн.	-177,34
SrCO ₃ крист.	-271,9
SrSO ₄ крист.	-318,9
Sr ²⁺ водн.	-133,2
SrO крист.	-133,8
Sr(OH) ₂ крист.	-207,8
SrS крист.	-97,4
SrCl ₂ крист.	-186,7
CO ₂ газ	-94,2598
CO ₂ водн.	-92,31
CO газ	-32,8079
CO ₃ ²⁻ водн.	-126,22
HCO ₃ ⁻ водн.	-140,31
H ₂ CO ₃ водн.	-149

Речовина (іон)	ΔG , ккал/моль
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ крист.	-219,2
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ крист.	-449,3
Cu_2S крист.	-20,6
CuS крист.	-11,7
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ крист.	-216,44
$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ крист.	-345,8
PbSO_4 крист.	-193,89
NaHCO_3 водн.	-202,89

Речовина (іон)	ΔG , ккал/моль
CH_4 газ	-12,14
Cl^- водн.	-31,35
Cl_2 водн.	1,65
HCl водн.	-31,35
HCl газ	-22,769
UO_2 крист.	- 246,6
UO_3 крист.	-273,6
UO_2CO_3 крист.	-377,0

Додаток 2.

Гідратовані радіуси окремих іонів при температурі води 25°C ($A=0,5085$; $B=0,3281 \cdot 10^{-8}$)

Іон	$a^{\circ}_i (10^{-10}\text{м})$
$\text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ag}^+, \text{NH}_4^+$	2,5
$\text{Cl}^-, \text{K}^+, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-$	3
$\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{HS}^-, \text{MnO}_4^-, \text{IO}_4^-$	3,5
$\text{HCO}_3^-, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{HPO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-$	4
$\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}, \text{Pb}^{2+}$	4,5
$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{S}^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	5
$\text{Ca}^{2+}, \text{Li}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	6
$\text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+}$	8
$\text{TR}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}^+$	9
$\text{Th}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$	11

Додаток 3.

Залежність pK_w від температури при тиску 0,1 МПа.

T, °C	pK_w	T, °C	pK_w
0	14,938	50	13,275
10	14,528	60	13,034
20	14,163	70	12,814
25	13,995	80	12,613
30	13,836	90	12,428
40	13,542	100	12,265

Додаток 4.

Константи дисоціації окремих, поширених в зоні гіпергенезу) неорганічних кислот та лугів

Кислота	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ AsO ₄	HF	H ₂ CO ₃	H ₂ S	H ₃ BO ₃	H ₄ SiO ₄
K ^{25°} _I	1*10 ⁷	1*10 ³	5,5*10 ⁻³	6,6*10 ⁻⁴	4,36*10 ⁻⁷	6*10 ⁻⁸	6,6*10 ⁻¹⁰	1,58*10 ⁻¹⁰

Луг	NaOH	LiOH	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Fe(OH) ₂	NH ₄ OH
K ^{25°} _{I,II}	5,9	6,75*10 ⁻¹	4,3*10 ⁻²	2,5*10 ⁻³	1,3*10 ⁻⁴	1,8*10 ⁻⁵

Додаток 5.

Формули мінералів з ефективними зарядами атомів (за [20])

Сульфіди

Арсенопірит Fe^{+0,72}As^{-0,27}S^{-0,45}

Борніт Cu₅^{+0,30}Fe^{+1,06}S₄^{-0,64}

Галеніт Pb^{+1,08}S^{-1,08}

Кобальтин Co^{+0,78}Co^{+0,90}[As^{-0,33}S^{-0,50}]₂

Мілерит Ni^{+0,72}S^{-0,72}

Молибденіт Mo^{+1,63}S₂^{-0,82}

Нікелін Ni^{+0,68}As^{-0,68}

Пірит Fe^{+0,68}S₂^{-0,34}

Скутерудит Co₄^{+0,48}[As₄^{-0,16}]₃

Станін Cu₂^{+0,29}Fe^{+0,78}Sn^{+2,03}S₄^{-0,85}

Халькозин Cu₂^{+0,33}S^{-0,66}

Халькопірит Cu^{+0,32}Fe^{+0,94}S₂^{-0,63}

Сульфати

Англезит Pb^{+1,90}[S^{+2,39}O₄^{-1,07}]

Біверит Pb^{+1,86}Cu^{+1,71}Fe^{+2,34}[S^{+3,12}O^{-1,17}]₂(O^{-1,16}H^{+0,3})₆

Госларит Zn^{+1,79}[S^{+1,72}O₄^{-0,88}]₇H₂O

Ланаркіт Pb₂^{+1,49}[S^{+2,76}O₄^{-1,06}]₂O^{-1,50}

Мелантерит Fe^{+1,81}[S^{+1,72}O₄^{-0,66}]₇H₂O

Pb-язозит Pb_{0,5}^{+1,86}Fe₃^{+2,37}[S^{+3,12}O₄^{<-1,11>}]₂(O^{-1,16}H^{+0,3})₆

Сидеротил Fe^{+1,80}[S^{+1,74}O₄^{-1,70}]₅H₂O

Ссомольнокіт Fe^{+1,63}[S^{+1,84}O₄^{<-0,86>}]₇H₂O

Пікеренгіт Mg^{+1,87}Al₂^{+2,64}[S^{+1,72}O₄^{<-0,70>}]₄22H₂O

Ярозит K^{+0,9}Fe₃^{+2,30}[S^{+3,12}O^{-0,83}O₃^{-1,24}](OH)₆^{-0,83}

Арсенати і фосфати

Адамін Zn^{+1,70}Zn^{+1,60}[As^{+1,76}O^{-1,00}O^{-1,08}O₂^{-1,05}](OH)₂^{-0,82}

Гідальгоїт Pb^{+1,82}Al₃^{+2,29}[As^{+2,45}O₄^{-1,28}](S^{+3,12}O₄^{-1,06})(O^{-1,12}H^{+0,3})₆

Олівеніт Cu^{+1,65}Cu^{+1,58}[As^{+1,51}O^{-0,13}O^{-1,00}O₂^{-0,98}](OH)₂^{-0,85}

Піроморфіт Pb^{+1,85}[P^{+1,45}O₄^{<-1,06>}]₃Cl^{-0,88}

Скородит Fe^{+2,30}[As^{+2,15}O₄^{<-1,11>}]₂H₂O

Ерітрин Co^{+1,73}Co₂^{+1,71}[As^{+2,58}O₄^{<-0,99>}]₈(H₂^{+0,18}O^{-0,66})

Карбонати

Азурит $\text{Cu}_3^{+1,51}[\text{C}^{+0,86}\text{O}_3^{-0,66}]_2(\text{OH})_2^{-1,13}$
 Арагоніт $\text{Ca}^{+1,83}\text{C}^{+0,61}\text{O}_3^{-0,81}$
 Кальцит $\text{Ca}^{+1,79}\text{C}^{+0,87}\text{O}_3^{-0,89}$
 Малахіт $\text{Cu}^{+1,69}\text{Cu}^{+1,71}[\text{C}^{+1,09}\text{O}_3^{-0,94}] \cdot (\text{OH})_2^{-0,94}$
 Сидерит $\text{Fe}^{+1,74}\text{C}^{+0,90}\text{O}_3^{-0,88}$
 Смітсонит $\text{Zn}^{+1,72}\text{C}^{+1,00}\text{O}_3^{-0,91}$
 Церусит $\text{Pb}^{+1,87}\text{C}^{+0,46}\text{O}_3^{-0,78}$

Оксиди

Арсеноліт $\text{As}_2^{+1,94}\text{O}^{-1,29}$
 Беміт $\text{Al}^{+2,44}\text{O}^{-1,64}(\text{O}^{-1,13}\text{H}^{+0,33})$
 Берналіт $\text{Fe}^{+2,38}(\text{O}^{-1,13}\text{H}^{+0,33})_3$
 Вода $\text{H}_2^{+0,33}\text{O}^{-0,66}$
 Гематит $\text{Fe}_2^{+2,25}\text{O}_3^{-1,50}$
 Гетит $\text{Fe}^{+2,35}\text{O}^{-1,16}(\text{OH})^{-1,19}$
 Гібсит $\text{Al}^{+2,40}(\text{OH})_3^{-0,80}$
 Гідроетит $\text{Fe}^{+2,35}\text{O}^{-1,16}(\text{OH})^{-1,19} \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Глет $\text{Pb}^{+1,50}\text{O}^{-1,50}$
 Кварц $\text{Si}^{+2,20}\text{O}_2^{-1,10}$
 Куприт $\text{Cu}_2^{+0,71}\text{O}^{-1,42}$
 Опал $\text{Si}^{+2,20}\text{O}_2^{-1,10} \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Піролюзит $\text{Mn}^{+2,68}\text{O}_2^{-1,34}$
 Феррігідрит $\text{Fe}^{+2,33}\text{Fe}^{+2,39}\text{O}_2^{-1,17}\text{O}^{-1,56}(\text{H}_2^{+0,28}\text{O}^{-0,97})_2$

Силікати

Галуазит $\text{Al}_4^{+2,42}[\text{Si}_4^{+2,36}\text{O}_6^{-1,22}\text{O}_4^{-1,36}](\text{OH})_8^{-0,80}$
 Каолініт $\text{Al}_4^{+2,25}[\text{Si}_4^{+2,15}\text{O}_6^{-1,11}\text{O}_4^{-1,25}](\text{OH})_8^{-0,74}$
 Монтморилоніт $\text{Al}_2^{+2,44}[\text{Si}_4^{+2,33}\text{O}_6^{-1,21}\text{O}_4^{-1,34}](\text{OH})_2^{-0,80}$
 Серпентин $\text{Mg}_6^{+1,66}[\text{Si}^{+1,76}\text{O}_6^{-0,88}\text{O}_4^{-1,29}](\text{OH})_8^{-0,82}$
 Хризоколла $\text{Cu}_3^{+1,63}[\text{Si}^{+2,28}\text{O}_{10}^{<-1,23>}](\text{OH})_2^{-0,82} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

W-ти, Мо-ти, Сг-ти

Крокоїт $\text{Pb}^{+1,85}[\text{Cr}^{+2,27}\text{O}_3^{-0,99}\text{O}^{-1,15}]$
 Повеліт $\text{Ca}^{+1,80}[\text{Mo}^{+2,90}\text{O}_4^{<-1,18>}]$
 Штольцит $\text{Pb}^{+1,84}[\text{W}^{+2,91}\text{O}_4^{<-1,19>}]$

Класифікація елементів за особливостями гіпергенної міграції (за [13])

А. Повітряні мігранти

A₁ - активні (утворюють хімічні з'єднання) - о, н, с, п, і

A₂ - пасивні (не утворюють хімічних з'єднань) - аr, пе, не, кr, хе, гп

Б. Водні мігранти

Б₁ - Дуже рухливі аніони ($K_X = 10 \cdot n - 100 \cdot n$) - S, Cl, Br

Б₂ - Рухливі катіони та аніони ($K_X = n$):

Б_{2a} - Рухливі катіони ($K_X = n$) – Ca, Na, Mg, Sr, Ra

Б_{2б} - Рухливі аніони ($K_X = n$) – F, В

Б₃ - Слабко рухливі катіони та аніони ($K_X = n$):

Б_{3a} - Слабко рухливі катіони ($K_X = 0, n$) - K, Ba, Rb, Li, Be, Cs, Tl

Б_{3б} - Слабко рухливі, мігрують переважно в аніонній формі ($K_X = 0, n$) – Si, P, Sn, As, Ge, Sb

Б₄ – Рухливі і слабко рухливі в окислювальному середовищі ($K_X = n - 0, n$) та інертні в різко відновному середовищі ($K_X < 0, 1$):

Б_{4a} - Енергійна міграція (переважно в катіонній формі) в кислих та слабокислих водах окислювального середовища і низька рухливість в нейтральних і лужних водах - Zn, Ni, Cu, Pb, Cd,

Б_{4б} - Енергійна міграція (переважно в аніонній формі) і в кислих і в лужних водах (в лужних часто більш енергійна, ніж в кислих) – Hg, Ag, Bi

Б_{4в} - Рухливі і слабко рухливі в окислювальній обстановці ($K_X = n - 0, n$) та інертні в відновному середовищі V, U, Mo, Se, Au

Б₅ - Рухливі і слабко рухливі в відновному глейовому середовищі ($K_X = n - 0, n$) та інертні в окислювальному середовищі ($K_X = 0, 0n$) - Fe, Mn, Co

Б₆ – Малорухливі в більшості обстановок ($K_X = 0, n - 0, 0n$):

Б_{6a} – Слабка міграція з утворенням хімічних з'єднань -

Al, Ti, Zr, Cr, TR, Y, Ga, Nb, Th, Sc, Ta, W, In, Te

Б_{6б} – Не утворюють, чи майже не утворюють хімічних з'єднань (самородні метали) – Os, Pd, Ru, Pt, Rh, Ir

Примітки:

1) в межах груп елементи розташовані згідно порядку зменшення кларків;

2) K_X - коефіцієнт водної міграції: $K_X = (m_X \cdot 100) / (a \cdot n_X)$; де m_X і n_X - вміст елементу X, відповідно, в водах (мг/л) і породах (%); a – мінеральний залишок води (мг/л).