

УДК 546(075.8)
ББК 24.1я73
М94

Рекомендовано
Ученым советом химического факультета
30 октября 2003 г., протокол № 2

Рецензенты:
доктор химических наук, профессор *А. И. Кулак*;
доктор химических наук, профессор *А. Л. Гулевич*

Мычко Д. И.

М94 Основы геохимии. Неорганическая геохимия: Учеб.-метод. комплекс для студентов хим. фак. специализаций 1-31 05 01-02 02 «Неорганическая химия» и 1-31 05 01-04 01 «Химическая экология» / Д. И. Мычко. – Мн.: БГУ, 2004. – 244 с.
ISBN 985-485-196-6.

В учебно-методический комплекс включены тематический план учебных занятий и курс лекций по основам геохимии и неорганической геохимии, вопросы для самоконтроля, темы рефератов, задачи, а также справочные материалы, необходимые для их решения.

Для студентов химического факультета.

УДК 546(075.8)
ББК 24.1я73

ISBN 985-485-196-6

© Мычко Д. И., 2004
© БГУ, 2004

ПРЕДИСЛОВИЕ

Область исследований современной геохимии – геохимия изотопов и ядерная геохимия, органическая и биогеохимия, физическая и экологическая геохимия и др. Поэтому в одном учебном курсе охватить все стороны ее предмета невозможно. Ввиду этого в лекционном курсе по геохимии для студентов, специализирующихся в области химической экологии и неорганической химии, основное внимание уделено рассмотрению закономерностей распределения химических элементов в наиболее многочисленных неорганических системах Земли.

Основные задачи курса:

1. Развитие навыков использования методологического аппарата неорганической химии для изучения и прогнозирования поведения химических элементов в природных системах и приобретения опыта самостоятельной исследовательской деятельности.

2. Систематизация знаний о химическом составе, происхождении и эволюции вещества Земли, о комплексе природных и техногенных процессов как составляющей профессиональной подготовки специалистов, которые будут вовлечены в решение проблем охраны окружающей среды и использования природного сырья.

3. Формирование научного мировоззрения на основе понимания целостности самой природы, взаимосвязей в системе химия – природа – общество с учетом мировоззренческой составляющей концепции устойчивого развития – новой модели развития земной цивилизации, ориентированной на поиск путей поддержания баланса между развитием мировой экономики, решением социальных проблем и сохранением окружающей среды.

4. Воспитание эмоционально-ценностного отношения к природе и практической деятельности человека, соразмерности личных и общественных интересов при использовании природных ресурсов, ответственности за принимаемые решения.

В данном учебно-методическом комплексе (УМК) воспроизведена методическая система учебного курса по геохимии, приведен тематический план, в котором указаны формы учебных занятий, перечень тем и основных вопросов, рассматриваемых на лекциях и семинарах, а также для самостоятельного изучения, в плане даны ссылки на литературу, где эти вопросы обсуждаются подробно.

В теоретической части УМК представлена структурно-содержательная реконструкция лекционного курса с указанием главных ориентиров в системе геохимических проблем и показаны возможности химии в их решении. Она включает три раздела. В первом – вводятся важнейшие понятия, используемые в геохимии для характеристики распространенности химических элементов, рассмотрены зависимости между распространенностью элементов и строением

их атомов, а также теория происхождения химических элементов и эволюция вещества Солнечной системы. Во втором разделе дана характеристика состояния вещества в неорганических природных системах, указаны формы нахождения в них химических элементов и факторы, контролирующие их распределение. Здесь же с использованием термодинамического и кристаллохимического подходов рассмотрены процессы формирования вещества Земли. В третьем разделе обсуждаются закономерности процессов миграции химических элементов в природных системах и возможности химии для их прогнозирования.

Изложение материала курса построено по принципу развития научного знания: от постановки проблемы и формулировки основных понятий к научным фактам и выявлению их закономерностей и далее к освоению методов решения конкретных научных задач.

В начале каждой главы в пункте **предметно-проблемное поле** перечислены проблемы по данной теме. Далее вводятся **основные понятия** для актуализации знаний, необходимых при решении обозначенных проблем. Затем приводятся основные **факты и закономерности, примеры решения задач**, демонстрирующие возможности методологического аппарата химии в решении геохимических задач. В конце каждой главы сформулированы **требования к знаниям и умениям** для самоконтроля усвоения учебного материала.

В УМК даны вопросы и задачи для семинарских, практических и самостоятельных занятий, а также перечень тем рефератов, подготовка которых способствует развитию у студентов творческого начала и самостоятельности в решении профессиональных задач. Для освоения методов кристаллохимии в УМК включена практическая работа по изучению структуры минералов. В приложении приведен справочный материал, необходимый для решения задач.

Контроль учебной деятельности студентов предусматривает систему текущих отчетов. Оценка за весь курс – это среднее значение оценок, выставаемых за выполнение домашних заданий (в процентах от 100 баллов), ответы на семинарах, контрольные работы и реферат (от 50 баллов), экзамен (от 100 баллов).

Автор признателен рецензентам – профессору кафедры неорганической химии А. И. Кулаку и профессору кафедры аналитической химии А. Л. Гулевичу, а также Т. П. Каратаевой – доценту кафедры неорганической химии, В. И. Гергалову – доценту кафедры радиационной химии, Л. А. Мечковскому – доценту кафедры физической химии за внимание к работе и замечания по ее улучшению.

ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН УЧЕБНЫХ ЗАНЯТИЙ

Не- деля	Форма занятий и количество часов	Тема занятий Рассматриваемые вопросы	Вопросы для самостоятельного изучения и повторения, практические работы	Рекомен- дуемая литература
1	Лекция 2 ч	Введение. Предмет, задачи и методология геохимии. Закономерности распространности химических элементов во Вселенной и в оболочках Земли Методы изучения и способы численного выражения распространности химических элементов. Основные формы существования вещества во Вселенной. Виды существующих химических элементов (устойчивые, радиоактивные, искусственные, естественные, первичные, вторичные изотопы, изотопночистые и изотопносмешанные). Космическая распространенность химических элементов, связь со строением атомов. Закономерности распространности химических элементов в оболочках Земли и их причины	Строение Земли и Солнечной системы. Строение атомных ядер. Элементарные частицы. Ядерные силы. Типы радиоактивных превращений. Закон радиоактивного распада. Радиоактивные ряды	[1–8], [15], [23], [26], [28], [30]
2	Лекция 2 ч	Происхождение химических элементов Общая характеристика вещества Вселенной. Теоретические и экспериментальные основания концепции происхождения Вселенной. Гипотетическая хронология событий, приведших к возникновению Вселенной, Солнечной системы и Земли. Теория нуклеосинтеза Геохронология Основные методы геохронологии. Условия получения достоверной информации о возрасте геохимических процессов	Искусственные химические элементы, способы их получения. Концепции происхождения «живого» вещества. Строение и геологические характеристики оболочек Земли. Возможные расчеты возраста Земли	[2], [3], [5], [6], [15]

Не- деля	Форма занятий и количество часов	Тема занятий Рассматриваемые вопросы	Вопросы для самостоятельного изучения и повторения, практические работы	Рекомен- дуемая литература
3	Лекция 2 ч	Формы нахождения химических элементов Системы, изучаемые в геохимии. Характеристика веществ ва Земли. Формы существования химических элементов. Геохимические классификации химических элементов Свойства минералов Подходы к изучению и описанию горных пород и ми- нералов. Свойства минералов	Особенности твердого и кристалли- ческого состояния вещества. Диаг- ностические свойства минералов. По представленным в музее земле- ведения (геофак БГУ) экспонатам охарактеризовать один из классов минералов	[1–4], [7], [10], [14], [16–18], [23], [27]
4	Лекция 2 ч	Кристаллическая структура минералов Описание кристаллических структур минералов по симметрии. Операции и элементы симметрии. Кристал- лическая решетка и элементарная ячейка. Базис и мет- рика решетки	Решение задач по теме «Кристал- лохимия минералов». Периодичность свойств атомов. Модели и характеристики химиче- ских связей	[16–18]
5	Лекция 2 ч	Описание кристаллических структур с использованием принципа плотнейших упаковок. Структуры, описы- ваемые в терминах плотнейшей упаковки. Плотность вещества и плотность упаковки. Тетраэдрические и ок- таэдрические пустоты, их размеры. Характеристика атома в кристалле. Размеры атомов и ионов. Энергия кристаллической решетки	Системы эффективных радиусов атомов и ионов	[3], [9], [10]
6	Лекция 2 ч	Межатомные взаимодействия и структура кристаллов. Гомо- и гетеродесмические структуры. Мотив структу- ры. Кристаллохимические подходы к классификации минералов. Состав и формулы минералов	Решение задач по теме «Кристал- лохимия минералов»: расчеты раз- меров атомов и ионов, пустот в плотнейших упаковках	[2], [3], [14], [16–18]
7	КСР, 2 ч	Описание и систематика минералов		
	Лекция 2 ч	Кристаллическая структура силикатов Общие черты строения силикатов и их аналогов. Структу- ра и формулы силикатов. Структура и свойства силикатов	Решение задач по теме «Кристал- лохимия минералов»: определение возможности изоморфных заме- щений	[3], [10]
	Семинар 2 ч	Кристаллохимия минералов		

8	Лекция 2 ч	Факторы минералообразования Твердые растворы. Механизм и условия изоморфизма. Классификация минералообразующих элементов. Факторы, определяющие структуру и состав минералов	Дифракционные методы исследования кристаллических веществ. Практическая работа: Рентгенографический метод исследования кристаллического вещества	[3], [10], [14], [16–18]
	КСР, 2 ч	Кристаллохимия минералов		
9	Лекция 2 ч	Химизм процессов образования минералов и горных пород Типы процессов минералообразования (магматические, пегматитовые, пневматолитовые, гидротермальные, метасоматические, метаморфические, осадочные процессы, выветривание). Типы химических реакций минералообразования. Среда и условия минералообразования	Минеральные полезные ископаемые Минеральные полезные ископаемые Республики Беларусь. Характеристика месторождений. Руды металлов. Решение задач по теме «Формы нахождения химических элементов. Состояния и генезис вещества Земли»	[1–6], [10], [11], [18], [19]
	КСР, 2 ч	Кристаллохимия минералов		
10	Лекция 2 ч	Основные типы и характеристики миграции химических элементов Количественные характеристики, факторы и условия миграции химических элементов. Геохимические барьеры, их типы и особенности	Законы термодинамики. Химическое равновесие. Принципы смещения равновесия. Растворы. Давление насыщенного пара над раствором.	[1–4], [6], [8]
	Семинар 2 ч	Формы нахождения химических элементов. Состояние и процессы формирования вещества Земли	Уравнение Рауля и Генри. Растворимость газов	
11	Лекция 2 ч	Природные воды как среда миграции химических элементов Состав природных вод и их количественные характеристики. Формы нахождения химических элементов в природных водах. Классификация вод. Факторы, регулирующие химический состав природных вод. Процессы, протекающие в природных водах	Решение задач по теме «Геохронология»	[1–6], [8], [12], [13], [19–21]
	Семинар 2 ч	Происхождение и распространенность химических элементов. Геохронология		

Продолжение

Не- деля	Форма занятий и количество часов	Тема занятий Рассматриваемые вопросы	Вопросы для самостоятельного изучения и повторения, практические работы	Рекомендуемая литература
12	Лекция 2 ч	Процессы растворения и осаждения минералов Особенности процесса растворения минералов и их взаимодействия с природными водами. Связь состава вод с вмещающей породой	Решение задач по теме «Процессы растворения и осаждения минералов»: химическое равновесие, реакции в водных растворах, кислотно-основные равновесия, реакции комплексообразования	[1–6], [8], [12], [13], [19–21]
	Семинар 2 ч	Процессы растворения и осаждения минералов		
13	Лекция 2 ч	Процессы растворения и осаждения минералов Источники химического состава поверхностных вод. Процессы комплексообразования		
	КСР, 2 ч	Рефераты		
14	Лекция 2 ч	Окислительно-восстановительные процессы в природных водах Окислительно-восстановительные условия природных вод, факторы, их определяющие, и величины, их характеризующие. Электрохимические процессы в природных водах. Диаграммы устойчивости вод	Решение задач по теме «Окислительно-восстановительные процессы в природных водах»	[1–6], [8], [19–21]
	Семинар 2 ч	Окислительно-восстановительные процессы в природных водах		
15	Лекция 2 ч	Экологическая геохимия отдельных химических элементов	Геохимические свойства химических элементов	
	КСР, 2 ч	Тестовая работа «Геохимические особенности химических элементов»		

ВВЕДЕНИЕ

Термин «геохимия» был предложен в 1838 г. швейцарским химиком Х. Ф. Шенбейном и в буквальном смысле означает химия Земли. Однако В. И. Вернадский назвал геохимию наукой XX в. Этим отмечены не только исторический момент оформления геохимии в самостоятельную научную дисциплину, но и ее междисциплинарный характер – особенность научных исследований XX в. По объекту изучения – вещество Земли и околоземного пространства – геохимия близка к наукам о Земле (минералогии, петрографии, гидрологии, учению о месторождениях полезных ископаемых и др.) и космологии, по методам исследования – к физике (радиологии, ядерной физике и геофизике), химии и биологии (биохимии, почвоведению). В то же время она имеет свои особенности. Среди наук о Земле геохимия выделяется тем, что рассматривает природные явления на атомарном уровне организации вещества, акцентируя внимание на механизме химических превращений. От физики и химии геохимию отличает необходимость анализа более сложного круга закономерностей, для интерпретации которых далеко не всегда удастся перенести знания, полученные *in vitro*, т. е. в контролируемых, равновесных и воспроизводимых условиях для модельных систем, *in vivo*.

Земля – это сложная самоорганизующаяся система, эволюция которой определяется характером взаимодействий ее природных сред (атмосферы, литосферы, гидросферы, биосферы) и техносферы. Протекающие в них процессы носят неравновесный, часто необратимый характер, изменения происходят под влиянием сразу множества факторов (температура, давление, состав, концентрация). В этих условиях, когда, как говорят, все влияет на все, учет синергетического действия отдельных факторов невозможен вне понимания целого.

Геохимия изучает события, связанные с изменением состояния вещества Земли и космического пространства, различного масштаба и уровня организации: по времени – от 10^{-11} с (времена ядерного распада) до 10^{18} с (возраст Вселенной); по массе – от $9,1095 \cdot 10^{-31}$ кг (масса электрона) до 10^{41} кг (масса Галактики); по энергии – от значений, характеризующих испарение воды (~ 40 кДж/моль), до энергий ядерной связи ($\sim 10^8$ кДж/моль) и лучистой энергии ($\sim 10^{14}$ кДж), попадающей на Землю каждую минуту; по протяженности – от размеров электрона и атома (соответственно

$r_e = 2,8179380 \cdot 10^{-15}$ м и $r_{ат} \sim 10^{-10}$ м) до размеров Земли (средний радиус Земли $6,37 \cdot 10^6$ м) и Вселенной.

С геохимией связаны две группы важнейших проблем современности – проблемы сырьевых ресурсов и экологии. В настоящее время искусственно созданный человеком круговорот веществ стал мощным геохимическим фактором миграции химических элементов. Последствия химизации уже соизмеримы с природными процессами. Поэтому знания о закономерностях миграции химических элементов в природе и причинах перемещения вещества в геосферах Земли, т. е. того, что В. И. Вернадский определил как «историю атомов Земли и околоземного пространства», необходимы для прогнозирования техногенного воздействия на окружающую среду, понимания проблем в области здравоохранения, сельского хозяйства и химической технологии, поиска и разработки месторождений полезных ископаемых.

Геохимия является основой формирования знаний о Земле, способах деятельности и нормах поведения человека в природе. Именно предметное содержание геохимии привело к возникновению идеи В. И. Вернадского о ноосфере – той части биосферы, в которой доминирующей силой становится человек, разум которого должен контролировать мощь его воздействия на природу. Стремление научиться жить на Земле так, чтобы природа и общество могли развиваться совместно, призвано стать основным нравственным принципом нашего времени. Этот принцип трансформировался в новую модель развития цивилизации – концепцию устойчивого развития, ориентированную на поиск путей поддержания баланса между развитием мировой экономики, решением социальных проблем и сохранением окружающей среды. Геохимия показывает, что все природные ресурсы ограничены и конечны, а антропогенное воздействие может вызвать необратимые процессы в природе; это необходимо учитывать при использовании природных ресурсов.

Неорганическая геохимия – наука, изучающая химический состав неорганических, наиболее многочисленных систем Земли, их генезис, распределение и распространенность в них химических элементов, их состояния и взаимные сочетания, основные физико-химические закономерности и принципы, определяющие поведение химических элементов в природных процессах.

Неорганическая геохимия выделилась из минералогии, осознав ее с точки зрения процессов минералообразования как геохимических процессов эволюции вещества Земли.

Методология неорганической геохимии сформировалась в исследованиях по изучению химического состава атмосферы и минералов, новых химических элементов и их систематики, строения атома и ядерных превращений, природы химической связи и строению кристаллов, термодинамических и кинетических факторов процессов синтеза минералов, фазовых равновесий в моделируемых геохимических системах; созданию генетической минералогии и познанию химизма и генезиса минералов и горных пород; по разработке высокочувствительных, точных и селективных методов химического и изотопного анализа, изучению (рентгеноструктурным, спектроскопическими и другими методами) вещества Земли и состояния в нем атомов.

Официальное время рождения геохимии относят к 1908 г., когда вышла «Date of geochemistry» – работа американского геохимика Ф. У. Кларка (1847–1931), в которой приведены данные среднего химического состава земной коры. Этой работой обозначен первый этап в развитии геохимии, который можно назвать «аналитическим», когда происходило накопление эмпирического материала по распределению элементов в породах и минералах.

В 1909 г. В. И. Вернадский (1863–1945) впервые высказал мысль об изоморфных рядах атомов разных элементов, послужившую основой современных представлений о взаимозаместимости атомов в кристаллах твердых растворов. Им же разработаны представления о неминеральной и рассеянной форме нахождения химических элементов.

В. М. Гольдшmidt (1888–1947) ввел в методологический аппарат геохимии концепцию ионной миграции элементов, в результате анализа распределения химических элементов по фазам в геохимических процессах он сформулировал ряд кристаллохимических законов. В 1920-х гг. им создана теория изоморфизма, основанная на представлениях об ионных радиусах, значения которых являются основным фактором, определяющим способность веществ к изоморфным замещениям (правила изоморфизма).

Кристаллохимическое направление геохимии получило развитие в трудах А. Е. Ферсмана (1883–1945), который перенес свои обобщения из области энергетической геохимии в кристаллохимию, создав новое направление – «энергетическая» кристаллохимия. А. И. Ферсман – основатель геохимических методов поиска полезных ископаемых, блестящий популяризатор науки, создатель советской школы геохимиков, которую составили А. П. Виноградов, А. Ф. Капус-

тинский, В. И. Щербина, О. А. Алекин, А. П. Зпварицкий, Г. В. Войткевич, В. В. Добровольский, Г. В. Добровольский, А. И. Перельман, В. А. Алексеенко, А. А. Ярошевский и др.

В настоящее время исследования в неорганической геохимии переместились в область определения количественных физико-химических закономерностей движения атомов в различных геохимических процессах, установления корреляций между структурой и поведением минеральных веществ. При этом все более широко используется аппарат физической химии, физики и химии твердого тела, квантовой химии, современные методы экспериментальных исследований.

Существенный вклад в развитие геохимии внесли и вносят белорусские ученые (К. И. Лукашев, В. К. Лукашев, В. А. Кузнецов, В. Н. Щербина, А. С. Махнач, А. А. Махнач, Б. В. Богомоллов, Т. Н. Кулаковский, С. Н. Иванов, Н. К. Чертко и др.).

Первым белорусским геохимиком был Игнат Дамейко (1802–1885) – ученый с мировым именем, изучавший недра Чили, он был ректором и заведующим кафедрой химии и минералогии университета в Сантьяго.

Исследования по изучению полезных ископаемых и минеральных вод Беларуси начаты в 1930-х гг. на кафедре неорганической химии БГУ (Б. М. Беркенгейм, Э. В. Змачинский). Систематические геохимические исследования проводятся с 1953 г., когда в БГУ его ректором, доктором геолого-минералогических наук К. И. Лукашевым была основана кафедра геохимии и минералогии. В настоящее время геохимические исследования осуществляются и в других научных центрах республики: Институт геологических наук и Институт проблем использования природных ресурсов и экологии НАН Беларуси, БелНИИ земледения и агрохимии, лаборатория радиохимии БГУ. Исследования белорусских ученых направлены на расширение минерально-сырьевой базы, оценку геохимических условий и ликвидацию последствий катастрофы на ЧАЭС.

Раздел I

ПРОИСХОЖДЕНИЕ И РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 1

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ВО ВСЕЛЕННОЙ И ОБОЛОЧКАХ ЗЕМЛИ

1.1. Предметно-проблемное поле

- Сколько химических элементов и их видов существует?
- Как можно количественно охарактеризовать виды существования химических элементов?
- Что известно об элементном составе вещества Вселенной и Земли?
- Какие понятия и величины используются для описания распространности химических элементов?
- Как получают сведения о распространности химических элементов во Вселенной? Насколько надежны эти данные и для чего они нужны?
- Существуют ли закономерности в распространности химических элементов во Вселенной и в оболочках Земли?
- Существуют ли корреляции между распространностью химических элементов и строением их атомов? В чем заключаются эти корреляции?

1.2. Основные понятия

Атом (от греч. *atomos* – неделимый) – мельчайшая единица химического вещества, которая способна существовать как самостоятельно, так и в химически связанном виде с другими атомами того же или другого химического элемента. Может быть описан как электронейтральная система, состоящая из положительно заряженного ядра и расположенных вокруг него электронов. Характеризуется величиной заряда ядра, атомной массы, атомного радиуса и электронным строением, которые обуславливают другие свойства атома. Основная масса атома сосредоточена в его ядре, радиус которого составляет около 10^{-15} м. Сейчас известно, что ядра

содержат большое число различных элементарных частиц, которые взаимодействуют друг с другом и образуют в ядре сложные структуры. Для решения большинства задач достаточно рассматривать только две частицы – протон (p) и нейтрон (n), объединяемые названием «нуклоны». Протоны и нейтроны можно рассматривать как основные строительные блоки ядер, поскольку они определяют массу ядра и его заряд. Нейтроны имеют чуть большую массу, чем протоны, и не несут электрического заряда. Нейтроны, находящиеся вне ядра, нестабильны и спонтанно распадаются с периодом полураспада 10,6 мин, образуя протон и электрон.

Нуклид (от лат. *nucleus* – ядро) – разновидность атомов, характеризуемая массой m_a , атомным номером Z и энергетическим состоянием ядра, при условии, что среднее время жизни этого состояния достаточно велико для наблюдения. Общее обозначение нуклидов: ${}^A_Z\text{Э}$ (A – массовое число, Э – символ химического элемента) или название химического элемента с указанием массового числа A , равного сумме числа протонов и нейтронов в ядре (например, свинец-208). Нуклиды с одинаковым атомным номером, но разными массовыми числами (числом нейтронов) называются *изотопами* (например, свинец-208, свинец-207), а нуклиды с одинаковым массовым числом, но разными атомными номерами – *изобарами* (например, цирконий-96, молибден-96, рутений-96). Нуклиды с одинаковым числом нейтронов, но разным числом протонов называются *изотонами* (например, технеций-95, рутений-97). Только изотопы являются атомами одного элемента. Они имеют почти одинаковые химические свойства и различаются только по массе. Нуклиды также можно подразделить на *стабильные* и *радиоактивные*. У химических элементов с четными атомными номерами существует два и более стабильных нуклидов (у олова их максимальное число 10), у элементов с нечетными атомными номерами их не может быть более двух. У элементов Tc, Pm и всех элементов с порядковыми номерами более 83 (начиная с полония) стабильных нуклидов нет, все они радиоактивные (их называют *радиоэлементами*). В природе существует 356 нуклидов, из них 272 – стабильные. У стабильных нуклидов с атомными номерами до 25 отношение в ядрах числа нейтронов к числу протонов равно 1. У стабильных нуклидов с атомными номерами больше 25 это отношение равно 1,5–1,6 (рис. 1).

Относительная атомная масса нуклида (A_r) – физическая величина, которая равна отношению массы нуклида (m_a , кг) к $1/12$ массы атома нуклида углерода-12; $1/12 m_a$ углерода-12 называют *атомной единицей массы* и обозначают m_u ; $m_u = 1,6605402 \cdot 10^{-27}$ кг. Например, для изотопов кислорода-16, кислорода-17 и кислорода-18 значения A_r соответственно равны 15,9949, 16,9991 и 17,9992. Округленное значение A_r равно массо-

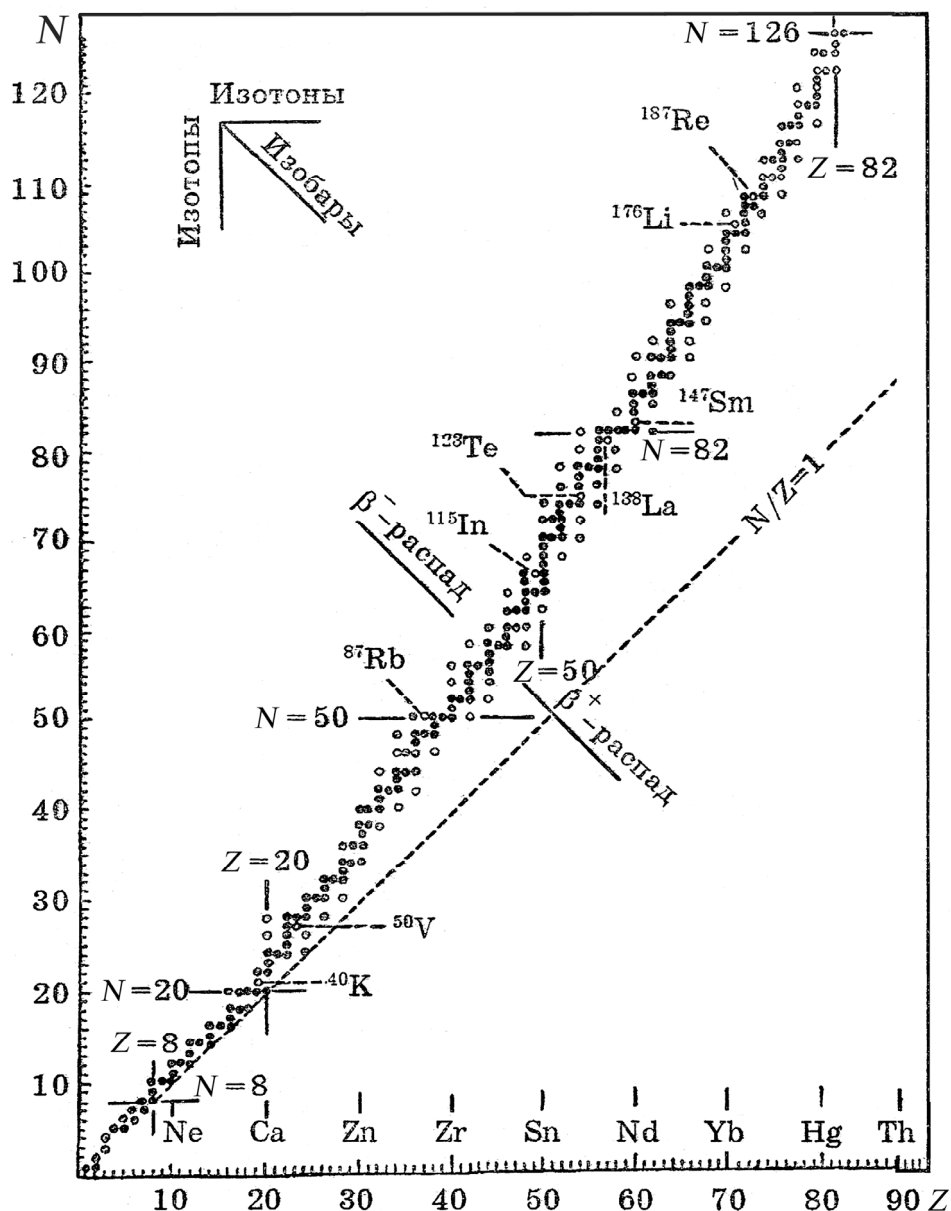


Рис. 1. Диаграмма, характеризующая распространенность изотопов и их устойчивость (черные кружки – стабильные изотопы, светлые – радиоактивные; специально обозначены ядра с магическим числом протонов и нейтронов)

вому числу данного нуклида. Для ряда нуклидов (как правило, это наблюдается для легких нуклидов, например $A_r(^{16}\text{O}) = 15,99491464$), значение A_r меньше их массовых чисел. Это объясняют дефектом массы, т. е. потерей массы системы нуклонов в результате выделившейся энергии при образовании ядра атома. Для других – больше (как правило, это наблюдается для тяжелых нуклидов, например $A_r(^{232}\text{Th}) = 232,03805$). В этом случае также существует дефект массы, который связан с образова-

нием связей между нуклонами внутри ядра, однако его величина оказывается меньше той погрешности, которую вносит округление масс протона и нейтрона до 1. В действительности массы протона ($1,6726231 \cdot 10^{-27}$ кг) и нейтрона ($1,6749286 \cdot 10^{-27}$ кг), выраженные в атомных единицах массы (соответственно 1,00728 и 1,00867), оказываются больше 1, к которой обычно приравнивают относительные массы протона и нейтрона. Например, для гелия-4 сумма масс протонов, нейтронов и электронов, выраженных в а. е. м., равна

$$m(\text{нуклонов гелия-4}) = 2m_p + 2m_n + 2m_e;$$

$$m(\text{нуклонов гелия-4}) = 2 \cdot 1,00728 + 2 \cdot 1,00867 + 2 \cdot 0,00055 = 4,033 \text{ а. е. м.}$$

Из-за дефекта массы $A_r(\text{гелия-4}) = 4,0026$, что на 0,0026 больше, чем округленное значение до 4. Для тяжелых элементов, содержащих большое число протонов и нейтронов, эта разница более весома.

Радионуклиды – нуклиды, ядра которых радиоактивны. Известны для всех элементов. В природе существует 84 радионуклида, получено искусственно около 1700.

Ряды распада (радиоактивные семейства) – группы генетически связанных радионуклидов, в которых каждый последующий возникает в результате α - или β -распада предыдущего. Каждый радиоактивный ряд имеет родоначальника – радионуклид с наибольшим для данного ряда периодом полураспада. Известны четыре радиоактивных семейства (табл. 1.1), в которых массовые числа у нуклидов выражаются величинами, кратными 4 (массовое число α -частицы).

В природе существуют все, кроме ряда нептуния, ряды (так называемые *естественные ряды*), поскольку их возраст соизмерим с возрастом Земли. Несмотря на значение периода полураспада, член каждого ряда обязательно присутствует в природе. Чем меньше период полураспада какого-либо промежуточного члена ряда, тем ниже его содержание в земной коре. По мере распада родоначальника ряда содержание промежуточных членов ряда в земной коре медленно снижается.

Таблица 1.1

Радиоактивные семейства

Ряд	Значение массовых чисел ряда	Период полураспада родоначальника ряда, лет	Конечный продукт распада ряда
Торий-232	$4n$	$1,41 \cdot 10^{10}$	Свинец-208
Нептуний-237	$4n + 1$	$2,14 \cdot 10^6$	Висмут-209
Уран-238	$4n + 2$	$4,47 \cdot 10^9$	Свинец-206
Уран-235	$4n + 3$	$7,04 \cdot 10^8$	Свинец-207

Между членами ряда устанавливается *вековое равновесие*. При вековом равновесии число атомов каких-либо двух нуклидов в ряду (N) и их периоды полураспада (T) связаны соотношением

$$N_1/T_1 = N_2/T_2.$$

Благодаря вековому равновесию в земной коре постоянно содержатся нуклиды неустойчивых элементов: Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Pa.

Химический элемент – понятие, используемое для обозначения определенного вида атомов с одинаковым зарядом ядра, находящихся в свободном или химически связанном состоянии с атомами того же или других видов. Эти состояния называют *формами существования химических элементов*. Определяющим признаком химического элемента является *атомный номер* (или заряд ядра атома). Мерой химического элемента, т. е. его наименьшей частью, является атом или атомная частица. Каждый химический элемент имеет название и символ, списком которых (химической формулой) обозначают состав химического вещества или химического соединения. Характеризуется *порядковым (атомным) номером* в периодической системе и *относительной атомной массой* химического элемента (A_r) – физической величиной, значение которой равно отношению средней массы, приходящейся на атом в природной смеси изотопов, к $1/12$ массы атома нуклида углерода-12. Например, известны два нуклида углерода – углерод-12 и углерод-13 – с относительными атомными массами: 12,0000 и 13,0034, мольные доли которых в их природной смеси соответственно равны 98,90 и 1,10 %. Относительная атомная масса углерода как химического элемента будет равна сумме произведений относительной атомной массы каждого нуклида на соответствующее значение его мольной доли в смеси изотопов данного элемента, т. е.

$$12,0000 \cdot 0,9890 + 13,0034 \cdot 0,011 = 12,011.$$

Это значение и приводится в периодической системе химических элементов. Разные точности в значениях относительных атомных масс у элементов связаны с тем, что распределение изотопов ряда элементов в природных объектах подвержено колебаниям. Чем больше колебаний в массовом содержании различных изотопов одного и того же элемента, тем меньше точность определения относительной атомной массы элемента. Для элементов, не имеющих стабильных изотопов (*радиоэлементы*), значения A_r приводятся в тех случаях, когда изотопы можно выделить из природных объек-

тов в количествах, достаточных для проведения анализа. Для радиоэлементов, имеющих короткоживущие изотопы и в исключительно малом количестве, в периодической таблице в квадратных скобках приводятся массовые числа наиболее долгоживущих изотопов. Химические элементы, у которых только один природный нуклид, называются *изотопночистыми*. Их 21 элемент (Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Au, Bi, Th). Остальные – *изотопносмешанные элементы* – представляют собой смесь двух или большего числа нуклидов.

Кларк химического элемента – относительная величина, выражающая отношение среднего содержания данного элемента к содержанию всех элементов в литосфере, Земле в целом, в атмосфере, живых организмах, любом космическом теле или его части. Числовое значение кларков может быть выражено в массовых (весовые кларки), мольных (атомные кларки) и объемных долях (объемные кларки). Элементы со значениями весового кларка меньше 0,01–0,001 % называются *редкими*, а если при этом они обладают слабой способностью концентрироваться – *редкими рассеянными*. Например, кларки урана и брома в литосфере близки (соответственно 0,00025 и 0,00021 %), но уран – редкий элемент (образует 104 минерала), а бром – редкий рассеянный элемент (известен один его собственный минерал). По закону Кларка – Вернадского (о всеобщем рассеянии химических элементов), в любом объеме природных систем находятся все известные на Земле химические элементы. Значения кларков химических элементов являются наряду с химическими свойствами элемента важным фактором, определяющим их поведение в природных системах. Термин «кларк» предложен в 1923 г. в честь американского геохимика Ф. У. Кларка. Международно признанным аналогом кларка является термин «*распространенность химического элемента*». Распространенность химических элементов в космосе нормирована на 10^6 «атомов» или ионов кремния. Точность определения распространенности некоторых элементов составляет 10–20 %.

Энергия связи ядер – полная энергия, необходимая для расщепления ядра на составляющие протоны и нейтроны. Характеризует прочность атомных ядер и позволяет рассчитать энергетический баланс любых ядерных превращений:

$$E_{\text{св}}(Z, A) = (Zm_p + Nm_n - m_{Z,A})c^2,$$

где Z – атомный номер, N – число нейтронов, m_p – масса протона, m_n – масса нейтрона, $m_{Z,A}$ – масса ядра, c – скорость света в вакууме.

Энергия связи, выраженная в атомных единицах массы, называется *дефектом массы ядра*. Дефект массы (Δ) равен разности между относительной атомной массой нуклида и его массовым числом:

$$\Delta = \frac{m_a}{(1/12)m_{12C}} - A.$$

Энергия связи, приходящаяся на один нуклон, называется *удельной энергией связи*. Удельная энергия связи в среднем равна 8 МэВ/нуклон. Максимальное значение удельной энергии связи, равное 8,8 МэВ/нуклон, характерно для элементов в области «*железного максимума*» (химические элементы с атомными номерами вблизи железа).

1.3. Основные формы нахождения вещества во Вселенной и методы его изучения

- Концентрированное вещество, образующее планеты, метеориты, кометы, звезды различных типов, газовые туманности. Плотность вещества в них от 10^6 (белые карлики) до 10^{-6} г/см³ (туманности).

Метеориты – твердое внеземное вещество, которое сохранилось при прохождении через земную атмосферу и достигло поверхности Земли в виде поддающегося извлечению объекта. Размер метеоритов меняется от микроскопических частиц до крупных объектов с массой в несколько тонн. Форма разнообразна. Каждый год поверхности Земли достигает 500 метеоритов с общей массой $3 \cdot 10^6$ – $3 \cdot 10^7$ т, однако находят только 5–6 метеоритов. Источниками метеоритов могут быть кометы или пояс астероидов, находящийся между Марсом и Юпитером. Они являются фрагментами распавшихся планет, поэтому дают информацию об их внутреннем составе. Считается, что метеориты представляют собой наиболее примитивное вещество Солнечной системы, так как с момента образования они не испытывали химического фракционирования или изменения. Химический анализ метеоритов – важный критерий для определения последовательности конденсации вещества из протопланетной туманности. На основе этих данных строят как модели рождения планет, так и генезиса Земли, поскольку состав метеоритов может рассматриваться в качестве эталонного, при сравнении с которым можно оценить направление и интенсивность процессов фракционирования элементов. Изучение метеоритов дает сведения о первичном веществе Солнечной системы, процессах нуклеосинтеза и фракционирования вещества.

- Рассеянное вещество, образующее межзвездный межгалактический газ, состоящий из свободных атомов, ионов, молекул, электронов. Его средняя плотность оценивается порядка 10^{-25} г/см³. Количество этого вещества в нашей галактике соизмеримо с веществом, сосредоточенным в звездах.

- Интенсивно мигрирующее вещество – элементарные частицы, атомные ядра и электрические частицы, составляющие космические

лучи (протоны – 90 %, α -частицы – 7 %, ядра более тяжелых элементов – 1 %, элементарные частицы с высокой энергией от 1 до 10^{12} ГэВ), исходящие из мирового пространства (первичное излучение), и продукты их взаимодействия с ядрами атомов веществ атмосферы (вторичное излучение).

- *Скрытая масса (масса темной материи)* – так называют невидимое вещество, проявляющее себя по взаимодействию с видимым веществом посредством сил гравитации.

Гипотеза о существовании скрытой массы (предложена в 1930-е гг.) была привлечена для интерпретации данных астрономических наблюдений, в частности скорости движения галактик. Также предполагается, что скрытая масса обеспечивает удержание газа межгалактического пространства. Неоднородность фонового излучения и распределения галактик в космосе может быть связана с тем, что обычное, непосредственно наблюдаемое вещество составляет всего около 5 % от той массы, которая, по мнению космологов, необходима для объяснения «устраивающей» их формы Вселенной. Масса темной материи достигает примерно 25 %, остальное, по мнению многих специалистов, – это вещество с отрицательным давлением, эквивалентное λ -члену эйнштейновского уравнения.

Среди методов изучения вещества во Вселенной выделяют:

- методы непосредственного химического анализа вещества Земли и космических объектов;
- дистанционные методы (инфракрасная, ультрафиолетовая, рентгеновская, гамма- и радиоспектроскопия).

1.4. Закономерности космической распространенности химических элементов и их изотопов

- Все формы вещества Вселенной генетически связаны и материально едины. Это проявляется в сходстве относительной распространенности главных химических элементов и вещества. Разнообразие звездного, планетного и земного миров определяется одним и тем же ограниченным числом химических элементов (табл. 1.2).

- Состав и природа вещества Солнечной системы определяются наличием химических элементов с атомными номерами от 1 (водород) до 92 (уран), за исключением искусственных элементов – 43 (технеций) и 61 (прометий).

- Распространенность химических элементов зависит от ряда свойств ядер атомов элементов, определяющими из которых являются атомный номер, массовое число и связанная с ними четность числа нуклонов и заполненность ими ядерных оболочек.

Таблица 1.2

**Сопоставление распространенности (масс. %) основных элементов
в метеоритах, в целом на Земле и в земной коре**

Элемент	Средний состав Земли (по Дж. Моргану и Э. Андерсу, 1980)	Земная кора (по Г. В. Войткевичу и О. А. Бессонову, 1986)	Усредненный состав метеоритов (по Г. В. Войткевичу, 1986)
O	30,12	46,50	33,00
Si	15,12	27,70	17,00
Al	1,41	8,13	1,10
Fe	32,07	5,00	28,60
Mg	13,90	2,09	13,80
Ca	1,54	3,63	1,39
Na	0,12	2,83	0,68
K	0,023	2,59	0,10
Ni	1,82	0,01	1,68
S	2,92	0,026	2,12

• Наиболее распространенными элементами в космосе являются водород и гелий (рис. 2). Породообразующими элементами на Земле (содержание 99,5 % от массы коры) являются O, Si, Al, Fe, Ca, K, Na, Mg, Ti.

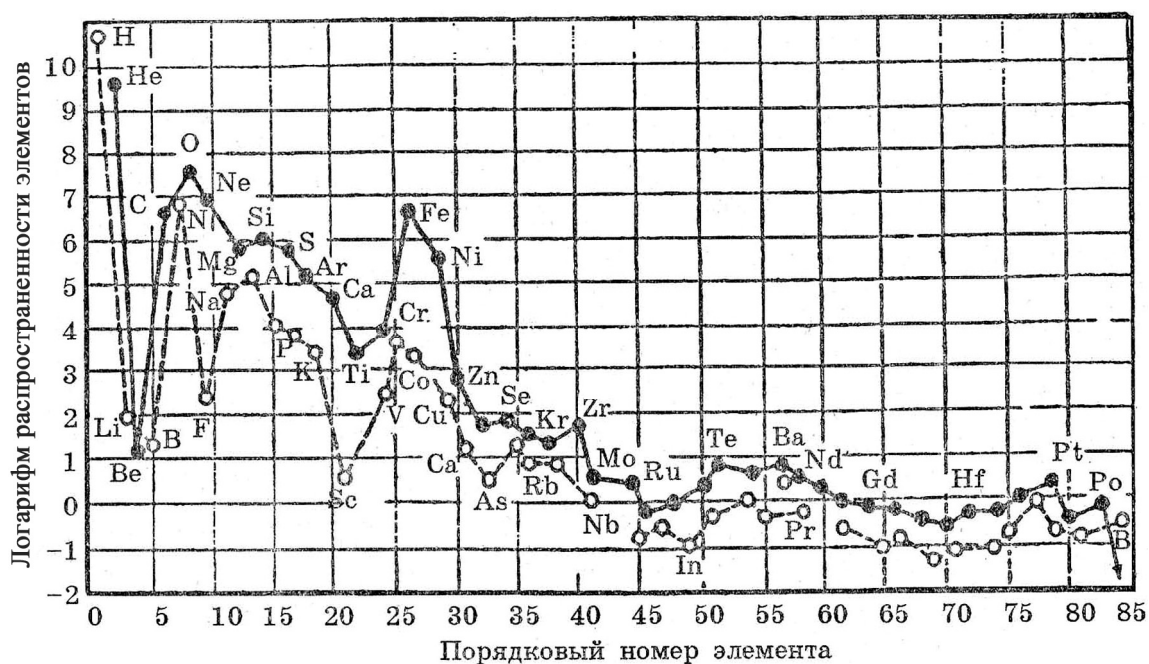


Рис. 2. Распространенность химических элементов в космосе:

пунктирные линии и светлые кружки — элементы с нечетными порядковыми номерами;
сплошные линии и черные кружки — элементы с четными порядковыми номерами

• Примыкающие к гелию элементы (Li, Be, B) имеют очень низкую относительную распространенность и представлены одним изотопом. Это, очевидно, связано с их легкой разрушаемостью в термоядерных реакциях на стадии формирования элементов в недрах звезд.

- Максимум на кривой распространенности элементов приходится на кислород и железо. Резко повышенную распространенность элементов «железного максимума» связывают с особой прочностью их ядер (максимальная величина удельной ядерной связи).

- Элементы с четными атомными номерами более распространены, чем соседние по периоду элементы с нечетными атомными номерами (*правило Оддо – Гаркинса*).

- Некоторое увеличение распространенности характерно для элементов, у нуклидов которых число нейтронов и протонов равно 2, 8, 20, 50, 82, 126 (*магические числа*), т. е. с заполненными ядерными оболочками.

- У элементов с четным значением атомного номера число изотопов увеличивается по мере роста атомного номера до олова (у него 10 изотопов), затем уменьшается.

- У элементов с нечетными атомными номерами число стабильных изотопов не больше двух. При этом преобладает изотоп с четным числом нейтронов.

- Элементы с четными атомными номерами имеют значительно больше изотопов, чем элементы с нечетными порядковыми номерами.

Требования к знаниям и умениям

Изучив эту тему, вы должны уметь:

- Указывать на мировоззренческое значение данных о распределении и распространенности, формах существования химических элементов в космосе и на Земле.

- Называть величины и единицы их измерения, в которых выражается распространенность химических элементов. Переводить одни единицы в другие.

- Перечислять и интерпретировать основные закономерности распространенности химических элементов в космосе в целом, на Земле (в целом и в каждой оболочке). Устанавливать корреляции между положением элемента в периодической системе, строением их атомов и распространенностью.

- Называть наиболее распространенные элементы в космосе и в оболочках Земли.

- Называть различия между искусственными и естественными, устойчивыми и радиоактивными, первичными и вторичными изотопами, изотопночистыми и изотопносмешанными элементами.

- Называть основные радиоактивные семейства.

- Рассчитывать по экспериментальным данным кларки химических элементов и другие величины, характеризующие их распространенность. Давать полученным значениям оценку.

Глава 2

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

2.1. Предметно-проблемное поле

- Как создаются космологические модели?
- Из каких источников получают данные и как строят гипотезы о возникновении Вселенной и химических элементов? Насколько надежны эти данные?
- Как возникли химические элементы?
- Как формировалось вещество Земли?

2.2. Основные понятия

Нуклеосинтез (от лат. *nucleus* – ядро и греч. *synthesis* – соединение) – процесс образования нуклидов в ядерных реакциях, происходящих на различных стадиях эволюции вещества Вселенной. Проблема нуклеосинтеза – это проблема происхождения химических элементов. Теория нуклеосинтеза описывает главные особенности наблюдаемой распространенности химических элементов в Солнечной системе.

2.3. Основания концепций образования Вселенной

Хронология основных идей и фактов, приведших к созданию современной концепции происхождения Вселенной и теории нуклеосинтеза, представлена в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Дата	Научные открытия, гипотезы, законы, теории
1612 г.	С помощью телескопа обнаружена туманность вблизи звезд
XVII в.	И. Кеплер и И. Ньютон предложили механику движения планет и звезд
1692 г.	И. Ньютон на основе созданной им теории всемирного тяготения предположил, что происхождение звезд связано с гравитационной неоднородностью вещества во Вселенной
XVIII в.	И. Кант и П. Лаплас предложили гипотезу, согласно которой образование планет произошло из туманности, вращающейся вокруг Солнца

Дата	Научные открытия, гипотезы, законы, теории
Начало XX в.	Гипотеза происхождения Земли из огненно-жидкого расплавленного состояния. А. С. Эддингтон выдвинул идею о «перекачке» звездной массы в энергию через термоядерные реакции синтеза гелия и водорода
1916 г.	А. Эйнштейн, применив общую теорию относительности (ОТО) ко Вселенной, обнаружил, что она неприменима к неменяющейся Вселенной. Этим был подвергнут сомнению основной принцип классической науки: все вещи меняются в этом мире, но мир в целом всегда одинаков
1922 г.	А. А. Фридман применил для описания Вселенной уравнение ОТО, не накладывая условия стационарности, и доказал, что могут существовать два решения этого уравнения: для расширяющейся либо сжимающейся Вселенной
1920-е гг.	В. Слайфер обнаружил смещение линий в спектре галактик в красную сторону (красное смещение). Величина красного смещения стала мерой времени, протекающего от начала расширения Вселенной
1927 г.	Ж. Леметр предложил идею о расширении Вселенной из сверхплотного состояния вещества
1929 г.	Э. Хаббл на основе эффекта Доплера подтвердил расширение видимой части Вселенной
1938 г.	Х. А. Бете выдвинул предположение о природе реакций, которые обеспечивают температуру на звездах. Открыл протон-протонный, углерод-азотный циклы реакций
1940-е гг.	О. Ю. Шмидт выдвинул идею об образовании Земли и других планет из холодных твердых допланетных тел – планетезималей
1946 г.	Г. А. Гамов сделал предположение о горячем первоначальном состоянии вещества Вселенной (гипотеза «горячей Вселенной»)
1965 г.	А. Пензиас и Р. Уилсон открыли реликтовое излучение, т. е. дошедшее до нас, остаточного излучения из «горячей Вселенной». Его температура (определенная по миллиметровой области радиоволн) составила 2,73 К. Этим была обоснована гипотеза «горячей Вселенной»
1970 г.	С помощью радиотелескопа открыт молекулярный водород в межзвездной среде, а несколько позже молекулы H_2O , NH_3 , CH_2OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и другие вплоть до 13-атомных.
1960–1980-е гг.	Создание теории образования звезд и теории инфляционной Вселенной

2.4. Возникновение Вселенной, Солнечной системы и Земли

Гипотетически события, приведшие к возникновению Вселенной, Солнечной системы и Земли, можно представить в следующей хронологической последовательности:

- 15–20 млрд лет назад Вещество находилось в состоянии сингулярности радиусом $\sim 10^{-12}$ м ($\sim 0,01$ диаметра атома водорода) и плотностью 10^{94} г/см³. Большой взрыв привел к расширению Вселенной под воздействием гравитационного отталкивания. При расширении уменьшается плотность вещества, а следовательно, понижается его температура.

- Через 10^{-36} с после Большого взрыва наступила так называемая инфляционная стадия расширения Вселенной. При температурах выше 10^{28} К вещество расширялось с ускорением, а энергия в нем оставалась постоянной. Родились элементарные частицы и античастицы. После этого расширение шло по инерции.

- В первую секунду после Большого взрыва Вселенная была непрозрачна для квантов света. Электромагнитное излучение создавало давление, а гравитационное поле препятствовало расширению Вселенной. Температура была так высока, что энергии фотонов хватало для рождения пар всех известных частиц и античастиц. При $T \approx 10^{13}$ К во Вселенной рождались и гибли (аннигилировали) пары частица – античастица. При $T \approx 5 \cdot 10^{12}$ К почти все протоны и нейтроны аннигилировали, превратившись в кванты излучения. Остались только те, для которых не хватило античастиц. По реликтовому фону на один сохранившийся барион (протон, нейтрон и т. п.) приходилось 10^9 фотонов – продуктов аннигиляции. Фотоны, потеряв энергию, уже не могли порождать частиц. Возникла «барионная асимметрия». Из этих «избыточных» барионов состоит Вселенная и сейчас. При $T \approx 10^{10}$ К с веществом перестали взаимодействовать нейтрино. При такой температуре тепловое движение нуклонов столь интенсивно, что ядерные силы не могут удерживать эти частицы вместе.

- Спустя несколько секунд началась эпоха первичного нуклеосинтеза, продолжавшаяся около 3 мин. В диапазоне температур 10^9 – 10^7 К начались термоядерные реакции, приведшие к образованию ядер водорода и гелия, а из них более тяжелых химических элементов.

- Спустя 700 тыс. лет в диапазоне температур от 10^6 до 10^4 К началась эпоха рекомбинации: стало возможно объединение электронов с протонами и ядрами гелия – начали образовываться атомы водорода и других элементов. Вселенная стала прозрачной.

- Через 1 млн лет в диапазоне температур от 10^4 до 10 К начались химические реакции и образовались химические вещества.
- 4,8 млрд лет назад образовалось межзвездное облако, давшее начало Солнечной системе.
- 4,7 млрд лет назад локальная вспышка Сверхновой звезды и сжатие протосолнечной туманности привело к образованию протосолнца.
- 4,69 млрд лет назад началась эволюция Солнца, образование пыли и планетезималей в допланетном облаке.
- 4,65–4,6 млрд лет назад образовались родоначальники метеоритных тел, планет, Луны и Земли.
- 4,6–4,0 млрд лет назад началась дифференциация вещества наружных частей планет.

2.5. Теория нуклеосинтеза

Любая теория нуклеосинтеза должна объяснять наблюдаемую распространенность элементов и ее зависимость от их атомного номера. Ее основой являются данные о распространенности химических элементов (см. рис. 2, табл. 2.2), знания о закономерностях протекания ядерных реакций, результаты наблюдений за образованием и эволюцией сверхновых звезд.

Теория нуклеосинтеза строится на гипотезе, согласно которой синтез элементов происходит в ядерных реакциях с водородом в качестве единственного исходного материала (табл. 2.3).

Таблица 2.2

Общие характеристики вещества Вселенной

Параметры	Численные значения
Масса	10^{61} г
Число нуклонов	10^{85}
Плотность вещества	$10^{-29} - 10^{-32}$ г/см ³
Радиус наблюдаемой части Вселенной (хаббловский радиус)	10^{23} км
Концентрация межгалактического газа	1 атом Н/дм ³
Температура межгалактического газа	107 К
Масса межгалактического газа	Сопоставима с суммарной массой всех галактик

Стадии нуклеосинтеза

Стадии (эпохи) нуклеосинтеза (ядерного горения)	Ядерные реакции	Условия нуклеосинтеза
<i>Водородный цикл</i> : горение водорода с образованием всего гелия нашей Вселенной	${}^1\text{H}(p, e^+ \nu) {}^2\text{D}$; ${}^2\text{D}(p, \gamma) {}^3\text{He}$; ${}^3\text{He}({}^3\text{He}, 2p) {}^4\text{He}$; ${}^3\text{He}(\alpha, \gamma) {}^7\text{Be}$; ${}^7\text{Be}(e^-, \nu) {}^7\text{Li}$	Реакция начинается при $9 \cdot 10^8$ К через 100 с от начала Большого взрыва. Образование ${}^4\text{He}$ заканчивается к концу 4-й минуты. Экзотермическая реакция. Температура горения водорода $5 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^7$ К. ${}^4\text{He}$ действует как катализатор
α -Процесс: горение ядер гелия-4 с образованием легких элементов до кремния-28, за исключением Li, Be, B	${}^4\text{He}({}^4\text{He}, \gamma) {}^{12}\text{C}$; ${}^{12}\text{C}({}^4\text{He}, \gamma) {}^{16}\text{O}$; ${}^{12}\text{C}({}^{12}\text{C}, {}^4\text{He}) {}^{20}\text{Ne}$; ${}^{16}\text{O}({}^{16}\text{O}, {}^4\text{He}) {}^{28}\text{Si}$; ${}^{12}\text{C}({}^{16}\text{O}, {}^4\text{He}) {}^{24}\text{Mg}$	Начинается при 10^8 К после выгорания водорода, когда происходит дальнейшее сжатие. Плотность вещества достигает 10^5 г/см ³ . Время протекания этого процесса 10^8 лет
Горение ядер углерода-12 и кислорода-16 с образованием ядер Ne, Na, Mg, Al, P, S, Si	${}^{12}\text{C}({}^{12}\text{C}, \gamma) {}^{24}\text{Mg}$; ${}^{12}\text{C}({}^{12}\text{C}, p) {}^{23}\text{Na}$; ${}^{12}\text{C}({}^{12}\text{C}, \alpha) {}^{20}\text{Ne}$; ${}^{16}\text{O}({}^{16}\text{O}, \gamma) {}^{32}\text{S}$; ${}^{16}\text{O}({}^{16}\text{O}, p) {}^{31}\text{P}$; ${}^{16}\text{O}({}^{16}\text{O}, \alpha) {}^{28}\text{Si}$	В конце горения гелия происходит гравитационное сжатие и подъем температуры до 10^9 К. Реакции между ядрами углерода и кислорода не идут из-за высокого кулоновского барьера
e -Процесс (равновесный процесс): горение ядер кремния с образованием элементов вблизи «железного максимума»	${}^{28}\text{Si}(\alpha, \gamma) {}^{32}\text{S}$; ${}^{32}\text{S}(\alpha, \gamma) {}^{36}\text{Ar}$; ${}^{52}\text{Cr}(\alpha, \gamma) {}^{56}\text{Fe}$	Начинается при температуре $3 \cdot 10^9$ К, при которой устанавливается статистическое равновесие между присутствующими ядрами и элементарными частицами
s -Процесс (медленный): скорость нейтронного захвата меньше, чем β -распада захваченных нейтронов; происходит синтез тяжелых элементов до висмута-209	${}^{98}\text{Mo}(n, \gamma) {}^{99}\text{Mo}$; ${}^{99}\text{Mo}(e^-, \nu) {}^{99}\text{Tc}$	Источник нейтронов: ${}^{22}\text{Ne}(\alpha, n) {}^{25}\text{Mg}$, а также ${}^{56}\text{Fe}(\gamma, 4n) 13 {}^4\text{He}$
r -Процесс: быстрый захват большого количества нейтронов, опережающий их β -распад; синтезируются элементы тяжелее висмута	${}^{182}\text{W}(3n, \gamma) {}^{185}\text{W}$; ${}^{185}\text{W}(e^-, \nu) {}^{185}\text{Re}$	Не ясен источник интенсивного нейтронного потока. Вероятно, протекает лишь в начальный момент вспышки Сверхновой звезды

Стадии (эпохи) нуклеосинтеза (ядерного горения)	Ядерные реакции	Условия нуклеосинтеза
<i>p-Процесс</i> : реакции протонного захвата; образуются редкие элементы, богатые протонами	Реакции типа: (p,γ) ; (γ,n) с уже существующими тяжелыми ядрами	Протекает при температурах около 10^9 К. Возможный источник протонов – реакция фотодезинтеграции ^{28}Si с выделением протонов, нейтронов и α -частиц
<i>x-Процесс</i> : реакции скалывания, в которых легкие частицы (протоны и др.) первичных космических лучей, сталкиваясь с тяжелыми ядрами, выбивают из них легкие осколки – ядра Li, Be, B		Общепризнанной теории их образования нет. Эти элементы могут быть уничтожены в результате реакций: $^6\text{Li}(p, ^3\text{He})^4\text{He}$; $^7\text{Li}(p, ^4\text{He})^4\text{He}$; $^9\text{Be}(p, \alpha)^6\text{Li}$

2.6. Этапы эволюции Солнечной системы

Полагают, что Солнце и планеты образовались из одной и той же вращающейся массы межзвездного газа – протосолнечной туманности в результате возникновения гравитационной неустойчивости.

1-й этап (охлаждение протосолнечной туманности). Размеры газопылевого облака (99 % газ, 1 % пыль) не превышали размеров современной Солнечной системы. Во время падения газа на центральное ядро (будущее Солнце) вещество сильно разогрелось, межзвездная пыль могла испариться. Образовалось вещество из газа. Через 1000 лет диск охладился и вновь образовались твердые пылевые частицы.

2-й этап (конденсация из газов твердых тел). Формирование химического состава планет было связано с последовательной конденсацией соединений элементов в порядке, обратном их летучести. Первыми конденсируются наиболее тугоплавкие соединения (это соединения кальция, магния, алюминия, титана). Затем силикаты магния и железа. В газовой фазе остаются сера, кислород, азот, водород и инертные газы. Твердые частицы образуют тонкий пылевой слой – субдиск. В зависимости от расстояния от Солнца этот субдиск приобрел химическую неоднородность вследствие разной скорости остывания.

3-й этап (аккумуляция). По мере слипания частиц пылевой диск становится неустойчивым и распадается на множество отдельных мелких сгустков, образуются допланетные тела размером до 1 км и числом – миллионы. Вероятно, что аккумуляция началась тогда, когда конденсация еще не завершилась.

2.7. Формирование вещества Земли

Общепризнанно, что Земля, как и другие планеты, образовалась из того же вещества, что и Солнце. Возраст метеоритов и Земли по данным ядерной геохронологии составляет 4,5–4,6 млрд лет. Исходный материал для построения планет представлял собой газ из ионизированных атомов, при охлаждении которого возникли молекулы, жидкие капли, твердые частицы различного химического состава. В зависимости от их массы и расстояния от Солнца произошла первичная дифференциация вещества в Солнечной системе. Ближайшие к Солнцу планеты получили повышенную долю тугоплавкой фракции. Земля возникла преимущественно из тугоплавкой фракции в результате процессов аккумуляции вещества из протопланетного облака. Существуют различные модели этой аккумуляции.

- Модель гомогенной аккумуляции (О. Юл. Шмидт). Первоначальное тело Земли было гомогенным. При слипании движущихся частиц в облаке произошло превращение кинетической энергии частиц в тепло, что и привело к разогреву планеты. Последующая бомбардировка ее метеоритами и радиоактивное тепло привели к еще большему разогреву и переплавлению первоначального вещества, его дифференциации на зоны с различной температурой кристаллизации. При первоначальной аккумуляции формирующимися земными породами были захвачены газообразные вещества (H_2O , CO_2 , H_2), которые позже выделились при разрушении исходных пород и удерживались у поверхности Земли силами гравитации. Кислорода (O_2) было мало, он вырабатывался в результате фотохимической диссоциации H_2O и фотосинтезирующей деятельности сине-зеленых водорослей.

- Модель гетерогенной аккумуляции (В. Латимер, А. П. Виноградов, С. Кларк). Образование оболочек Земли произошло на стадии аккумуляции вещества Земли: сначала возникло ядро (температура плавления железо-никелевого сплава – 1790–1620 К), затем на него осели более поздние конденсаты в виде силикатов (например, температура плавления Mg_2SiO_4 составляет 1620–1420 К), образовав мантию планеты.

- Модель частично гетерогенной аккумуляции. Отсутствие резких границ между современными оболочками, которые возникли при последующей дифференциации.

3,8 млрд лет назад на Земле произошло зарождение микроорганизмов. 450 млн лет назад появились первые растения, 400 млн лет назад – рыбы. 300–200 млн лет назад сформировались нынешние материки. 150 млн лет назад появились млекопитающие. 1,6 млн лет назад начался антропогенез.

Предпосылки появления жизни на Земле возникли в конце остывания газовой туманности. На последнем этапе остывания в результате радиохимических и каталитических реакций образовались многочисленные органические соединения, обусловившие возможность появления генетического кода и саморазвивающихся молекулярных систем. Расслоение Земли продолжается до сих пор при активном участии живых организмов и деятельности человека.

Требования к знаниям и умениям

Изучив эту тему, вы должны уметь:

- Приводить основные характеристики Вселенной.
- Обсуждать основные положения теории нуклеосинтеза.
- Характеризовать основные стадии нуклеосинтеза и указывать их условия, описывать стадии нуклеосинтеза с помощью уравнений ядерных реакций.
- Называть основные этапы формирования и эволюции вещества Солнечной системы и Земли.
- Объяснять, в чем заключается генетическое единство вещества Солнечной системы. Называть и приводить примеры типов радиоактивных превращений.
- Называть основные способы осуществления синтеза искусственных химических элементов. Обсуждать перспективы получения новых элементов. Записывать уравнения ядерных реакций.
- Рассматривать проблемы, связанные с верхней границей периодической системы химических элементов, и возможности синтеза трансфермиевых элементов, достижения «островков стабильности».

Глава 3

ГЕОХРОНОЛОГИЯ

3.1. Предметно-проблемное поле

- Каков возраст космических и геологических объектов? Как его определяют?
- На каких принципах основаны методы определения возраста геологических объектов? Какова их точность?
- Как применить эти методы для изучения возраста минералов и горных пород?

3.2. Основания методов геохронологии

Методы определения возраста геологических процессов основаны на явлениях радиоактивного распада и их закономерностях:

- законе радиоактивного распада –

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N_t,$$

где λ – постоянная радиоактивного распада, N_t – число атомов в момент времени t ;

- законе Содди – число родившихся в единицу времени дочерних ядер равно числу распавшихся материнских ядер.

Геологическое время измеряется по содержанию радиоактивных элементов и устойчивых продуктов их распада в минералах земной коры, метеоритах.

Алгоритм вычисления геологического времени следующий: если при распаде некоторого радиоактивного материнского ядра M (с постоянной распада λ) образуется дочернее ядро D , то скорость распада материнского ядра можно представить как

$$\frac{dN_M}{dt} = -\lambda N_{M_t},$$

где N_{M_t} – число материнских ядер в момент времени t .

Число радиоактивных материнских ядер в данный момент времени можно определить по их числу в некоторый начальный момент N_{M_0} из соотношения

$$N_{M_t} = N_{M_0} e^{-\lambda t}.$$

Если предположить, что распад материнских ядер приводит к образованию стабильных дочерних ядер и что число дочерних ядер в начальный момент было равно нулю, то их число в некоторый момент t можно определить по уравнению

$$N_D = N_{M_0} - N_{M_t}$$

при условии, что все дочерние ядра не привносятся и не удаляются из системы, а изменение числа материнских ядер происходит только за счет радиоактивного распада.

Учитывая зависимость между N_{M_0} и N_{M_t} , можно записать:

$$N_D = N_{M_t} (e^{\lambda t} - 1).$$

Следовательно, время с момента распада элемента можно определить как

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{N_D}{N_{M_t}} + 1 \right).$$

При использовании представленных уравнений на практике следует помнить, что аналитические данные, как правило, приводятся в единицах концентрации, в уравнениях расчета возраста используются значения числа частиц.

3.3. Методы геохронологии

Следует помнить, что каждый из используемых методов имеет свои преимущества и недостатки. Для надежности определения возраста породы целесообразно производить измерения двумя или более независимыми методами (табл. 3.1). Сопасающиеся между собой возрастны́е значения называются *конкордатными*. Несопасающиеся (*дисконкордатные*) величины возрастов в ряде случаев могут служить источником информации о геологической истории в дополнение к возрастным данным. Причина дисконкордатности обычно заключается в частичной потере продуктов распада. На точность и правильность возрастных определений влияют погрешности в определении величины константы распада, аналитические ошибки и измененность образца под влиянием процессов, протекающих с момента его образования.

Таблица 3.1

Характеристика основных методов геохронологии

Метод	Основное уравнение	Особенность метода
Гелиевый	$^{238}\text{U} = ^{206}\text{Pb} + 8^4\text{He};$ $^{235}\text{U} = ^{207}\text{Pb} + 7^4\text{He};$ $^{232}\text{Th} = ^{208}\text{Pb} + 6^4\text{He}$	Значительное занижение возраста связано с потерями радиогенного гелия
Свинцовый	$^{238}\text{U} = ^{206}\text{Pb} + 8^4\text{He};$ $^{235}\text{U} = ^{207}\text{Pb} + 7^4\text{He};$ $\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} = \frac{^{235}\text{U}(e^{\lambda_2 t} - 1)}{^{238}\text{U}(e^{\lambda_1 t} - 1)},$ в минералах отношение $\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} = 137,8$	Наиболее информативный метод. Ограничения связаны с отсутствием во многих породах уран- и торийсодержащих минералов, со сложностью интерпретации распространённости свинцовых изотопов, недостаточной точностью из-за потери свинца
Калий-аргоновый	$^{40}\text{K} + e^- = ^{40}\text{Ar};$ $^{40}\text{K} = ^{40}\text{Ca} + \beta;$ $\frac{^{40}\text{Ar}}{^{40}\text{K}} = \frac{\lambda_e}{\lambda_e + \lambda_\beta} [e^{(\lambda_e + \lambda_\beta)t} - 1]$	Используется для датировки калийсодержащих минералов. Сложность с сохранением аргона

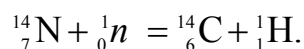
Метод	Основное уравнение	Особенность метода
Рубидий-стронциевый	$^{87}\text{Rb} = ^{87}\text{Sr} + \beta;$ $\frac{^{87}\text{Sr}}{^{87}\text{Rb}} = e^{\lambda t} - 1;$ $\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_o = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_p + \frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}}(e^{\lambda t} - 1)$	Используется для определения возраста древних пород методом изохрон. Лучше подходит для датировки кислых и средних пород
Самарий-неодимовый	$^{147}\text{Sm} = ^{143}\text{Nd} + \alpha$	Преимущество метода в том, что родоначальный и радиогенный изотопы близки по своим геохимическим свойствам. Подходит для датировки основных и ультраосновных пород

Основные условия получения достоверной информации о возрасте геохимических процессов с использованием методов геохронологии предполагают: постоянство скорости радиоактивного распада; сохранность радиоактивных элементов и продуктов их распада в течение всего времени существования объекта; отсутствие первичных веществ, соответствующих продуктам распада; точность аналитического определения содержания радиоактивных элементов и продуктов их распада; точность измерения постоянных радиоактивного распада.

3.4. Примеры расчетов возраста природных объектов

Пример 3.1. Найдены остатки дерева, на 1 г углерода клетчатки которого регистрируется 350 импульсов распада в течение 40 мин. Необходимо определить возраст остатков.

Решение. В верхних слоях атмосферы под действием космических лучей происходит ядерная реакция:



Образующийся углерод-14 радиоактивен и наряду с углеродом-12 в составе углекислого газа усваивается растениями в процессе фотосинтеза (по химическим свойствам они одинаковы). Отношение $N(^{14}\text{C})/N(^{12}\text{C}) = 10^{-16}$ в атмосфере, а значит, и в живых организмах остается постоянным. Удельная активность углерода-14 составляет 15,3 распадов в минуту на 1 г углерода живого организма.

После отмирания организма процессы фотосинтеза в нем прекращаются и прекращается поглощение углерода из атмосферы. Количество углерода-12 остается в умершем организме то же, что и при жизни, однако количество радиоактивного углерода-14 по мере его распада умень-

шается со временем. Это приводит к изменению отношения $N(^{14}\text{C})/N(^{12}\text{C})$ по сравнению с живыми организмами.

В соответствии с основным законом радиоактивного распада

$$N(^{14}\text{C})_0 = N(^{14}\text{C})_t e^{\lambda t},$$

где $N(^{14}\text{C})_0$ – число ядер углерода в живом организме, $N(^{14}\text{C})_t$ – число сохранившихся ядер в умершем спустя время t . Время t находим как

$$t = \frac{2,303}{\lambda} \lg \frac{N(^{14}\text{C})_0}{N(^{14}\text{C})_t},$$

где λ – постоянная распада для углерода-14, которая связана с периодом полураспада соотношением

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T} = \frac{0,69}{5730} = 1,20 \cdot 10^{-4}.$$

В нашем случае $N(^{14}\text{C})_t$ прямо пропорционально 8,75 распадам в минуту на 1 г углерода клетчатки, поэтому

$$t = \frac{2,303}{1,24 \cdot 10^{-4}} \lg \frac{15,3}{8,75} = 4657 \text{ лет}.$$

Отметим, что в качестве объектов для радиоуглеродного датирования можно использовать любые углеродсодержащие образования не старше 7–8 периодов полураспада, т. е. 40 тыс. лет.

Пример 3.2. Минералы изверженной породы характеризуются изотопными соотношениями, приведенными в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Минерал	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Биотит	5,93	294,0
Мусковит	2,14	69,7
Микролин	2,76	106,0

Определить возраст породы и отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в момент ее кристаллизации.

Решение. Если бы мы начали вычислять возраст каждого минерала, то обнаружили бы, что численные значения различаются на 700 млн лет. Возможной причиной несогласованности является то, что каждый из минералов мог «захватить» стронций из окружающей среды, присутствие какого-то количества которого и вносит погрешности в измерения. Для нивелирования погрешности используют метод изохрон, который заключается в следующем.

1. Стронций встречается в природе в виде четырех изотопов: стронций-84 (0,56 %), стронций-86 (9,86 %), стронций-87 (7,02 %), стронций-88 (82,56 %), из которых нерадиогенным является только стронций-86.

2. Допускают, что при образовании всех трех минералов они захватили стронций с одним и тем же изотопным составом, поэтому отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ во всех трех новорожденных минералах должно было быть одним и тем же. Заранее знать, каким оно было, нет необходимости.

3. Общая концентрация стронция-87 ($^{87}\text{Sr}_o$) во всех трех минералах определяется суммой концентраций первичного стронция ($^{87}\text{Sr}_p$), захваченного при формировании минерала из окружающей среды, и радиогенного стронция ($^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}$), образовавшегося из радиоактивного рубидия-87, присутствующего в каждом минерале в виде изоморфной примеси:

$$^{87}\text{Sr}_o = ^{87}\text{Sr}_p + ^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}.$$

4. Концентрацию радиогенного стронция можно определить из соотношения

$$\text{Sr}_{\text{рад}} = ^{87}\text{Rb}(e^{\lambda t} - 1)$$

или

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_o = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_p + \frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}}(e^{\lambda t} - 1).$$

Это уравнение прямой линии в координатах $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, на которой лежат экспериментальные точки анализа минералов. Тангенс угла наклона этой линии позволит вычислить время образования минерала (породы):

$$t = \frac{\ln(\text{tg } \alpha + 1)}{\lambda}.$$

Отрезок, отсекаемый на оси $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, дает значение этого отношения в момент формирования минералов – 0,8.

Требования к знаниям и умениям

Изучив эту тему, вы должны уметь:

- Перечислять и сопоставлять основные методы геохронологии, объяснять принципы, лежащие в их основе.
- Вычислять с использованием методов геохронологии возраст минералов и горных пород, геохимических процессов и Земли.
- Обсуждать основные условия получения достоверной информации о возрасте геохимических процессов.

Раздел II

СОСТОЯНИЯ И ГЕНЕЗИС ВЕЩЕСТВА ЗЕМЛИ

Глава 4

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

4.1. Предметно-проблемное поле

- В каких формах существуют химические элементы в веществе Земли, какие соединения они образуют?
- Как в геохимии классифицируют химические элементы? Что позволяют выявить эти классификации? Как используют геохимические классификации для прогнозирования поведения химических элементов в природной среде?

4.2. Основные понятия

Горная порода – форма нахождения химических элементов: природные агрегаты минералов или доминеральные образования более или менее постоянного состава, образующие самостоятельные геологические тела, слагающие земную кору. Представляет собой механическое сочетание разных по составу минералов, в том числе и жидких.

Минерал – форма нахождения химических элементов: природное химическое соединение кристаллической структуры, образовавшееся в ходе геологических процессов на Земле или других космических телах. В настоящее время установлено существование около 4000 минералов при ежегодном открытии около 80 новых минералов.

Редкие элементы – малораспространенные в природе (с кларком ниже 0,01 масс. %) химические элементы. На основе особенностей геохимического и технологического выделения редкие элементы делятся на группы: легкие (Li, Cs), редкоземельные (Sr, Y, La), тугоплавкие (Mo, W), платиновые металлы, радиоактивные элементы, благородные газы.

Рассеянные элементы – это редкие элементы, которые не способны к концентрированию в земной коре (Rb, Sc, Ge, In, Cd, I, Br и др.).

Форма нахождения химического элемента определяется как состояние устойчивого химического равновесия данного элемента с другими химическими элементами в природных системах. Основные формы нахождения химических элементов в земной коре:

- по В. И. Вернадскому: горные породы и минералы, биогенная форма (живое вещество), магматические расплавы, состояние рассеяния;
- по Б. А. Гаврусевичу (дополнительно): изоморфные примеси, водные растворы, газовые смеси;
- по В. А. Алексеенко (дополнительно): коллоидная форма с жидкой дисперсионной средой, техногенные соединения, не имеющие природных аналогов.

Форма существования химического элемента определяется состоянием атомов данного элемента в химическом соединении, которое образует этот элемент (рис. 3).

Li Be силикат												B C бораты карбонаты		N* O* нитраты оксиды		F	He*
Na Mg хлориды, сульфаты карбонаты, сульфаты		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Cl	Ne*
K Ca хлориды, сульфаты карбонаты, сульфаты		Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru*	Rh*	Pd*	Ag*	Cd	In	Sn	Sb	Te	Br	Ar*
Rb Sr хлориды, сульфаты карбонаты, сульфаты		La	Hf	Ta	W	Re	Os*	Ir*	Pt*	Au*	Hg	Tl	Pb	Bi		I	Kr*
Cs Ba силикат карбонаты, сульфаты																	Xe*

* Встречаются в свободном состоянии

Рис. 3. Формы существования химических элементов в природных системах (Н. С. Ахметов)

4.3. Геохимические классификации химических элементов

Геохимические классификации химических элементов основаны на физико-химических свойствах элементов, которые имеют решающее значение при формировании различных геохимических систем, а также на особенностях миграции химических элементов и их положения в периодической системе.

Наиболее широко используются классификации В. М. Гольдшмидта и В. И. Вернадского.

Классификация Гольдшмидта (рис. 4) основана на близости химических свойств элементов, определяемых строением их атомов (заряд ядра и распределение электронов): элементы со сходными электронными конфигурациями концентрируются совместно в определенных природных системах, а также физико-химических условий геохимических систем (табл. 4.1).

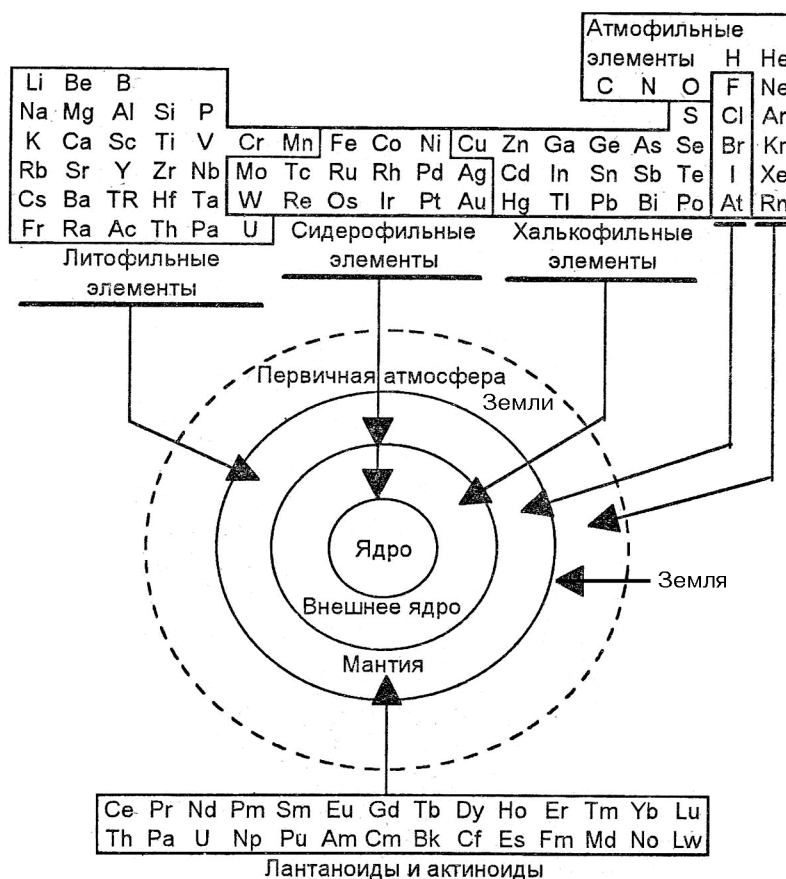


Рис. 4. Геохимическая классификация химических элементов по В. М. Гольдшмидту: стрелками указаны области преимущественного концентрирования групп элементов в оболочках Земли

В классификации Вернадского особое значение придается радиоактивности, обратимости или необратимости миграции (цикличности) химических элементов, а также их способности образовывать минералы. Выделяют следующие группы элементов:

- благородные газы;
- благородные металлы;

- циклические элементы (H, B, C, O, N, F, Na, Mg, Al и др.);
- рассеянные элементы (Li, Sc, Ga, Br, Rb и др.);
- редкоземельные элементы (РЗЭ – Y, La и лантаноиды);
- сильно радиоактивные элементы (Po, Ra и др.).

Таблица 4.1

**Группы химических элементов
(по В. М. Гольдшмидту)**

Название группы элементов	Элементы группы	Место локализации в оболочках Земли	Свойства
Атмофильные (от греч. <i>atmos</i> – воздух)	H, N, благородные газы	Атмосфера	Находятся в виде газов в атмосфере
Литофильные (от греч. <i>lithos</i> – камень) элементы, сконцентрированные в оксидных и силикатных фазах. Характерны для горных пород земной коры	Щелочные и щелочноземельные металлы, галогены, Al, Si, Ti, Zr, Th, P, U, Mg и др.	Литосфера и мантия	Легко мигрируют в природных системах. Образуют устойчивые соединения с кислородом в виде оксидов, гидроксидов, солей кислородсодержащих кислот
Халькофильные (от греч. <i>chalkos</i> – медь) элементы, встречающиеся в рудных жилах	S, Cu, Zn, Ge, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Bi и др.	Мантия Земли	Образуют соединения с серой и ее аналогами
Сидерофильные (от греч. <i>sideros</i> – железо) элементы	Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, Os, Pt	Ядро Земли	Накапливаются в сплавах с железом. Простые вещества тугоплавки. Имеют минимальный атомный объем

По среднему содержанию в земной коре химические элементы подразделяют на:

- основные (кларк больше 1 масс. %), широко распространены в породах, иногда образуют месторождения;
- редкие (кларк от 0,01 до 0,0001 масс. %), встречаются в породах в микроколичествах, образуют собственные минералы и месторождения, в руде содержится до 5 масс. %;
- рассеянные, встречаются в микроколичествах, не образуют самостоятельных минералов и месторождений.

По биологической роли химические элементы классифицируют на:

- макроэлементы – элементы, которые составляют основу всех живых организмов (С, Н, О, N, Р, К, Са и др.);
- микроэлементы – элементы, содержание которых мало, но в живых организмах они выполняют важные физиологические функции (В, F, Mg, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Br, Mo, I и др.);
- ультрамикроэлементы – элементы, физиологическая роль которых пока не выяснена (очень низкий кларк).

По способности к минералообразованию химические элементы классифицируют по числу минеральных видов (табл. 4.2.).

Таблица 4.2

Характеристика элементов		Число образуемых минералов	Перечень элементов (число минералов с этим элементом)
Минералообразующие	Основные	Более 1000	О (2909), Н (1921)
	Главные	300–1000	Si(906), Fe(883), Ca(868), S(761), Al(714), Na(560), Mg(555), Cu(437), Mn(416), P(398), As(387), Pb(371)
	Ведущие	100–300	K(288), C(272), F(221), Cl(220), U(199), Ti(196), Sb(195), Zn(193), B(179), PЗЭ(160), Bi(148), Ni(148), Ba(142), V(133), Ag(126), Te(117), Nb(104)
	Редкие	30–100	Se(82), Sn(78), Sr(74), Be(71), N(70), Cr(69), Ta(69), Hg(68), Zr(65), Li(65), Co(56), Pd(47), Pt(37), Th(34), Tl(34), Mo(33)
	Очень редкие	Менее 30	W(28), Au(28), Ir(17), I(16), Ge(16), Rh(13), Ru(12), Br(12), Cs(10), Cd(10), Os(9), Sc(8), In(7), Ga(2), Hf(2), Re(2)
	Рассеянные	Не образуют	Rb, Ra, Ac, Pa, Np, Pu
Несвязанные		Не могут образовывать	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Требования к знаниям и умениям

Изучив эту тему, вы должны уметь:

- Называть основные геохимические классификации химических элементов, пояснять и сравнивать их.
- Используя геохимические классификации химических элементов, интерпретировать данные по распределению химических элементов в различных геохимических системах.

Глава 5

СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

5.1. Предметно-проблемное поле

- Какие подходы используют при изучении и описании минералов и горных пород?
- В чем особенность кристаллического состояния вещества Земли?
- В чем проявляются индивидуальность и своеобразие отдельных минералов?
- По каким признакам можно диагностировать минералы?

5.2. Основные понятия

Система – совокупность взаимосвязанных элементов (частей), выделенных из окружающей среды, и при определенном рассмотрении выступающая по отношению к этой среде как единое, как целостный объект. Основными системными принципами являются: *принцип структурности* (возможность описания системы через установление ее структуры, т. е. сети связей и отношений между ее элементами); *принцип целостности* (рассмотрение системы не как совокупности отдельных элементов, а как единого целого, поведение которого обусловлено не простым суммированием свойств составляющих ее элементов, а свойствами ее структуры); *принцип взаимозависимости системы и среды* (система формирует и проявляет свои свойства, выступает как целое в процессе взаимодействия со средой). В силу принципиальной сложности системы формирование адекватного знания о ней предполагает многоаспектное ее изучение и построение ряда описаний, каждое из которых охватывает лишь определенные стороны данной системы. *Минерал*, как и любое вещество в *кристаллическом состоянии*, представляет собой систему множества структурных элементов (атомов, атомных частиц и их группировок), образующих единое целое благодаря сложной сети взаимодействий между ними. Поэтому минерал как химический индивид может быть охарактеризован набором специфических свойств – *функций состояния системы* (например, внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гиббса). *Состояние системы* относительно объектов окружающей среды задается совокупностью *параметров* – количественных величин, числовые значения которых определяются путем прямого измерения или путем расчета по известным соотношениям (давление, температура, объем, состав, ко-

личество вещества и т. д.). Связь между значениями параметров, характеризующих состояние системы, а также между ними и значениями параметров, характеризующих внешние условия, устанавливается с помощью *уравнения состояния системы*. При постоянстве внешних условий система приходит в *равновесное состояние*, которое характеризуется неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием потоков вещества и теплоты. Оно носит динамический характер, и изменение внешних условий стимулирует эволюцию системы к новому, но также единственному для данных условий равновесному состоянию. В свою очередь, *горная порода* – это механическая система более или менее постоянного состава из совокупности минералов и/или доминеральных образований, взаимодействие между которыми обуславливает агрегирование их в самостоятельные геологические тела, которые могут рассматриваться как система.

Кристаллическое состояние вещества – термодинамически равновесное состояние твердых тел, строение которых характеризуется трехмерным упорядоченным (периодическим) и симметричным размещением в пространстве составляющих их атомных частиц или атомных группировок и в силу этого обладающих естественной формой многогранников, анизотропией, однородностью, способностью самоограняться:

- *анизотропия* – особенность кристаллического тела, проявляющаяся в идентичности его свойств (твердость, теплопроводность, электропроводность и др.) по параллельным направлениям и неидентичности по непараллельным направлениям;
- *однородность* – особенность кристаллического тела быть одинаковым во всем объеме (абсолютно однородными реальными кристаллы не бывают из-за дефектности их структуры);
- *способность самоограняться* – свойство кристаллов приобретать многогранную форму при определенных условиях роста или травления.

5.3. Подходы к изучению и описанию горных пород и минералов

- *Феноменологический* (от греч. *phainomenon* – являющееся) *подход* предполагает описание состояния объекта через указание его макроскопических свойств, характеристик, наблюдаемых величин, имеющих качественное и количественное выражение: внешний облик (форма), параметры и функции состояния объекта как целостной системы. Используется в химической термодинамике, минералогии и других науках, в ко-

торых применяются экспериментальные методы исследований. Например, при феноменологическом описании кристаллических веществ обращают внимание на внешнюю форму кристаллических тел, их способность самоограняться, однородность и анизотропию свойств, указывают температуры плавления и разложения, энтальпию и энергию Гиббса образования, удельную теплоемкость и другие физические и химические свойства.

- *Структурный* (от лат. *structura* – устройство) *подход* основан на рассмотрении исследуемого объекта как системы с точки зрения изучения его строения и структуры. Предполагается, что свойства объекта-системы обусловлены как составляющими его элементами, так и взаимодействиями этих элементов между собой. С помощью этого подхода раскрывается причина свойств объектов и их изменений. Отличительной чертой этого подхода является использование *моделей*. При структурном подходе кристаллы характеризуются трехмерным симметричным периодическим размещением в пространстве составляющих их атомных частиц или атомных группировок. Для изображения этой особенности внутреннего пространства кристаллов используются различные модели кристаллических решеток, плотнейших упаковок и др.

Феноменологический и структурный подходы взаимосвязаны и дополняют друг друга.

- *Классификационный подход* использует представления как феноменологического, так и структурного подходов, с помощью которых множество объектов разбивается на классы в соответствии с определенным признаком. Все объекты, принадлежащие одному классу, имеют общий набор определенных характеристик, относящихся к данному признаку классификации. Это позволяет свести задачу описания большого числа реальных систем к описанию конечного небольшого числа классов. Применяется для обобщения и систематизации информации о свойствах изучаемых объектов, позволяет устанавливать закономерности, формулировать законы, описывающие характерные особенности одних классов и взаимные отношения разных классов объектов.

5.4. Диагностические свойства минералов

- *Плотность* минералов определяется компактностью структуры минерала и увеличивается с ее ростом. Значения плотности минералов колеблются от 0,8–0,9 г/см³ (кристаллы природных углеводородов) до 23 г/см³ (металлические сплавы).

- *Механические свойства* минералов обнаруживаются при механическом воздействии на них.

Гибкость – способность изгибаться, восстанавливая первоначальное положение при снятии напряжения. Гибкостью обладают минералы, имеющие анизодесмическую структуру, в которой слои слабо связаны между собой.

Ковкость – способность к пластической деформации, т. е. к изменению внешней формы под воздействием механических факторов, не приводящих ни к разрушению минерала, ни к изменению его объема (характерна для металлов).

Отделенность – это расколы кристаллов по плоскости их физической (фазовой) неоднородности.

Спайность – способность минералов раскалываться по определенным кристаллографическим плоскостям (сеткам пространственной решетки) с образованием блестящих поверхностей скола. Может проявляться в одном, двух, трех, четырех и шести кристаллографических направлениях. Спайность обусловлена силой сцепления между частицами кристалла, зависящей от расстояния между частицами и величин их зарядов. Спайность принято характеризовать по степени совершенства скола и его форме: весьма совершенная, совершенная, средняя, несовершенная, весьма несовершенная.

Твердость – это степень сопротивления минерала царапанию, сверлению, шлифованию или вдавливанию. Определяется либо относительно шкалы Мооса, либо в абсолютных единицах (кг/мм^2) на склерометрах. Зависит от типа химической связи (у минералов с металлической связью твердость меньше, с ковалентной – больше), прямо пропорциональна степени плотности структуры, ретикулярной плотности граней.

Хрупкость – способность крошиться под давлением или при ударе.

- *Электромагнитные свойства минералов. Намагниченность* – характеристика магнитного состояния минерала. Различают минералы магнитные (постоянно притягиваются магнитом, сохраняют намагниченность) – железо, магнетит (Fe_3O_4), ильменит (FeTiO_3), пирротин ($\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$); слабомагнитные (приобретают магнитные свойства под действием электромагнитного поля) – сидерит (FeCO_3), гематит (Fe_2O_3), циркон (ZrSiO_4); немагнитные – кварц (SiO_2), гранат ($\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_2$). Степень намагниченности минерала характеризуется удельной магнитной восприимчивостью, которая колеблется от $+1,0$ до $-0,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Наиболее сильными магнитными свойствами обладает магнетит. Большинство минералов (кварц, кальцит и др.) немагнитно.

Пироэлектрические свойства – появление электрических зарядов на поверхности некоторых кристаллов при их нагревании или охлаждении связано с изменением существующей в кристалле поляризации.

Пьезоэлектрические свойства – появление электрических зарядов на поверхности некоторых кристаллов при их растяжении или сжатии. Характерны для кристаллов, которые имеют полярные оси. Если к концам такого кристалла приложить переменное электрическое поле, то он будет попеременно сжиматься и растягиваться вдоль полярной оси.

Электропроводность – способность проводить электрический ток. Минералы с удельным сопротивлением меньше 10 Ом·м являются проводниками (электронная или ионная проводимость). Большинство минералов являются плохими проводниками.

- *Внешняя форма (морфология) минералов* определяется природой и условиями их роста, *облик минералов* – их общим видом (кристаллы могут быть изометрическими – равномерно развитыми во всех трех направлениях, столбчатыми, игольчатыми, волосовидными, таблитчатыми, листоватыми, чешуйчатыми и т. д.). Для характеристики формы кристаллов минералов используется также и более строгий термин – *габитус* (от лат. *habitus* – внешность, наружность), определяющий облик кристалла по доминирующим на нем граням и соотношению размеров кристалла в трех его измерениях (различают габитус октаэдрический, додекаэдрический, тетрагонально-призматический и т. п.).

Друзы (щетки) – группы кристаллов, выросших перпендикулярно или почти перпендикулярно к поверхности трещин, стенке жил или плоскости в горной породе.

Волокнистые и параллельно-шестоватые агрегаты – агрегаты типа шелковистого гипса или асбеста, выросшие по раздвигающимся стенкам в открытых трещинах или при срастании друз.

Двойники – кристаллы, сросшиеся по одинаковым плоским сеткам их пространственных решеток.

Дендриты – ветвящиеся, древовидной формы кристаллы, образующиеся в результате вершинного и реберного роста при неравномерной диффузии вещества к кристаллу.

Зернистые агрегаты – сплошные массы произвольно сросшихся зерен одного или нескольких минералов, каждое зерно которых представляет собой неогранившийся, неоформившийся кристалл, выросший в стесненных условиях.

Конкреции – шаровидные (иногда сплюснутые, неправильно округленные) агрегаты радиально-лучевого строения размером от нескольких миллиметров до десятков сантиметров. В их центре нередко находятся

органические остатки в виде зерна, которое служит центром кристаллизации. Часто образуются в пористых породах – песках и глинах.

Метасомы – кристаллы, образующиеся в твердой горной породе, рост которых начинается в межзеренном пространстве из поровых, межграничных растворов и происходит одновременно с разъеданием, замещением растущим кристаллом других кристаллов, слагающих породу.

Оолиты (бобовины, горошины) – минералы округлой формы, концентрического, скорлупчатого строения, образовавшиеся в результате процесса кристаллизации из раствора на каком-нибудь зернышке, как бы прикрывая его скорлупами, налегающими друг на друга, при периодической смене условий минералообразования.

Сферолиты – минералы почти идеальной шаровидной формы и размером до нескольких сантиметров. Нарастают на других минералах и стенках пустот в горных породах.

Почковидные агрегаты состоят из множества соприкасающихся «почек», каждая из которых имеет округлую форму, образуются на неровной поверхности за счет группового роста и геометрического отбора сферолитов.

Секреции (жеоды, миндалины) – отложения минерального вещества в полости горной породы, причем рост минерала происходит от периферии к центру. Обычно имеют овальную форму.

Скелетные кристаллы – вершинные и реберные формы роста кристаллов, например снежинки.

Фрамбоиды – шаровидные агрегаты минералов, образующиеся за счет процессов кристаллизации коллоидных масс в ходе диагенетических преобразований природных илов и гелей в торфяниках, болотах, озерах, морских отложениях.

Форма кристаллов любого минерала не остается неизменной. Она зависит от состава раствора-расплава, из которого образуется минерал.

• *Оптические свойства – окраска (цвет) минералов* обусловлена взаимодействием электромагнитного излучения с веществом минерала. По происхождению (природе) различают окраску идиохроматическую (собственную), аллохроматическую (чужеродную) и псевдохроматическую (ложную).

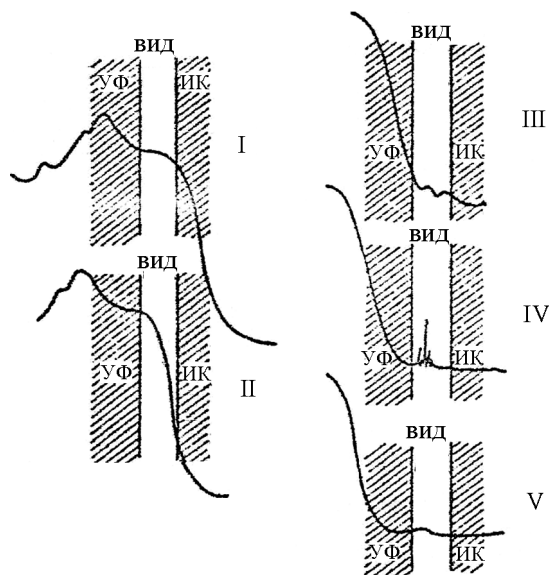
Идиохроматическая (от греч. *idios* – своеобразный и *chroma* – цвет) окраска может быть обусловлена собственным поглощением света веществом минерала. Область светопоглощения определяется электронным строением минерала (рис. 5).

Окраска металлов обусловлена электронными переходами между энергетическими уровнями атома. Так, за счет поглощения света в коротковолновой области спектра золото окрашено в оранжево-красный цвет (глазом воспринимается как желтый).

Рис. 5. Типы спектров,

характеризующие окраску минералов:

I – окраска, связанная с собственным поглощением (пирит); II – окраска, связанная с попаданием края поглощения в видимую область (киноварь); III – окраска, связанная с межуровневыми переходами d -электронов (берилл); IV – окраска, связанная с межуровневыми переходами f -электронов (монацит); V – окраска, связанная с электронно-дырочными центрами, молекулярными ионами, свободными электронами (морион); УФ – ультрафиолетовая область, вид – видимая область, ИК – инфракрасная область спектра поглощения



Окраску минералов с алмазным блеском (киноварь, аурипигмент) определяет область края их собственного поглощения, она объясняется наличием электронных переходов из валентной зоны в зону проводимости.

У прозрачных минералов цвет обусловлен присутствием в их структуре элементов хромофоров (основных или примесных). К ним относятся ионы переходных элементов (с неспаренными электронами), поглощающие свет в определенной области спектра в результате электронных переходов между d -уровнями внутри атома. В зависимости от окружения хромофора в кристаллической структуре возможна различная окраска минерала. Так, ионы Cr^{3+} , расположенные в части позиций алюминия в структуре корунда (Al_2O_3) окрашивают его в красный цвет (это рубин), а в структуре берилла ($\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$) в зеленый цвет (это изумруд).

Если в структуре минерала расположены ионы с разными окислительно-восстановительными способностями, то окраска возникает за счет переноса заряда. Например, если в структуре корунда часть позиций алюминия занята ионами Fe^{2+} и Ti^{4+} , образуется сапфир, голубая окраска которого обусловлена переносом заряда между этими ионами ($\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$).

Причиной окраски минерала может быть присутствие в структуре электронно-дырочных центров. Среди них выделяют F -центры (вакансии, захватившие электрон или дырку), примесные катионы или анионы, захватившие электрон или дырку ($\text{O}^{2-} + e^- \rightarrow \text{O}^-$), молекулярный ион (O_2^-) или свободный радикал, захвативший электрон или дырку ($\text{CO}_3^{2-} + e^- \rightarrow \text{CO}_3^{3-}$). Так, в структуре флюорита (CaF_2) фтор смещается из своих обычных позиций, которые являются ловушками для электронов (образуются F -центры).

Аллохроматическая (от греч. *allos* – другой и *chroma* – цвет) окраска обусловлена присутствием механических примесей в минерале (вросстки пигментирующего вещества, пузырьки газов). Так, кварц с включением асбеста может иметь различную окраску (кошачий глаз).

Псевдохроматическая (от греч. *pseudos* – ложь и *chroma*) окраска обусловлена оптическими явлениями рассеяния или интерференции света, связанными с неоднородностями строения минерала (иризация) или такими же явлениями интерференции за счет образования пленок на поверхности минерала. Блоки прозрачных веществ, имеющие различные показатели преломления, чередуются, возникают побежалости, характерные для сульфидных минералов при их окислении.

Цвет черты – цвет тонкого порошка минерала, определяемый по следу, оставляемому минералом на фарфоровой пластинке. Характеристика окраски минерала.

Блеск минералов – характеристика минерала, определяемая показателем преломления кристалла, величиной его отражательной способности (что, в свою очередь, зависит от химического состава, типа химических связей и структуры вещества) и характером отражающих поверхностей (рельеф граней, шероховатость на сколах кристаллов, неровность зернистых, параллельно-волокнистых, пластинчатых и других минеральных агрегатов, степень трещиноватости кристаллов).

Люминесценция – способность минералов светиться под влиянием разного рода излучений за пределами длин волн видимого света. Различают в зависимости от природы используемого излучения фотолюминесценцию (ультрафиолетовое излучение), рентгенолюминесценцию (рентгеновское излучение), катодолюминесценцию (поток электронов), термолюминесценцию (нагревание), электролюминесценцию (электромагнитное поле), триболюминесценцию (действие удара).

Поляризация и двойное лучепреломление – оптические явления, сопровождающие прохождение света через оптически анизотропную среду минерала и приводящие в зависимости от направления в кристалле к различному характеру взаимодействия с веществом минерала и преломлению.

Требования к знаниям и умениям

Изучив эту тему, вы должны уметь:

- Обсуждать подходы к изучению и описанию минералов.
- Характеризовать свойства минералов.

Глава 6

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МИНЕРАЛОВ

6.1. Предметно-проблемное поле

- В чем суть структурного подхода к изучению и описанию кристаллического состояния вещества?
- Что такое кристаллическая структура минералов? Как она характеризуется и чем определяется?
- Как можно изучать внутреннее строение кристаллов?
- Как, используя подходы кристаллохимии, можно описать кристаллическую структуру минералов?
- В чем суть описания кристаллов по симметрии внутреннего строения? Чем она определяется?
- Какие закономерности можно выделить во внутреннем строении кристаллов? Как их можно использовать для классификации кристаллов?
- Чем обусловлено многообразие минералов и их структур?
- Как на основе структурных принципов можно классифицировать минералы? Каковы особенности каждого класса минералов?
- Как физические свойства минералов связаны с их структурой?
- В чем особенность состояний атомов в структуре кристалла? Какие их характеристики важны для понимания закономерностей в формировании кристаллических структур минералов? Как эти характеристики могут быть получены, а закономерности установлены?
- Как можно определить размеры атомов, ионов, молекул? Насколько точно они могут быть измерены?
- Какие типы химических связей проявляются в кристаллической структуре минералов? Существует ли корреляции между ними и особенностями кристаллической структуры?

6.2. Основные понятия

Кристаллическая структура – расположение атомов в пространстве кристаллического вещества. Обычно понимают как среднее по времени расположение атомных ядер (статическая модель). При описании кристаллической структуры указывают ее симметрию, параметры кристаллической решетки, координаты атомов в элементарной ячейке. По этим данным, полученным с помощью дифракционных методов и методами спектроскопии, можно вычислить межатомные расстояния и валентные углы. Каждому кристаллическому веществу присуща своя кристаллическая структура. В то же время разные вещества могут иметь подобные

структуры (*изоструктурность*), а одно и то же вещество в зависимости от способа получения – разные структуры (*полиморфизм*). Полученные к настоящему времени сведения о кристаллических структурах аккумулируются в базах данных: CSD – Кембриджская база данных; ICSD – информационный центр в Карлсруэ. Информацию можно найти также в картотеках JC PDS (старое название – ASTM).

Модель – искусственно созданный объект (материально реализованный или мысленно представленный), который некоторым способом отображает или воспроизводит реальный объект (оригинал), но в упрощенной и удобной для исследователя форме путем абстрагирования от частных, несущественных в аспекте проводимого исследования сторон объекта. Моделирование при изучении структуры веществ осуществляется в силу бесконечной сложности и неисчерпаемости всего многообразия элементов структуры и их взаимодействий между собой, когда для получения адекватного знания требуется построение некоторой системы описаний объекта через различные модели, каждая из которых охватывает лишь определенные аспекты изучаемых свойств кристаллической структуры и дополняет другие. Степень соответствия модели оригиналу может быть различной. Так, модель «кристаллическая решетка» передает лишь закономерное трехмерное расположение структурных элементов кристалла в виде системы точек. Модель «плотнейшей упаковки» дополнительно учитывает размеры структурных элементов, их контакты друг с другом, наличие и размеры пустот в структуре кристаллов. Модель «теплового эллипсоида» отражает среднеквадратичные смещения атомов в кристаллической структуре в результате колебаний. Модель «карта распределения электронной плотности» демонстрирует распределение электронной плотности в кристаллическом пространстве. Знаковая (или символическая) модель минерала галита, записанная в виде NaCl , отражает лишь тот факт, что в кристаллической структуре этого минерала на один атом натрия приходится один атом хлора. В то же время знаковая модель того же минерала, записанная в форме $[\text{NaCl}_{6/6}]^{3\infty}$, указывает не только на стехиометрический состав вещества, но и на координацию атомов и трехмерную периодическую его структуру. При рассмотрении химических связей в кристаллах предлагаются различные модели (типы связей), однако ни одна из них не реализуется в «чистом» виде. Можно говорить лишь о единой их природе – электростатическом взаимодействии. В современной химии существуют различные, слабо согласующиеся между собой, а иногда противоречащие друг другу модели и представления. Например, хорошо известно отсутствие ионов с зарядом более 1, и при этом в некоторых моделях рассматриваются ионы Mo^{+6} . Для сфалерита (ZnS), в котором химическое взаимодействие описывается с использованием модели ковалентной связи, при описании упаковки атомов в кристаллическом пространстве

иногда используют модель упаковки ионов. В квантовой механике говорят об отсутствии четких границ у атомов, но в кристаллохимических расчетах эффективно используют представления об атомных радиусах. Существование противоположных моделей объясняется тем, что каждая из них хорошо работает в определенной области допущений и нет оснований распространять ее на другие области, где нужны свои модели. Выбор модели для конкретного случая обусловлен решаемыми задачами. Последнее определяется возможностью оперировать моделью как оригиналом, давать объяснения и прогнозы поведения моделируемого объекта, согласующиеся с реальностью. Структурные модели создаются на основе различного рода аналогий и экспериментальных данных.

6.3. Описание кристаллических структур по симметрии

Симметрия (от греч. *symmetria* – соразмерность) – свойство объекта, которое предполагает его неизменность (или неизменность каких-либо его характеристик) по отношению к преобразованиям, выполняемым над объектом. В геометрическом плане это проявляется в закономерной повторяемости в расположении предметов или их частей на плоскости или в пространстве. Симметрия фигур конечных размеров проявляется в том, что равные части фигур могут быть совмещены друг с другом путем преобразований – операций симметрии. Симметрия конечных фигур есть следствие симметрии внутреннего относительно бесконечного пространства кристалла. В общем случае – это инвариантность объектов при некотором преобразовании описывающих их переменных.

Операции, или преобразования, симметрии кристалла – преобразования фигуры кристалла или его кристаллической решетки, с помощью которых равные части фигуры или пространства могут быть совмещены друг с другом. К операциям симметрии относятся: поворот, зеркальное отражение в плоскости, одновременный поворот и отражение, трансляции (переносы), винтовые повороты, отражение со скольжением. Операции подразделяются на закрытые и открытые. Закрытые операции применимы к ограниченному участку пространства. В ходе их осуществления остается хотя бы одна точка, положение которой не меняется. Открытые операции представляют собой комбинации закрытых операций и поступательного перемещения в пространстве, они свойственны бесконечным по размерам фигурам.

Элементы симметрии – геометрические образы операций симметрии, с помощью которых выявляется и описывается симметричность строения кристаллов. К элементам симметрии относят (табл. 6.1) плоскость зер-

кального отражения (делит фигуру на две зеркально равные части), поворотную ось (при вращении вокруг оси кристалл совмещается сам с собой), центр симметрии, или инверсии (особая точка в центре кристалла, при отражении в которой любая точка фигуры попадает в такую же точку с другой стороны от центра симметрии), инверсионную ось (сложный элемент симметрии, предполагает одновременно действие оси симметрии и центра инверсии), плоскость скользящего отражения (отражение в зеркальной плоскости со скольжением), винтовую ось (поворот и сдвиг вдоль оси).

Таблица 6.1

Элементы симметрии

Тип операции симметрии	Элементы симметрии	Символы элементов симметрии	
		Грота (учебная)	Германа – Могена
Закрытые операции симметрии	Плоскость зеркального отражения	P	m
	Поворотная ось	$L_n (n = 1, 2, 3, 4, 6)$	$n (n = 1, 2, 3, 4, 6)$
	Инверсионная ось	$L_{in} (n = 3, 4, 6)$	$\bar{n} (\bar{n} = 3, 4, 6)$
	Центр симметрии	C	$\bar{1}$
Открытые операции симметрии	Плоскость скользящего отражения	–	n, d, a, b, c
	Винтовая ось	–	$2_1, 3_1, 3_2$ и т. д.

Группы симметрии – совокупность операций симметрии, которые используются для характеристики симметричного строения какой-либо фигуры, в частности кристалла. Выделяют точечные и пространственные группы симметрии. В *точечные группы симметрии* входят закрытые операции симметрии, которые описывают все возможные случаи симметрии пространственно ограниченных конечных фигур (молекул) и симметрию внешнего облика кристаллов. *Пространственные, или федоровские, группы симметрии* состоят как из закрытых, так и из открытых операций симметрии и используются для описания симметрии бесконечного кристаллического пространства (*кристаллической структуры*). Существует 230 пространственных групп симметрии, которые пространственно сходственны с 32 точечными группами симметрии.

Класс, или вид, симметрии – полная совокупность элементов симметрии, описывающая кристаллический многогранник. Число возможных сочетаний элементов симметрии для кристаллических многогранников ограничено. Установлено, что возможно только 32 комбинации различных группировок элементов симметрии. Кристаллы, принадлежащие к одному классу, имеют одинаковый набор элементов симметрии. Понятие класса симметрии эквивалентно понятию *точечной группы симметрии*.

Сингония (от греч. – *syn* – вместе и *gonia* – угол) – совокупность классов симметрии, характеризующихся одинаковой кристаллографической

системой координат. Существует семь сингоний, определяемых порядком и числом осей симметрии, присутствующих в точечной группе симметрии. Каждой сингонии отвечает *элементарная ячейка* со своей формой, описываемой с помощью *метрики* (табл. 6.2).

Таблица 6.2

Характеристики кристаллических решеток

Категория	Сингония	Метрика кристаллической решетки	Характерные элементы симметрии и их число	Группа симметрии	Число единичных направлений
Низшая	Триклинная	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Ось 1-го порядка	$\bar{1}$	Все
	Моноклинная	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Ось 2-го порядка	$2/m$	Множество
	Ромбическая	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Три оси 2-го порядка	mmm	Три
Средняя	Тригональная	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Ось 3-го порядка	$\bar{3}m$	Одно
	Тетрагональная	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ось 4-го порядка	$4/mmm$	Одно
	Гексагональная	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Ось 6-го порядка	$6/mmm$	Одно
Высшая	Кубическая	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Четыре оси 3-го порядка	$m\bar{3}m$	Нет

Формула симметрии – перечень всех элементов симметрии кристалла, записанный в виде их символов. Она демонстрирует закон, по которому узлы кристалла связаны между собой преобразованиями симметрии. Кристаллы одного и того же минерала независимо от их огранки характеризуются одной и той же формулой симметрии.

Кристаллическая, или пространственная, решетка – это вспомогательный геометрический образ, вводимый для анализа структуры кристалла, описания трехмерного периодического расположения его структурных элементов (атомов, ионов, молекул). Решетку изображают в виде системы идентичных точек – узлов решетки, каждую из которых можно получить из начала координат путем симметричного преобразования с помощью трехмерного пучка трансляций:

$$\bar{t} = m\bar{a} + n\bar{b} + p\bar{c}.$$

Трансляция, или период идентичности – кратчайшее из возможных расстояний между двумя идентичными точками в кристаллической решетке. При этом узлы решетки не следует отождествлять с положением атомов в кристаллической структуре. Их расположение передает лишь симметрию – трехмерное регулярное расположение единиц структуры кристаллического вещества относительно друг друга.

Существует 14 типов решеток (типы Браве) (рис. 6), отличающихся друг от друга кристаллографической системой – сингонией, определяющей форму решетки, и типом центровки (их 4 – примитивная, объемно-центрированная, гранецентрированная, базоцентрированная).

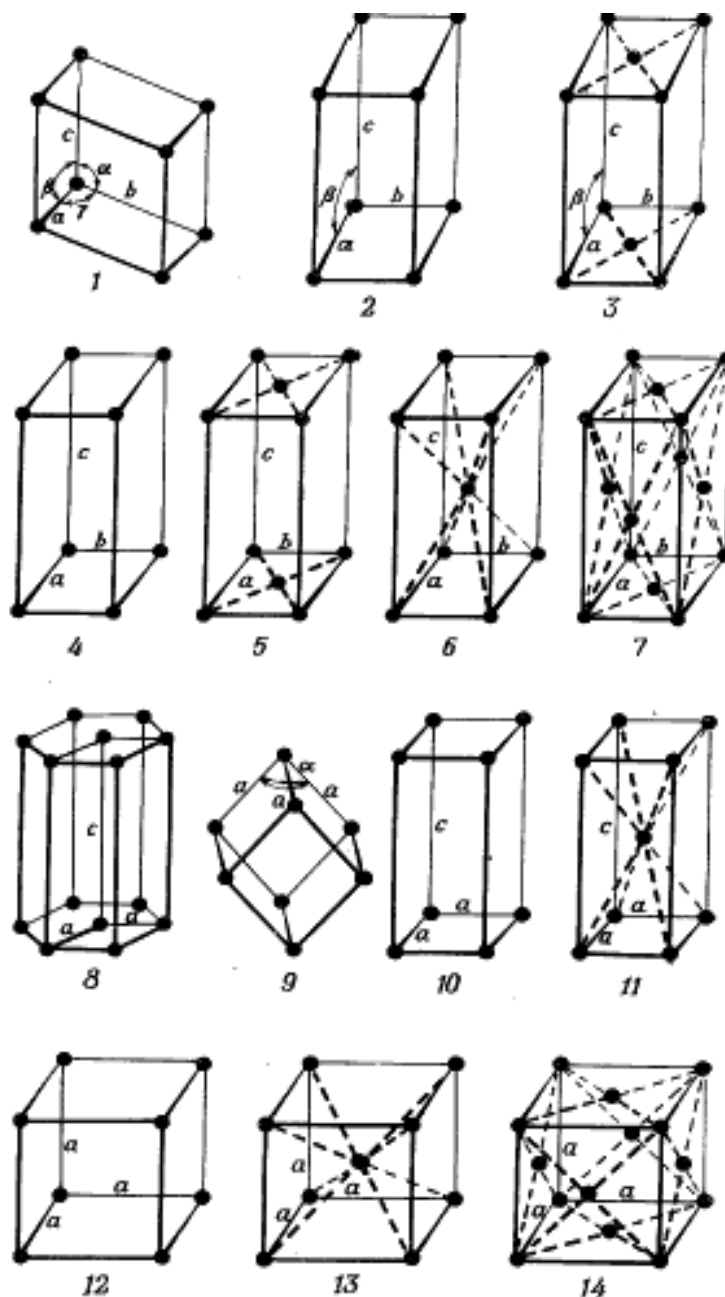


Рис. 6. Элементарные ячейки 14 пространственных решеток:
 1 – триклинная примитивная; 2 – моноклинная примитивная; 3 – моноклинная базоцентрированная; 4 – ромбическая примитивная; 5 – ромбическая базоцентрированная; 6 – ромбическая объемноцентрированная; 7 – ромбическая гранецентрированная; 8 – гексагональная примитивная; 9 – тригональная примитивная; 10 – тетрагональная примитивная; 11 – тетрагональная объемноцентрированная; 12 – кубическая примитивная; 13 – кубическая объемноцентрированная; 14 – кубическая гранецентрированная

Реализация того или иного типа решетки определяется ее симметрией. Для задания кристаллической решетки необходимо указать три вектора трансляции или шесть скалярных величин – *параметры* или *метрику решетки*: a , b , c – размеры трансляций и α , β , γ – углы между их направлениями; *базис решетки* – полный перечень координат узлов, приходящихся на одну элементарную ячейку (координаты узлов выражают в долях элементарных трансляций).

Элементарная ячейка – наименьший повторяющийся полиэдр кристаллической решетки, построенный на кратчайших трансляциях и сохраняющий симметрию кристаллической структуры (см. рис. 6). Выбор элементарной ячейки диктуется необходимостью отразить симметрию структуры кристалла. При этом элементарную ячейку выбирают так, чтобы она содержала максимальное число прямых углов и имела минимальный объем (*правило Браве*).

Структурный тип – относительное расположение структурных единиц в пространстве (рис. 7).

Изоструктурные, или изотипные, соединения – минералы разного химического состава, но одинакового структурного типа. Например, гематит (Fe_2O_3) и корунд (Al_2O_3), касситерит (SnO_2), рутил (TiO_2) и пиролю-

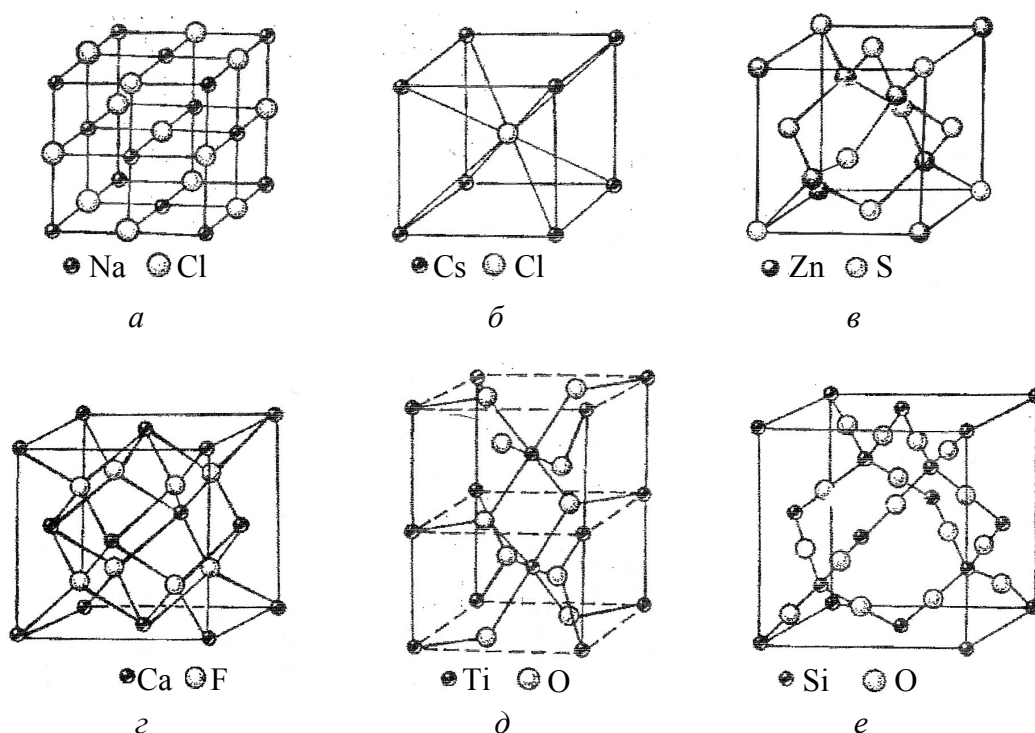


Рис. 7. Элементарные ячейки кристаллических решеток различных структурных типов:

а – хлорида натрия; б – хлорида цезия; в – сфалерита; г – флюорита;
 д – рутила; е – кристобалита

зит (MnO_2), коэсит ($\text{SiSi}[\text{Si}_2\text{O}_8]$ или просто SiO_2) и альбит ($\text{NaAlSi}[\text{Si}_2\text{O}_8]$). Для них характерны одинаковые координационные полиэдры, одинаковая пространственная группа (кристаллическая решетка) и подобные элементарные ячейки.

Полиморфизм (от греч. *poly* – много и *morphe* – форма, вид) – существование в природе и в искусственных условиях веществ одного и того же химического состава с разной кристаллической структурой и свойствами, например кальцит (CaCO_3) и арагонит (CaCO_3). Каждая полиморфная модификация устойчива лишь в определенных пределах температур и давления. Взаимные превращения этих модификаций называются *полиморфными переходами или превращениями*. Полиморфные превращения сопровождаются изменениями энергии кристаллической решетки и соответственно – тепловыми эффектами.

Псевдоморфоза (от греч. *pseudos* – ложный и *morphe*) – замещение кристалла или зерна минерала другим минералом без изменения первоначальной формы. Процесс псевдоморфного замещения минералов может происходить как цепь последовательных химических реакций.

6.4. Описание кристаллических структур с использованием принципа плотнейшей упаковки

Принцип плотнейшей упаковки используется для объяснения характера заполнения кристаллического пространства. Он основан на допущении, что, во-первых, форма всех атомов, ионов или других структурных единиц в кристалле сферическая, во-вторых, весь объем кристалла или отдельных его структурных блоков заполнен плотно соприкасающимися атомами или ионами. Отвечает реальному свойству кристаллов как несжимаемым твердым телам.

Задача о наиболее эффективном (максимальном) заполнении пространства шарами-атомами имеет два решения. Общей для них является плотнейшая укладка шаров в каждом слое упаковки, при которой каждый шар окружен шестью шарами. Во втором слое плотнейшая упаковка достигается при укладке шаров слоя *B* в лунках между шарами нижнего слоя *A*. Эти шары занимают половину лунок нижнего слоя. В укладке шаров третьего слоя проявляется различие двух решений (рис. 8): если шары помещаются над шарами слоя *A*, то образуется упаковка *ABABAB...* – гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ); если шары помещаются в лунках слоя *B*, под которыми в слое *A* нет шаров, то образуется упаковка *ABCABC...* – кубическая плотнейшая упаковка (КПУ).

Поскольку упаковки имеют трехмерное периодическое строение, их можно охарактеризовать элементарной ячейкой, соответственно гексагональной и кубической.

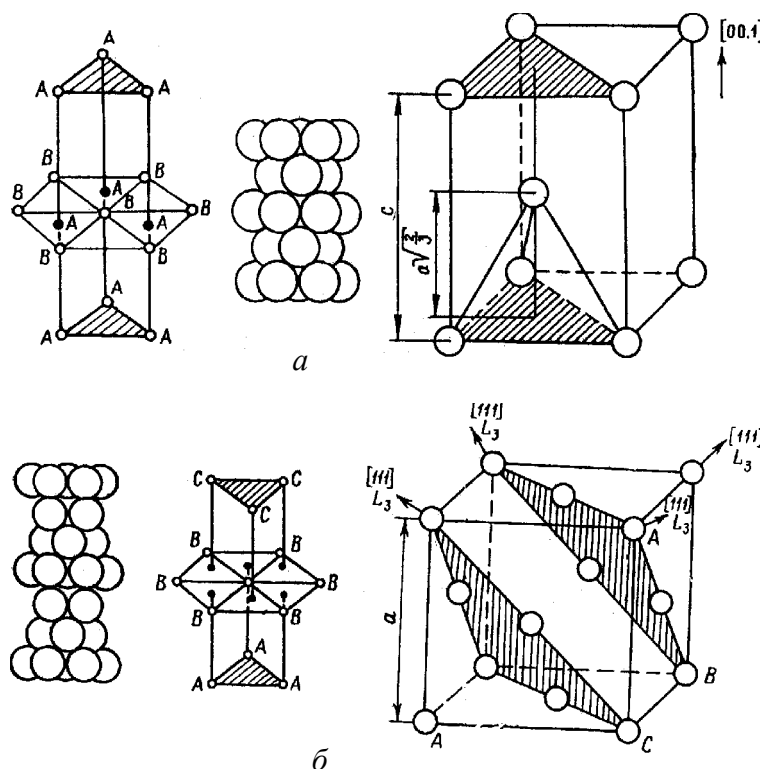


Рис. 8. Гексагональная (а) и кубическая (б) плотнейшая упаковка шаров. Стрелками указано направление плоскостей, перпендикулярно которым расположены плотноупакованные слои

Принцип плотнейшей шаровой упаковки применим лишь к кристаллам с металлической связью, однако в терминах шаровых упаковок могут быть описаны также кристаллы с ионной и ковалентной связью (рис. 9).

Наряду с моделями кристаллов с плотнейшей упаковкой, в которой каждый шар окружен 12 ближайшими соседями, т. е. имеет максимальное координационное число ($KЧ = 12$), используются модели *плотной шаровой кладки* (ПШК).

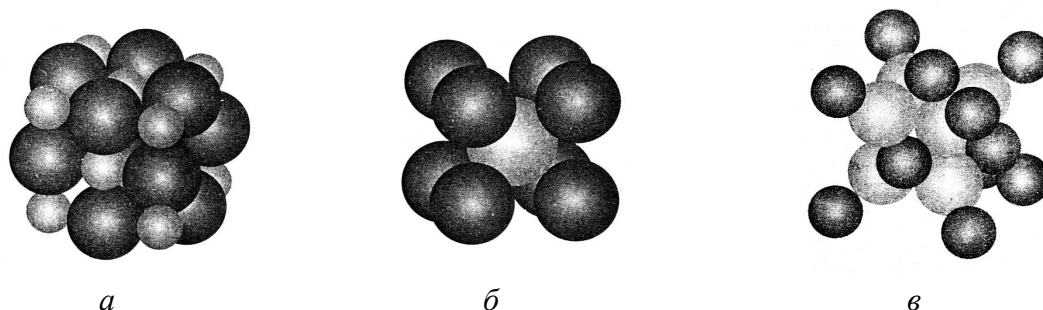


Рис. 9. Изображение кристаллических структур NaCl (а), CsCl (б), CaF₂ (в) в виде шаровых упаковок

В ПШК менее компактная укладка шаров-атомов, которые имеют меньшие координационные числа (8, 6). Для рассмотрения симметрии последних используют примитивную и объемноцентрированную элементарные ячейки.

Плотность упаковки (или *коэффициент плотности упаковки*) – отношение объема пространства, занятого в элементарной ячейке шарами, ко всему объему ячейки (табл. 6.3).

Таблица 6.3

Значения плотности упаковки для различных типов решеток

Тип решетки (тип упаковки)	Радиус атома	Координационное число	Плотность упаковки	Число атомов в элементарной ячейке
Гексагональная (ГПУ)	$\sqrt{a^2/3 + c^2/4}$	12	0,74	4
Кубическая гранецентрированная (КПУ)	$a\sqrt{2}/4$	12	0,74	4
Кубическая объемноцентрированная (ПШК)	$a\sqrt{3}/4$	8	0,68	2
Кубическая примитивная (ПШК)	$a/2$	6	0,52	1

Внутри плотнейших упаковок имеются свободные пространства – *пустоты* (рис. 10, 11), которые могут быть заняты атомами или ионами соответствующих размеров.

Октаэдрическую пустоту образуют 6 соприкасающихся шаров, расположенных по вершинам октаэдра (рис. 11, а). Радиус пустоты (r_o) определяется размерами шаров-атомов, формирующих плотнейшую упаковку, и равен

$$r_o = \frac{a - 2r_{\text{шара}}}{2} = 0,147a, \text{ или } 0,417r_{\text{шара}},$$

где a – параметр кристаллической решетки; $r_{\text{шара}}$ – радиус шаров-атомов, образующих плотнейшую упаковку.

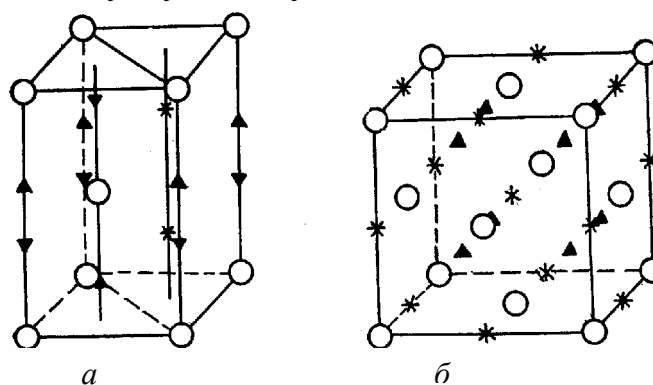


Рис. 10. Расположение октаэдрических и тетраэдрических пустот в элементарных ячейках: а – гексагональной, б – кубической; ▲ – центр тетраэдрической пустоты, * – центр октаэдрической пустоты

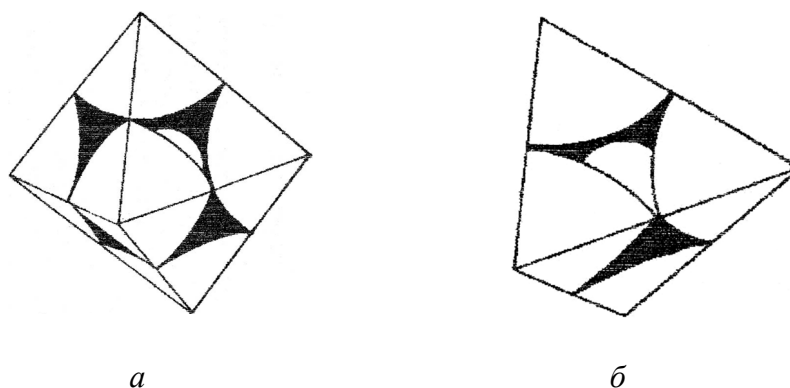


Рис. 11. Схема октаэдрической (а) и тетраэдрической (б) пустот в разрезе

В октаэдрических пустотах в решетке ионного кристалла располагаются катионы, если отношение радиуса катиона (r_k) к радиусу аниона (r_a), образующему плотнейшую упаковку, находится в пределах

$$0,414 < \frac{r_k}{r_a} < 0,732.$$

Тетраэдрическую пустоту образуют 4 шара, когда шар верхнего слоя располагается над лункой из трех шаров нижнего слоя, т. е. по вершинам тетраэдра (рис. 10, б). Радиус пустоты r_T равен

$$r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r_{\text{шара}} = 0,08a = 0,225r_{\text{шара}}.$$

В тетраэдрической пустоте решетки ионного кристалла находится катион, если отношение радиуса катиона к радиусу аниона, образующему плотнейшую упаковку, находится в пределах

$$0,225 < \frac{r_k}{r_a} < 0,414.$$

Правило Полинга (о соотношении ионных радиусов) позволяет прогнозировать КЧ и структурные типы кристаллов (табл. 6.4): вокруг каждого катиона образуются анионные полиэдры, причем расстояние между катионами определяется суммой радиусов, а координационное число катиона – отношением радиусов катиона и аниона.

Таблица 6.4

Соотношение радиусов катионов и анионов и соответствующие им координационные числа и координационные полиэдры

r_k/r_a	Координационное число	Координационный многогранник	Структурный тип
0,225–0,414	4	Тетраэдр	Сфалерит (ZnS)
0,414–0,732	6	Октаэдр	NaCl
0,732–1,000	8	Куб	CsCl
$\approx 1,000$	12	Додекаэдр	Металлы

6.5. Характеристики атома в структуре кристалла

Атомный объем элемента – частное от деления молярной массы простого вещества, образуемого данным элементом, на его плотность в твердом состоянии. Используется в одной из геохимических классификаций распространенности химических элементов.

Валентные усилия связи катиона – величина, характеризующая прочность связи катиона с анионом в структуре кристалла. Определяется как частное от деления формального заряда катиона на число окружающих его атомов аниона (координационное число). Например, в кремнекислородном тетраэдре (структура силикатов) кремний (формальный заряд +4, Si^{4+}) окружен четырьмя атомами кислорода (SiO_4^{4-}). Валентные усилия связи кремния равны (4/4) единице, что соответствует одинарной связи Si–O. Согласно электростатическому правилу валентности Полинга, сумма валентных усилий катиона в соединении равна валентности связанного с ним аниона.

Ионный потенциал, или потенциал Картледжа, – отношение заряда иона к его радиусу (Z/r). Используется для установления корреляции химических свойств ионов с их поведением в растворах. Чем больше ионный потенциал, тем выше поляризующие свойства иона, тем сильнее его взаимодействие с молекулами воды, выше энергия гидратации. Так, при значениях потенциала меньше 3 комплексные ионы не образуются, а катионы легко переходят из породы в раствор и становятся подвижными (это ионы щелочных и щелочноземельных элементов); при значениях потенциала от 3 до 12 образуются сложные комплексные ионы, плохо растворимые гидроксиды; при потенциалах больше 12 образуются комплексные кислородсодержащие и хорошо растворимые анионы (характерно для типичных неметаллов).

Координационное число структурной единицы (атома, иона и др.) – максимальное число окружающих ее или ближайших к ней других структурных единиц в кристаллической решетке. В идеальной структуре координационное число зависит от соотношения размеров атомов, составляющих ее (см. табл. 6.4).

Структурные единицы – устойчивые, относительно изолированные группировки, в которых атомы химически прочно связаны между собой и которые удобно рассматривать как одно целое при описании кристалла.

Размеры атомов, ионов, молекул характеризуются системой величин радиусов, которые определяются теоретически (из квантовохимических или термодинамических расчетов) и экспериментально (из рентгеноструктурных исследований). Значения радиусов атомов зависят от метода их определения, свойств самого атома, характера его окружения (координационное число, влияние кристаллического поля) и типа химиче-

ской связи в кристаллической структуре. Существует несколько систем радиусов атомов и ионов. При проведении расчетов следует пользоваться радиусами, определенными в одной системе. Различия значений величин радиусов в разных системах обусловлены методиками их построения. Следует также принимать во внимание условность как рассмотрения атомов и ионов в соединении в виде правильных четко очерченных сфер, так и деления кристаллических структур на атомные (с ковалентной или металлической связью) и ионные (с ионной связью).

Ионный радиус – это величина, которая вычисляется из межъядерного расстояния между катионом и ближайшим к нему анионом в кристалле, принимая, что ионы являются сферическими и касаются друг друга. Значения ионных радиусов зависят от КЧ иона и природы соединения и могут иметь различные числовые значения в зависимости от выбранного метода измерения.

Ван-дер-ваальсов радиус – это радиус, характеризующий минимальные допустимые контакты атомов, принадлежащих разным молекулам. Используется для характеристики эффективных размеров атомов в кристаллах благородных газов и для анализа конформации молекул. Определяется как половина наименьшего расстояния между атомами, связь между которыми осуществляется за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия. Находится, согласно принципу аддитивности, из расстояний между соприкасающимися атомами соседних молекул в кристалле, считая, что молекулы образуют плотную упаковку.

Ковалентный радиус – половина расстояния между одинаковыми атомами, связанными неполярной ковалентной химической связью в молекулe или кристалле. Например, ковалентный радиус углерода равен половине межатомного расстояния в алмазе. Ковалентный радиус не является неизменным свойством атома, а зависит от типа гибридизации орбиталей и порядка связи. В геохимии значение ковалентных радиусов используется лишь для качественного анализа проблем.

Металлический радиус – радиус атома металла, рассчитанный как половина межатомного расстояния в его кристаллической структуре.

Орбитальный радиус атома (иона) – теоретически рассчитанный радиус, определяемый как расстояние от ядра до последнего максимума на кривой радиального распределения электронной плотности в атоме или ионе. Системы значений величин орбитальных радиусов в разных квантово-химических расчетах могут отличаться.

Эффективный радиус атома (иона) – это радиус сферы действия атома или иона в соединении, «кажущийся» по проявлению своего действия. Определяется из рентгенографических данных либо из межъядерных расстояний, либо по картам распределения электронной плотности как расстояние от центра атома до минимума электронной плотности по

линии связи (рис. 12). Рассмотренные радиусы являются эффективными (кроме орбитального). Следует иметь в виду, что системы значений орбитальных и эффективных радиусов атомов и ионов основаны на двух принципиально разных подходах к определению размеров атомов и ионов: орбитальные радиусы – это характеристика размеров свободных атомов и ионов, эффективные радиусы – это характеристика атомов, ио-

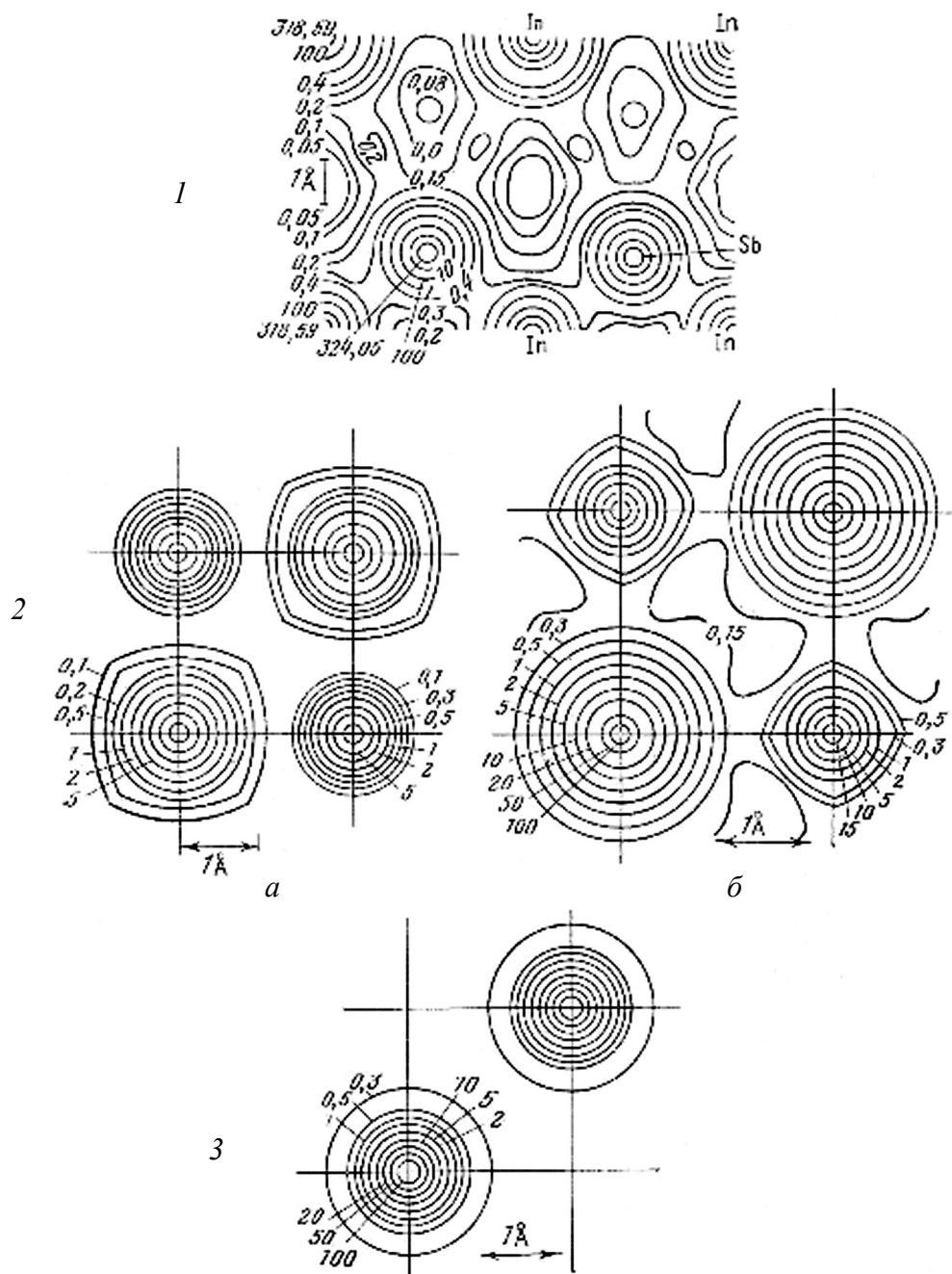


Рис. 12. Карта распределения электронной плотности:

1 – кристаллы с ковалентным типом связи – InSb (проекция на плоскость (110)); 2 – кристаллы с ионным типом связи (проекция на плоскость (110)) – NaCl (а), LiF (б); 3 – кристаллы с металлическим типом связи – алюминий

нов, молекул, связанных в структуру кристалла, их значение зависит от особенностей окружения и взаимодействий атома, от состояния атома в структуре кристалла (см. приложение). Существует около 20 систем значений эффективных радиусов атомов и ионов, в основе определения которых лежат два исторически сложившихся подхода.

Первый подход отличается тем, что радиус иона кислорода принимается больше радиуса главных катионов. Предложен А. Ланде в 1920-х гг. Основан на принципах аддитивности (межъядерное расстояние есть сумма радиусов атомов или ионов) и плотнейшей упаковки атомов в кристаллах (шары-анионы касаются друг друга). Радиус аниона определяется как половина кратчайшего расстояния между анионами. С учетом межъядерных расстояний в некоторых селенидах и сульфидах были рассчитаны значения радиусов для S^{2-} (0,183 нм), Se^{2-} (0,193 нм), Mg^{2+} (0,076 нм). Позже В. М. Гольдшмидт (1926 г.) создал систему радиусов для ионов всех химических элементов, приняв за «опорные» величины радиусы анионов фтора (0,133 нм) и кислорода (0,132 нм), которые были определены Д. А. Вазашерном (1923 г.) рефрактометрически (из значений показателей преломления водных растворов фторидов). В дальнейшем эта система радиусов уточнялась в работах Н. В. Белова, Г. Б. Бокия, Л. Полинга, Р. Шеннона, К. Прюитта и др. В системе Полинга радиус O^{2-} равен 0,140 нм, в системе Бокия – Белова – 0,136 нм.

Второй подход возник в рамках рентгенометрических работ В. Брэгга (1920 г.); за исходный принят радиус сульфид-иона (0,103 нм), который определен из межъядерного расстояния связи S–S (0,205 нм) в пирите (FeS_2), измеренного рентгенографически. Принципы расчета радиусов ионов всех остальных элементов те же, что и в первом подходе, но радиусы анионов кислорода и серы считаются меньше радиусов катионов, т. е. предполагается, что плотнейшая упаковка образована катионами, в пустотах которой располагаются анионы.

Системы радиусов постоянно уточняются и пересматриваются.

Электроотрицательность (ЭО) – величина, характеризующая силу, с которой атом данного химического элемента удерживает свои электроны или захватывает в свою валентную оболочку чужие (электроны партнеров по химической связи). Электроотрицательность – индивидуальное свойство атома данного химического элемента, причем находящегося в соединении с другими атомами того же или других элементов. Поэтому ее значение не является постоянной характеристикой химического элемента, а зависит от его валентного состояния и характера окружения. Существует несколько шкал значений ЭО (по Полингу, Оллреду и Рохову, Малликену и др). Сравнить можно значения ЭО элементов в определенном валентном состоянии и только в одной шкале.

По разности ЭО элементов можно прогнозировать тип связи (степень ее ионности). Если ЭО атомов, участвующих в образовании связи, равны или близки друг к другу, то образуются связи без сколько-нибудь существенного смещения электронов от одного атома к другому (ковалентные связи). Если значения ЭО атомов сильно различаются, то образуются связи преимущественно ионного типа, что можно объяснить переносом электронов от одного атома к другому (с большим значением ЭО), в результате чего атомы приобретают заряды (см. эффективный заряд атома в кристалле). Между этими двумя крайними представлениями возможно существование связей промежуточного, ионно-ковалентного (полярного) характера. В качестве пограничного соединения с преимущественно ионным типом связи рассматривают степень ионности связи в структуре оксида магния. ЭО может рассматриваться как функция эффективного радиуса и заряда ядра атома. В периодической системе значения ЭО элементов возрастают по периоду слева направо и уменьшаются сверху вниз в каждой группе (рис. 13). Литофильные элементы – это элементы с крайними (максимальными и минимальными) значениями ЭО (щелочные и щелочноземельные элементы, образующие минералы в форме оксидов и галогенидов). Элементы с промежуточными значениями ЭО распределены между халькофильными элементами (сера и ее аналоги, мышьяк и его аналоги, переходные металлы) и сидерофильными (другие переходные элементы).

Период	Подгруппа																	
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa				Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb
1																		H 2,2
2	Li 1,0	Be 1,6											B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
3	Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,1	
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti II 1,5 IV 1,6	V III 1,6 IV 1,7 V 1,9	Cr II 1,6 III 1,7 IV 2,2	Mn II 1,6 III 1,7 IV 1,9 VII 2,3	Fe II 1,8 III 1,9	Co 1,9 2,0	Ni 1,9 2,0	Cu I 1,8 II 2,0	Zn 1,6	Ga 1,7	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,9	
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr II 1,4 IV 1,5	Nb III 1,6 V 1,8	Mo IV 1,8 VI 2,1	Tc V 1,9 VII 2,2	Ru II 2,0 IV 2,1 VI 2,2	Rh 2,0 2,1 2,2	Pd 2,1 2,2 2,3	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,8	Sn II 1,8 IV 2,0	Sb III 1,9 V 2,2	Te 2,3	I 2,6	
6	Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,2	Hf II 1,3 IV 1,5	Ta III 1,5 V 1,7	W IV 1,8 VI 2,1	Re V 1,9 VII 2,2	Os II 2,0 IV 2,1 VI 2,3	Ir 2,1 2,2 2,3	Pt 2,1 2,2 2,3	Au I 2,0 III 2,3	Hg 1,8	Tl I 1,4 III 1,9	Pb II 1,9 IV 2,1	Bi III 2,0 V 2,2	Po 2,2	At 2,3	
7	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1															
				Th IV 1,3	Pa IV 1,3 V 1,5	U IV 1,4 V 1,6 VI 1,8	Np IV 1,4 V 1,6 VI 1,8											

Рис. 13. Периодическая система химических элементов, в которой даны значения ЭО (по шкале Полинга)

Энергетическая константа (ЭК) иона – эмпирический показатель, введенный А. Е. Ферсманом, для характеристики вклада, вносимого каждым ионом в энергию кристаллической решетки при формировании кристалла. Вычисляется ЭК как отношение квадрата формального заряда иона к его удвоенному радиусу в ангстремах:

$$\text{ЭК(аниона)} = \frac{|Z^-|^2}{2r_a},$$

$$\text{ЭК(катиона)} = \frac{|Z^+|^2}{2r_k} [0,75(r_k + 0,2)].$$

Умножив это значение ЭК на 1071,74, получим ее значение в килоджоулях.

Наименьшее значение ЭК характерно для щелочных металлов и галогенов. Это коррелирует с малыми значениями энергии решеток галогенидов щелочных металлов и соответственно с хорошей их растворимостью и миграционной способностью. С ростом ЭК наблюдается уменьшение растворимости минералов и снижение миграционной способности ионов.

Энергия кристаллической решетки ($U_{\text{реш}}$) – мера устойчивости кристаллической структуры: изменение внутренней энергии системы, сопровождающееся образованием 1 моль твердой фазы из газообразных невзаимодействующих ионов при $T = 0$ К. Для того чтобы рассчитать энергию кристаллической решетки, необходимо учесть все силы притяжения и отталкивания, действующие между ионами в составе кристаллической решетки:

$$U_{\text{реш}} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4,$$

где $E_1 = A \frac{N_A |Z^+| |Z^-| e^2}{r}$ – энергия кулоновского притяжения между ионами в решетке;

$E_2 = \frac{B}{r^n}$ – энергия отталкивания между ионами одного заряда;

$E_3 = \frac{C}{r^6}$ – энергия дисперсионного взаимодействия между ионами;

$E_4 = \frac{9}{4} h\nu$ – нулевая энергия решетки при максимальных частотах колебания.

Учет всех этих параметров достаточно сложная задача, поэтому существуют лишь приближенные полуэмпирические методы расчета энергии кристаллической решетки. В частности, в рамках модели ионной решетки значение энергии решетки можно оценить с помощью уравнения Борна – Ланде:

$$U_{\text{реш}} = \frac{N_A A |Z^+| |Z^-| e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{n}\right),$$

где N_A – постоянная Авогадро; A – константа Моделунга, которая определяется структурным типом решетки; $|Z^+|$ – абсолютное значение заряда катионов; $|Z^-|$ – абсолютное значение заряда аниона; e – заряд электрона, $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-2}$ Ф/м; r – межъядерное расстояние между ионами; n – показатель Борна, который зависит от электронной конфигурации ионов, его получают экспериментально из значений предельного сопротивления при сжимаемости.

Энергия кристаллической решетки может быть вычислена и как сумма ЭК, умноженная на постоянную Капустинского:

$$U_{\text{реш}} = -256,1 (\sum \text{ЭК(катионов)} + \sum \text{ЭК(анионов)}).$$

Экспериментально энергия кристаллической решетки может быть определена с помощью цикла Борна – Габера из значений энтальпий образования веществ, энергии диссоциации, атомизации, сродства к электрону, ионизации.

Энергия кристаллической решетки – важнейший показатель энергетической устойчивости решетки. Ее значения могут быть использованы для расчетов *термодинамических радиусов* сложных ионов (например, SO_4^{2-} , ClO_4^- и др.).

Эффективный заряд атома в кристалле – заряд, который «проявляет связанный» в кристаллическую структуру атом металла. Зависит от окружения, типа химического взаимодействия. Определяется методами квантовой химии, по картам распределения электронной плотности, данным термодинамических измерений, дипольным моментам, диамагнитной восприимчивости, по данным ИК-, РФЭ- и мессбауэровской спектроскопии. Например, в структуре LiF эффективный заряд Li^+ равен $+0,93 \pm 0,02$, а F^- только $-0,52 \pm 0,08$ (нарушение электронейтральности из-за диффузности и деформации аниона); эффективный заряд иона кислорода в оксидах металлов равен $-1,0 \pm 0,5$; в кварце эффективный заряд кислорода $-0,61$, а кремния $+1,22$; в силикатах (типа $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$) эффективный заряд магния $+1,5$, алюминия $+2,0$, кремния от $+1,0$ до $+2,0$ (по разным данным), кислорода от $-0,9$ до $-1,1$. Все эти данные говорят об условности рассмотрения ионной связи и существовании в кристаллических структурах ионов с формально приписанными им целочисленными зарядами.

6.6. Межатомные взаимодействия и структура кристаллов

Описание кристаллической структуры опирается на представление о наличии взаимодействия между атомами – межатомное взаимодействие. Хотя межатомные взаимодействия во всех кристаллах имеют в квантово-химической интерпретации одинаковую природу – электростатическое взаимодействие – однако ввиду своего различного проявления (по его геометрическим и энергетическим характеристикам) принято различать следующие *типы межатомного взаимодействия*: ковалентную связь, ионную связь, металлическую связь, межмолекулярное, или ван-дер-ваальсово взаимодействие, и водородную связь (табл. 6.5). Это деление условно.

Таблица 6.5

**Связь между характером межатомного взаимодействия, структурой
и физическими свойствами кристаллов минералов**

Способ интерпретации и характеристика типа межатомного взаимодействия	Структурные особенности данного типа межатомного взаимодействия	Характерные физические свойства. Примеры минералов
Ковалентная связь: как следствие обобществления электронных пар между двумя атомами. Локализованная, насыщенная и направленная. Энергия связи высокая ($\sim 10^5$ – 10^6 Дж/моль). Образуют атомы неметаллов	Координационные структуры, атомные решетки с высокой симметрией (кубическая, гексагональная), отсутствие плотнейшей упаковки, малые КЧ (4)	Высокие твердость, температура и энтальпия плавления, прозрачность, светопреломление; электронный тип проводимости (от диэлектриков до полупроводников). Алмаз, кремний, кварц, сфалерит и вюрцит (ZnS)
Ионная связь: как результат электростатического взаимодействия между противоположно заряженными ионами – несжимаемые шарами, которые касаются друг друга. Ненасыщенная и ненаправленная. Энергия связи высокая (10^5 – 10^6 Дж/моль). Образуют атомы металлов с атомами галогенов и кислорода или с заряженными группировками типа $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{SiO}_4]^{4-}$	Высокая симметрия, координационная решетка, плотная упаковка, высокие КЧ (6; 8). Структуры гомодесмические (если образованы одноатомными катионами и анионами) и гетеродесмические (если образованы конечными или бесконечными анионными фрагментами, внутри которых связь ковалентная, и катионами)	Высокая твердость; хрупкость; теплопроводность от низкой до высокой; электропроводность (от диэлектриков до ионных проводников) зависит от температуры и примесей; температуры плавления от средних до высоких; низкий показатель преломления, средняя плотность; растворимы в полярных растворителях. Галит (NaCl), флюорит (CaF_2), кальцит (CaCO_3), силикаты ($\text{Me}_n[\text{SiO}_4]_m$)

Способ интерпретации и характеристика типа межатомного взаимодействия	Структурные особенности данного типа межатомного взаимодействия	Характерные физические свойства. Примеры минералов
Металлическая связь: как результат кооперативного эффекта электронных взаимодействий, делокализованных по всему кристаллу. Нелокализованная, ненаправленная. Энергия связи $\sim 10^4\text{--}10^5$ Дж/моль. Образуется между атомами металлов, а также в соединениях некоторых тяжелых металлов с Se, Te, As, Sb	Металлическая решетка, высокосимметричная (кубическая, гексагональная), большие КЧ (8; 12; иногда 6). Плотнейшая упаковка	Высокие ковкость, электро- и теплопроводность (электронная проводимость), пластичность, отражательная способность; непрозрачность. Самородные металлы (золото, серебро, медь, железо)
Межмолекулярное, или ван-дер-ваальсово, взаимодействие: как результат ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействия между валентно-насыщенными системами атомов. Ненаправленное и ненасыщенное. Энергия связи $\sim 2 \cdot 10^3\text{--}1 \cdot 10^4$ Дж/моль. Характерно для молекулярных веществ и между структурными группировками	Молекулярные решетки, рыхлые структуры с малыми КЧ (6, хотя в решетках благородных газов КЧ = 12). Описывать можно с в терминах принципа плотнейшей упаковки. Симметрия у благородных газов высокая, у молекулярных решеток чаще всего низкая (моноклинная, триклинная)	Высокая летучесть; легкоплавкость; отсутствие электро- и теплопроводности; малая твердость; очень низкие показатели преломления; прозрачны. Кристаллы благородных газов. Кристаллы молекулярный газов под высоким давлением в глубинах Земли (CH_4 , H_2), на планетах при низких температурах (лед), на Марсе – кристаллы CO_2 , кристаллы органических соединений (сахароза)
Водородная связь: как взаимодействие между положительно поляризованными атомом водорода одной структурной единицы и отрицательно поляризованным наиболее электроотрицательным атомом (N, O, F) другой структурной единицы. Трехцентровая, насыщенная и направленная. Энергия связи $\sim 3 \cdot 10^4$ Дж/моль	При температурах жидкого воздуха обеспечивает высокую симметрию структуры льда, КЧ = 2	Температуры плавления и кипения выше, чем в молекулярных структурах. Характерна для структур гидроксидов металлов, кристаллогидратов, благодаря ей удерживается цеолитная вода

Гетеродесмические (от греч. *heteros* – другой и *desmos* – связь), или *анизодесмические, структуры* – структуры, для которых характерно наличие структурных фрагментов, химические связи внутри которых отличаются (они более прочные) от связей между фрагментами. Фрагменты могут представлять собой конечные атомные группировки, имеющие протяженность в одном (островки, цепи), двух (слои) и трех измерениях (каркасы).

Гомодесмические (от греч. *homos* – равный, одинаковый и *desmos*) *структуры (изодесмические, или координационные)* – структуры, в которых все атомы образуют пространственный каркас, связаны друг с другом одинаковыми или близкими по типу химическими связями и их координационные числа одинаковы или близки.

Мотив структуры – характеристика строения кристалла, описывающая кристаллохимические и геометрические признаки расположения структурных единиц (отдельных атомов или их группировок) в пространстве. Мотив структуры определяется следующими основными факторами: размером структурных единиц, типом химической связи, энергетической устойчивостью кристалла. Различают координационный, каркасный, слоистый, ленточный, цепочечный и островковый мотивы структуры.

Координационные структуры характеризуются одинаковой (NaCl, металлы, алмаз) или приблизительно одинаковой (шпинели) координацией атомов во всех направлениях, находящихся на равных расстояниях и удерживаемых химической связью одного типа.

Каркасные структуры отвечают одинаковым структурным группировкам, которые образуют пространственную ажурную конструкцию и в которых имеются сравнительно большие пустоты (полевые шпаты, цеолиты).

Кольцевые структуры характеризуются наличием атомов или атомных группировок, прочно связанных между собой в кольца (сера, берилл).

Ленточные структуры представляют собой сдвоенные, строенные и т. д. цепочечные структуры, в которых отдельные цепочки скрепляются между собой за счет ван-дер-ваальсовых сил и через ионы металлов, расположенных между цепочками, например, в структурах силикатов.

Слоистые структуры образуются при бесконечном соединении лент в одной плоскости. Слои могут состоять как из атомов одного вида (графит), так и из атомных группировок в виде треугольников ($\text{H}_3[\text{BO}_3]$), пирамид (AsS_3), тетраэдров (силикаты), октаэдров (MoO_3) и призм (MoS_2). Толщина слоя может быть одноатомной (графит) или многоатомной (слюды). Характер структуры – гетеродесмический.

Островковые структуры образуются из отдельных атомных группировок, пространственно ограниченных во всех трех направлениях. Атомные группировки играют роль самостоятельных структурных единиц и рассматриваются как узлы молекулярных и ионных решеток. Например, в ионных решетках $K_2[SiF_6]$ роль островков играют октаэдрические комплексные ионы $[SiF_6]^{2-}$. Связь внутри группировки ионная и более прочная, чем между окружающими атомами.

Цепочечные структуры соответствуют бесконечному расположению группировки атомов в одном измерении. Характеризуются линейной направленностью прочной связи.

6.7. Классификация минералов

Существующие способы классификации минералов акцентируют внимание на каком-нибудь одном признаке, характеризующем состав, структуру или свойства минералов. Наиболее распространенными являются следующие классификации минералов.

Классификация по классам химических соединений (табл. 6.6 и 6.7).

Таблица 6.6

Классификация минералов по классам химических соединений

Тип минерала	Класс минерала	Примеры минералов	
		Название	Формула
Простые вещества (120)*	Самородные металлы и полуметаллы	Золото	Au
		Платина	Pt
		Железо	Fe
	Неметаллы	Сера	S
		Графит	C
		Алмаз	C
Карбиды (4)		Когенит	Fe ₃ C
Силициды (2)		Ферсилицид	FeSi
Нитриды (7)		Осбортин	TiNi
Фосфиды (5)		Шрейберзит	Fe ₂ NiP
Углеводороды (5)		Карпатит	C ₂₄ H ₁₂
Сернистые соединения и их аналоги (600)	Сульфиды и их аналоги (теллуриды, селениды, арсениды)	Цинковая обманка	ZnS
		Реальгар	AsS
		Никелин	NiAs
		Пирротин	FeS
	Сложные сульфиды	Халькопирит	CuFeS ₂
	Персульфиды	Пирит	FeS ₂

* В скобках указано число минералов каждого типа и класса.

Окончание табл. 6.6

Тип минерала	Класс минерала	Примеры минералов	
		Название	Формула
Кислородные соединения (2700)	Оксиды (200)	Магнетит	Fe_3O_4
	Гидроксиды (180)	Гиббсит	$\text{Al}(\text{OH})_3$
	Силикаты (890)	Оливин	$(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$
	Фосфаты (370)	Апатит	$3[3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5] \cdot \text{CaF}_2$
	Бораты (150)	Бура	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	Карбонаты (170)	Кальцит	CaCO_3
	Нитраты (15)	Калиевая селитра	KNO_3
	Вольфраматы (30)	Вольфрамит	$(\text{Mn, Fe})\text{WO}_4$
	Молибдаты (10)	Линдгрениит	$\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$
	Сульфаты (300)	Ангидрит	CaSO_4
	Хроматы (6)	Крокоит	PbCrO_4
	Арсенаты (200)	Эритрин	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
	Ванадаты (70)	Ванадинит	$\text{Pb}_5[\text{VO}_4]_3\text{Cl}$
Органические соединения	Оксалаты (15)	Уэдделлит	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Ацетаты (5)		
Галогенные соединения (160)	Фториды (50)	Флюорит	CaF_2
	Хлориды (70)	Галит	NaCl
	Бромиды (5)	Бромирит	AgBr
	Иодиды (5)	Миерсит	$(\text{Ag, Cu})\text{I}$
	Оксигалогениды (30)	Хлороксицит	$\text{Pb}_3\text{CuCl}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$

Таблица 6.7

Характеристика классов минералов по мотиву структуры и типу химической связи

Класс минерала	Тип химической связи	Мотив структуры	Пример минерала, формула
Самородные металлы	Металлическая	Координационный	Медь, Cu
Самородные полуметаллы	Ковалентно-металлическая	Слоистый	Мышьяк, As
Самородные неметаллы	Ковалентная и ван-дер-ваальсова	Координационный	Алмаз, C
		Слоистый	Графит, C
		Кольцевой	Сера, S_8
Сульфиды	Ковалентная	Координационный	Сфалерит, ZnS
	Ковалентная и ван-дер-ваальсова	Островковый	Реальгар, $[\text{As}_4\text{S}_4]$
		Цепочечный	Антимонит, Sb_2S_3
		Слоистый	Аурипигмент, As_2S_3
Галогениды	Ионная	Координационный	Галит, NaCl
Оксиды и гидроксиды	Ионная	Координационный	Куприт, Cu_2O
		Цепочечный	Рутил, TiO_2
	Ионная и водородная	Слоистый	Брусит, $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Класс минерала	Тип химической связи	Мотив структуры	Пример минерала, формула
Карбонаты	Ковалентная в анионе, ионная между катионом и анионом	Островковый	Кальцит, $\text{Ca}[\text{CO}_3]$
Сульфаты			Ангидрит, $\text{Ca}[\text{SO}_4]$
Фосфаты			Апатит, $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3$

• *Минеральный тип* – совокупность нескольких минеральных классов, объединенных родственным характером связи между структурными единицами, их координации и упаковки.

• *Минеральный класс* – совокупность минералов, родственных по характеру анионов или катионов в комплексных анионах.

• *Минеральный подкласс* – совокупность минералов, объединенных общностью их структуры.

• *Минералов семейство* – совокупность минералов переменного химического состава, но с близкой структурой, или же одинакового состава, но с разной структурой.

Классификация по симметрии (геометрическому строению):

- по сингонии (кристаллографической системе);
- по классу симметрии (табл. 6.8);
- по структурному типу (табл. 6.9);
- по типу плотнейшей упаковки.

Классификация по природе структурных единиц и характеру связи между ними.

В соответствии с характером структурных элементов и межатомных взаимодействий (см. табл. 6.5) различают структуры:

- атомные, или ковалентные (образованы атомами, которые удерживаются ковалентными связями);
- ионные (образованы ионами, которые удерживаются ионной связью);
- металлические (кристаллы с металлической связью);
- молекулярные (образованы молекулами, которые удерживаются ван-дер-ваальсовой связью).

По типу ассоциации атомов в структурные единицы, т. е. по отсутствию или наличию структурных группировок, внутри которых действуют более сильные связи, чем между группировками (табл. 6.10), различают:

- гомодесмические структуры (все связи внутри структуры равноценны);
- гетеродесмические структуры (структура образована группировками атомов, внутри которых действуют более сильные связи, чем между группировками).

Таблица 6.8

**Классификация минералов
по классу симметрии структуры кристаллов**

Класс симметрии	Элементы симметрии	Символ класса	Пример минералов, формула
Примитивный	L_1	1	Тригидрат тартрата стронция, $\text{Sr}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	L_3	3	Гексагидрат периодата натрия, $\text{Na}_2\text{I}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	L_4	4	Вульфенит, $\text{Pb}[\text{MoO}_4]$
	L_6	6	Нефелин, $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$
	$4L_33L_2$	23	Хлорат натрия, $\text{Na}[\text{ClO}_3]$
Центральный	C	$\bar{1}$	Халькантит, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	L_4PC	$4/m$	Шеелит, CaWO_4
	L_3C	$\bar{3}$	Диоптаз, $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
	L_6PC	$6/m$	Апатит, $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$
	$4L_33L_23PC$	$m\bar{3}$	Пирит, $\text{Fe}[\text{S}_2]$
Планальный	P	m	Хильгардит
	L_22P	$2mm$	Гемиморфит, $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	L_33P	$3m$	Шерл, $\text{NaFe}_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot (\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$
	L_44P	$4mm$	$\text{AgF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	L_66P	$6mm$	Гриноцит, CdS
	$4L_33L_26P$	$\bar{4}3m$	Сфалерит, ZnS
Аксиальный	L_2	2	Сахароза, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
	$3L_2$	222	Эпсомит, $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	L_33L_2	32	α -Кварц, SiO_2
	L_44L_2	422	NiS
	L_66L_2	622	β -Кварц, SiO_2
	$3L_44L_36L_2$	432	Нашатырь, NH_4Cl
Планаксиальный	L_2PC	$2/m$	Реальгар, As_4S_4
	$3L_23PC$	mmm	Оливин, $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$
	L_33L_23PC	$\bar{3}m$	Кальцит, CaCO_3
	L_44L_25PC	$4/mmm$	Касситерит, SnO_2
	L_66L_27PC	$6/mmm$	Берилл, $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
	$3L_44L_36L_29PC$	$m\bar{3}m$	Флюорит, CaF_2
Инверсионно-примитивный	L_{4i}	$\bar{4}$	Канит, $\text{Ca}_2\text{BaSO}_4(\text{OH})_4$
	L_3P	$\bar{6}$	$\text{Ag}_2\text{H}[\text{PO}_4]$
Инверсионно-планальный	L_33L_24P	$\bar{6}m2$	Бенитоит, $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$
	$L_{4i}2L_22P$	$\bar{4}2m$	Халькопирит, CuFeS_2

Таблица 6.9

**Классификация минералов
по структурному типу кристаллов**

Структурный тип	Тип решетки, пространственная группа симметрии	Базис решетки	Примеры кристаллов
Галита (NaCl)	Кубическая гранецентрированная, $Fm\bar{3}m$	$\text{Cl} \left(000, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \right);$ $\text{Na} \left(\frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \right)$	KCl, AgCl, LiF, LiCl, NaF, MnO
CsCl	Кубическая примитивная, $Pm\bar{3}m$	Cl (000); Cs (000)	CsBr, CsI, NH ₄ Cl, NH ₄ Br
Флюорита (CaF ₂)	Кубическая гранецентрированная, $Fm\bar{3}m$	$\text{Ca} \left(000, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \right);$ $\text{F} \left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \right.$ $\left. \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4} \right)$	SrF ₂ , BaF ₂ , BaCl ₂ , PbO ₂ , ThO ₂ , UO ₂
Меди	Кубическая гранецентрированная, $Fm\bar{3}m$	$\text{Cu} \left(000, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \right)$	Ag, Au, Pt
Сфалерита (ZnS)	Кубическая гранецентрированная, $F\bar{4}3m$	$\text{S} \left(000, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \right);$ $\text{Zn} \left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4} \right)$	CuCl, CuI, AgI
Алмаза	Кубическая гранецентрированная, $Fd\bar{3}m$	$\text{C} \left(000, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \right.$ $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4},$ $\left. \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4} \right)$	Ge, Si
Графита	Примитивная гексагональная, $P6_3/mmc$	$\text{C} \left(000, 00\frac{1}{2}, \frac{3}{3}\frac{1}{3}u, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}+u \right)$	

**Классификация минералов по типу ассоциации атомов
и мотиву структуры**

Тип ассоциации атомов	Мотив структуры	Пример и особенности структуры
Гетеродесмический	Каркасный	Структура кристаллической воды (лед), молекулы которой образуют каркас за счет водородных связей; внутри молекул связи ковалентные
	Слоистый	В структуре графита связь между атомами углерода в слое ковалентная, а между слоями – ван-дер-ваальсова. Слоистые структуры характерны для MoS_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ силикатов
	Ленточный	Бесконечные сдвоенные цепочки кремнекислородных тетраэдров в роговой обманке
	Цепочечный	Бесконечные единичные цепочки тетраэдров (фрагменты типа $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$), удерживаемые в структуре пироксена
	Островковый	Твердый кислород (молекулы O_2 удерживаются силами Ван-дер-ваальса); ромбическая сера (кольца S_8), оливин – $(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$ (островки $[\text{SiO}_4]^{4-}$ удерживаются ионами Mg^{2+} и Fe^{2+})
Гомодесмический (связи все равноценные)	Координационный	Структуры галита, сильвина, флюорита – связи ионные; меди, золота, серебра – связи металлические; сфалерита, алмаза, кристобалита (SiO_2 , обработанный при высокой температуре) – связи ковалентные; кристаллические решетки благородных газов – связи ван-дер-ваальсовы

По мотиву структуры, т. е. виду связи структурных группировок в пространстве, их протяженности, характеру межатомных расстояний различают минералы:

- координационные;
- каркасные;
- островковые;
- цепочечные;
- ленточные;
- слоистые.

6.8. Классификация горных пород

Горные породы отличаются по следующим признакам:

- условиям залегания в земной коре (на глубине до 16 км 95 % массы земной коры составляют магматические и метаморфические горные породы, 75 % поверхности Земли покрыто осадочными породами);
- химическому и минеральному составу (табл. 6.11);
- структуре (особенности расположения в породах минералов и их размеры);
- наличию рудных и нерудных полезных ископаемых.

Таблица 6.11

Классификация горных пород по минеральному составу

Порода	Породообразующие минералы
Мономинеральные породы	
Известняк	Кальцит
Мрамор	Кальцит
Кварцит	Кварц
Дунит	Оливин
Полиминеральные породы	
Гранит	Полевые шпаты (микроклин, ортоклаз, плагиоклаз), кварц, слюда (биотит, мусковит)
Базальт	Плагиоклазы (лабрадорит, анортит и др.), авгит, роговая обманка, оливин
Пегматит	Кварц, калиевый полевой шпат

По содержанию SiO_2 (масс. %) различают горные породы: ультракислые (больше 75), кислые (65–75), средние (52–65), основные (45–52), ультраосновные (меньше 45) и щелочные (50–60 масс. % SiO_2 и до 20 масс. % $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$).

6.9. Состав и формулы минералов

В состав минералов входят все стабильные и долгоживущие изотопы, кроме инертных газов. Последние могут накапливаться как продукты радиоактивного распада в полости минералов.

По содержанию в минерале различают:

- *видообразующие элементы* (единицы и десятки масс. %), по числу которых в минерале выделяют простые вещества, бинарные и более сложные соединения;
- *элементы примеси* (сотые доли масс. %), к которым относятся редкие и рассеянные элементы.

Примеси могут быть структурными (изоморфными) и механическими (адсорбированные газо-жидкие микровключения, микроскопические и субмикроскопические включения).

В состав минерала может входить вода:

- *связанная*, или *конституционная*, входит в ионном виде (OH^- , H_3O^+), образует наиболее прочные связи в кристаллической структуре;
- *кристаллизационная*, входит в виде молекул, число которых в решетке кристалла постоянно (например, гипс – $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
- *свободная* (адсорбированная, капиллярная, межслоевая и др.), количество которой непостоянно, что обозначается символом *aq* или $n\text{H}_2\text{O}$. Например, в гидромусковите: $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Состав минерала может быть охарактеризован формулой.

Эмпирическая формула отражает мольные соотношения входящих в состав минералов элементов, которые в формуле записывают слева направо по мере увеличения номера группы в периодической системе, а элементы одной группы – по мере уменьшения их порядкового номера.

Кристаллохимическая формула отражает связь состава со структурой. В формуле сначала записываются катионы, а затем анионы. Комплексные анионы заключаются в квадратные скобки, например $[\text{SO}_4]$. Затем в круглых скобках записывают дополнительные анионы, например (F, OH). Число молекул воды, входящей в состав минерала, записывают в конце формулы. Изоморфные элементы записываются в круглых скобках через запятую. Дополнительно может указываться мотив структуры. Например, запись $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]^\infty$ – цепочечная структура сподумена; $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{2\infty}(\text{OH})_2$ – слоистая структура талька; $\text{NaAl}[\text{Si}_3\text{O}_8]^{3\infty}$ – каркасная структура альбита.

Стехиометрическая формула – химическая формула, установленная по числу атомов каждого сорта, приходящихся на одну элементарную ячейку кристалла.

6.10. Примеры решения задач по определению структуры, состава и формул минералов

Пример. 6.1. Определить эмпирическую формулу халькопирита, анализ состава которого представлен следующим соотношением элементов (масс. %): $\text{Cu} : \text{Fe} : \text{S} = 34,40 : 30,47 : 35,87$.

Решение. Для определения формулы минерала необходимо установить мольные соотношения элементов в минерале, которые определяются как частное от деления массовой доли каждого элемента в минерале на его относительную атомную массу (табл. 6.12).

Таблица 6.12

Компонент	Соотношения элементов, масс. %	Относительная атомная масса	Количество элемента	Мольные соотношения
Cu	34,40	63,54	0,543	1
Fe	30,47	55,85	0,544	1
S	35,87	32,06	1,117	2

Следовательно, эмпирическая формула халькопирита CuFeS_2 .

Пример 6.2. Определить стехиометрическую формулу галита (хлорида натрия) из рассмотрения структуры его элементарной ячейки.

Решение. Элементарная ячейка галита является кубической гранцентрированной, ее можно описать в терминах плотнейшей упаковки. В ней ионы хлора (радиус 0,181 нм) занимают положения шаров кубической плотнейшей упаковки, а ионы натрия (радиус 0,102 нм) – октаэдрические пустоты (рис. 14).

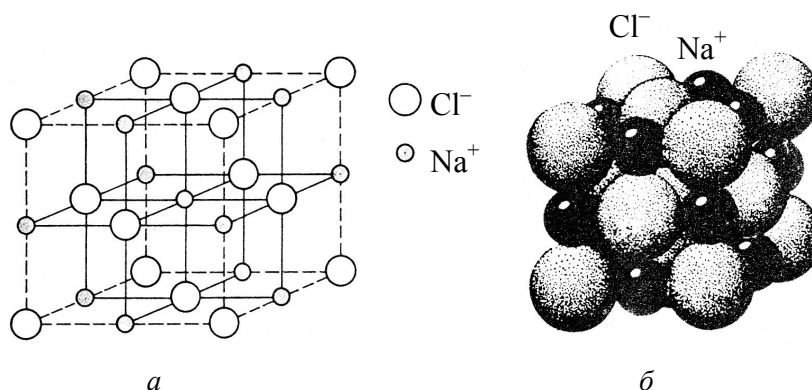


Рис. 14. Модели кристаллической структуры NaCl в виде элементарной ячейки (*a*) и кубической плотнейшей упаковки (*б*)

Результаты вычислений числа ионов-шаров, приходящихся на одну элементарную ячейку галита, представлены в табл. 6.13.

Таблица 6.13

Положение позиции	Число позиций для Na^+	Число позиций для Cl^-
Центр ячейки (принадлежит одной ячейке)	1	0
Центр грани (двум ячейкам), число граней – 6	0	$(6 \cdot 1/2) = 3$
Ребро (четырем ячейкам), число граней – 12	$(12 \cdot 1/4) = 3$	0
Вершина (восьми ячейкам), число вершин – 8	0	$(8 \cdot 1/8) = 1$
Всего в ячейке занято позиций	4	4

Таким образом, в элементарной ячейке галита 4 позиции заняты ионами натрия и 4 – ионами хлора. Поэтому можно записать стехиометрическую формулу галита Na_4Cl_4 , или в сокращенном виде NaCl . Заметим, что эта формула передает лишь стехиометрическое соотношение между числом ионов натрия и числом ионов хлора в кристаллической структуре галита.

Пример 6.3. При 20°C железо имеет объемноцентрированную кубическую элементарную ячейку ($a = 0,287$ нм); при 950°C – гранецентрированную ($a = 0,366$ нм), при 1425°C – объемноцентрированную ($a = 0,294$ нм). Рассчитайте для каждой температуры:

- а) плотность железа;
- б) атомный радиус железа;
- в) объем элементарной ячейки;
- г) плотности упаковок шаров-атомов.

Решение. Кубическая объемноцентрированная элементарная ячейка характеризуется положением узлов в вершинах и центре куба, следовательно, на одну элементарную ячейку приходится 2 атома. Их координаты (базис решетки): 000 и $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

Плотность вещества определяется как отношение массы вещества к его объему. Плотность вещества можно определить, например, зная массу элементарной ячейки и ее объем. Масса элементарной ячейки равна сумме масс атомов, приходящихся на элементарную ячейку. Число атомов соответствует базису ячейки, т. е. равно 2. Масса атома может быть определена как отношение молярной массы железа $M(\text{Fe})$ к постоянной Авогадро:

$$m_a = \frac{M(\text{Fe})}{N_A}.$$

Объем кубической элементарной ячейки ($V_{\text{яч}}$) равен

$$V_{\text{яч}} = a^3,$$

где a – параметр ячейки.

Поэтому плотность вещества равна

$$\rho = \frac{2M(\text{Fe})}{N_A a^3}.$$

Плотность упаковки определяется как отношение объема элементарной ячейки, занятой шарами-атомами, ко всему объему ячейки. Для этого необходимо знать радиус шара-атома, который может быть найден из предположения, что шары касаются друг друга. В объемноцентрирован-

ной ячейке касание шаров происходит по большой диагонали куба, длина которой равна $a\sqrt{3}$ или 4 радиусам шара-атома. Поэтому значение радиуса шара-атома железа

$$r(\text{Fe}) = \frac{a\sqrt{3}}{4}.$$

С учетом этого плотность (α) упаковки равна

$$\alpha = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3(\text{Fe})}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8}.$$

В случае кубической гранецентрированной ячейки на одну элементарную ячейку приходится 4 атома железа, а касание их происходит по диагонали грани. Поэтому плотность можно определять по формуле

$$\rho = \frac{4M(\text{Fe})}{N_A a^3},$$

а радиус атома железа равен

$$r(\text{Fe}) = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

и соответственно

$$\alpha = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3(\text{Fe})}{a^3} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6}.$$

Ответы на все вопросы примера даны в табл. 6.14.

Таблица 6.14

Параметры кристаллической решетки железа	Температура, °C		
	20	950	1425
Плотность, г/см ³	7,87	7,59	7,32
Радиус атома, нм	0,124	0,129	0,127
Объем ячейки, м ³	$2,3 \cdot 10^{-30}$	$4,9 \cdot 10^{-30}$	$2,5 \cdot 10^{-30}$
Плотность упаковки, %	68	74	68

Требования к знаниям и умениям

Изучив эту тему, вы должны уметь:

- Характеризовать кристаллическое состояние вещества Земли, объяснять причины его многообразия.

- Обсуждать подходы к описанию и классификации минералов. Характеризовать основные типы структур минералов.
- Использовать понятия теории симметрии кристаллов для описания структуры минералов.
- Характеризовать основные типы кристаллических решеток: рассчитывать число структурных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, указывать координаты узлов и индексы Миллера для плоскостей, указывать базис и метрику решетки, по типу элементарной ячейки определять стехиометрическую формулу кристаллического вещества.
- Обсуждать возможности использования принципа плотнейшей упаковки для описания структуры кристаллов.
- Изображать элементарные ячейки для кубической и гексагональной плотнейших упаковок, указывать положение в них тетраэдрических и октаэдрических пустот.
- Рассчитывать размеры пустот в кристаллической структуре, плотности вещества.
- Называть способы определения размеров атомов и ионов, факторы, их определяющие.
- Использовать уравнения Борна – Ланде и Капустинского для оценки энергии кристаллической решетки, а по этому значению обсуждать устойчивость ионных соединений.
- Обсуждать влияния типа химической связи на особенности структуры и свойства кристаллов.
- По данным химического анализа и типу структуры кристаллов определять формулу минерала.

Глава 7

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СИЛИКАТОВ

7.1. Предметно-проблемное поле

- Как зависит структура силикатов от типа соединений его структурных единиц – кремнекислородных тетраэдров?
- Каким образом структуры силикатных анионов связаны с их формульным составом?
- Какие корреляции существуют между структурой силиката и его свойствами?

7.2. Общие особенности состава и структуры силикатов

Класс силикатов является самым большим по числу минеральных видов – около 30 % от числа всех минералов. На долю силикатов и алюмосиликатов приходится около 75 % объема земной коры.

Рентгеноструктурные исследования выявили следующие общие черты строения силикатов и их аналогов.

- Координационное число кремния по отношению к кислороду равно 4: атомы этих элементов образуют кремнекислородные тетраэдры SiO_4^{4-} , которые являются основной структурной единицей силикатов. Длина связи Si–O составляет 0,154–0,170 нм, а связи Si–Si – 0,306 нм. Угол связи Si–O–Si 145° , однако в некоторых соединениях может достигать 180° .

- Кремнекислородные тетраэдры могут быть одиночными (рис. 15) или образовывать полимерные структуры (ленты, слои, трехмерные сетки; рис. 16–20). Практически бесконечное разнообразие структур силикатов обусловлено многочисленностью способов полимеризации кремнекислородных тетраэдров и различным сочетанием входящих в структуру силикатов 60–70 химических элементов. Соединение группировок $[\text{SiO}_4]^{4-}$ или $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]^{4-}$ осуществляется только через вершины. Общая вершина (атом кислорода) может соединять только два тетраэдра.

- Химическая связь в силикатах носит смешанный – ионно-ковалентный характер, с разной степенью ионности в минералах разной структуры и с различными катионами. Связь внутри тетраэдра ковалентная, между одиночными тетраэдрами или анионными группировками связь осуществляется через катионы калия, натрия, магния и железа по механизму образования ионной связи.

- Алюминий может находиться в силикатах в качестве катиона, занимая октаэдрические позиции между кислородом (например, в каоли-

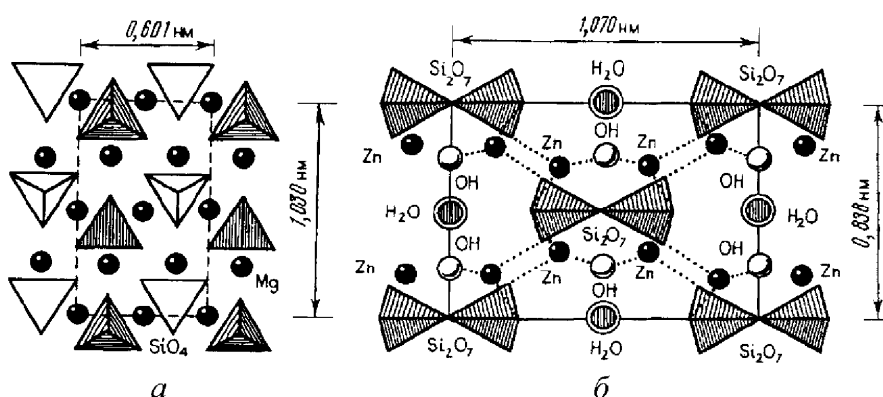


Рис. 15. Схемы кристаллической структуры островковых силикатов: а – оливина; б – гемиморфита

ните – $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, или входить в кремнекислородный анион, занимая позиции кремния, т. е. размещаться в центре тетраэдров, например в микроклине – $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. Минералы первого типа называются *силикатами*, второго – *алюмосиликатами*. Есть минералы, в которых алюминий представлен и как катион и одновременно входит в состав аниона, например в мусковите – $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Поскольку размер тетраэдров $[\text{AlO}_4]^{5-}$, их конфигурация и характер химической связи отличны от $[\text{SiO}_4]^{4-}$, то пределы замещения кремния на алюминий ограничены. Установлено, что в силикатах в кремнекислородных тетраэдрах алюминий может замещать не более половины кремния.

• Помимо кремнекислородных анионных радикалов, во многих силикатах и алюмосиликатах есть дополнительные анионы – OH^- , CO_4^{2-} , SO_4^{2-} , S_2^{2-} , BO_3^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

Основные характеристики силикатов представлены в таблице.

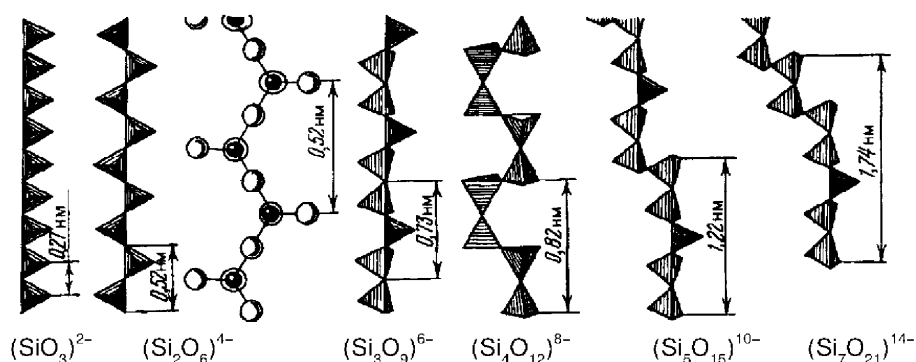


Рис. 16. Схемы кристаллических структур цепочечных силикатов: цепочки тетраэдров отличаются периодом идентичности (указан над стрелками), что определяет формулу минерала

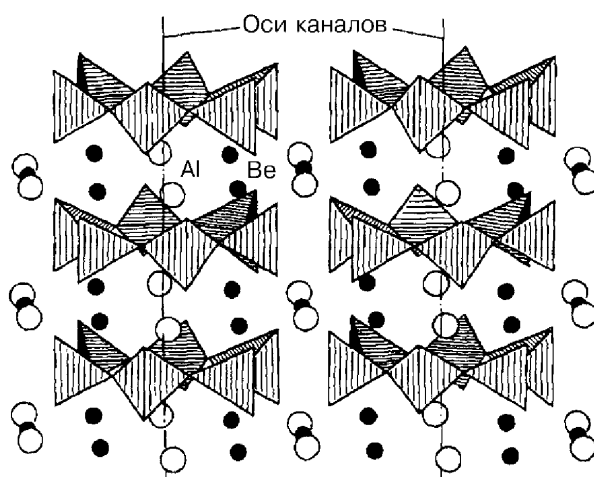


Рис. 17. Схема кристаллической структуры кольцевого силиката (берилла)

Кристаллохимические особенности, физические свойства и условия образования природных силикатов

Классификационная группа	Мотив структуры, структурная единица (тип аниона). Характер связи	Число об- щих вер- шин между $[\text{SiO}_4]^{4-}$	Отно- шение $\text{Si}:\text{O}$	Примеры минералов (название, формула)	Свойства (относительно силикатов)	Условия образования
Островковые	Изолированные плотноупакованные кремнекислородные тетраэдры, SiO_4^{4-} . Соединяются через ионы металлов	0	1:4	Оливин (Mg, Fe) $_2$ [SiO $_4$]; топаз Al $_2$ [SiO $_4$]F $_2$; циркон Zr[SiO $_4$]	Изометрическая форма, высокая твердость, повышенная плотность, высокий показатель преломления, бесцветные или слабоокрашенные кристаллы	В магматических, метаморфических и метасоматических процессах преимущественно при высоких температурах и давлениях
Кольцевые	Замкнутые кольца из двух, трех и т. д. тетраэдров, две вершины каждого из которых являются общими для соседних тетраэдров; $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$. Связь между кольцами через ионы металлов	1 2 2	1:3,5 1:3 1:3	Берилл (изумруд, аквамарин) Ba $_3$ Al $_2$ [Si $_6$ O $_{18}$]; кордиерит (Mg, Fe) $_2$ Al $_3$ [AlSi $_5$ O $_{18}$] $\times$ $n\text{H}_2\text{O}$	Изометрическая форма, средняя до высокой твердость, наименьшая плотность, возрастающая с уменьшением диаметра колец, низкий показатель преломления, уменьшающийся с увеличением диаметра колец, цвет разнообразный	В пегматитовых, высокотемпературных гидротермальных, метасоматических процессах
Цепочечные	Бесконечные единичные цепочки тетраэдров $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$	2	1:3	Воластонит Ca $_3$ [Si $_3$ O $_9$]; родонит CaMn $_4$ [Si $_5$ O $_{15}$]	Столбчатый, дощатый, игольчатый, волосовидный облик кристаллов, средняя плотность и твердость, средний показатель преломления	В магматических, гидротермальных, при метаморфизме осадочных месторождений

Ленточные	Бесконечные вдвоенные цепочки тетраэдров, две или три вершины каждого из которых являются общими для соседних тетраэдров $\text{Si}_2\text{O}_{11}^{6-}$. Связь между лентами через ионы металлов	2 или 3	1:3	Роговая обманка (Ca, Na)(Mg, Fe) ₄ (Al, Fe)[(Si, Al) ₄ O ₁₁](OH) ₂	Призматический облик кристаллов, средняя плотность, повышенная твердость, средний показатель преломления	В магматических, гидротермальных, при метаморфизме осадочных месторождений
Листовые (слоистые)	Бесконечные слои тетраэдров, три вершины каждого из которых являются общими для соседних тетраэдров $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Связь между слоями через ионы металлов	3	1:2,5	Тальк $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Глинистые минералы: каолинит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$. Слюды: мусковит $\text{KA l}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$	Ярко выраженная анизотропия, таблитчатый, пластинчатый, листоватый или чешуйчатый облик, низкая твердость и плотность, средний до низкого показатель преломления	В эндогенных процессах формируются слюды, тальк, пиррофиллит, серпентин, хлориты; в экзогенных – минералы групп каолинита, монтмориллонита, гидрослюда
Каркасные	Неограниченный трехмерный каркас из тетраэдров со всеми четырьмя вершинами, общими для соседних тетраэдров. В пустотах располагаются атомы или атомные группировки других элементов	4	1:2	Полевые шпаты: микроклин $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. Цеолииты: гейландит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Преимущественно изометрический облик, «рыхлая» структура, средняя твердость и наименьшая плотность, светлая окраска и наименьший показатель преломления	Полевые шпаты образуются в магматических процессах, в гидротермальных условиях, при метаморфизме. Цеолииты – низкотемпературные минералы, образуются либо гидротермальным путем, либо в ходе диагенеза осадочных пород, либо в почвах

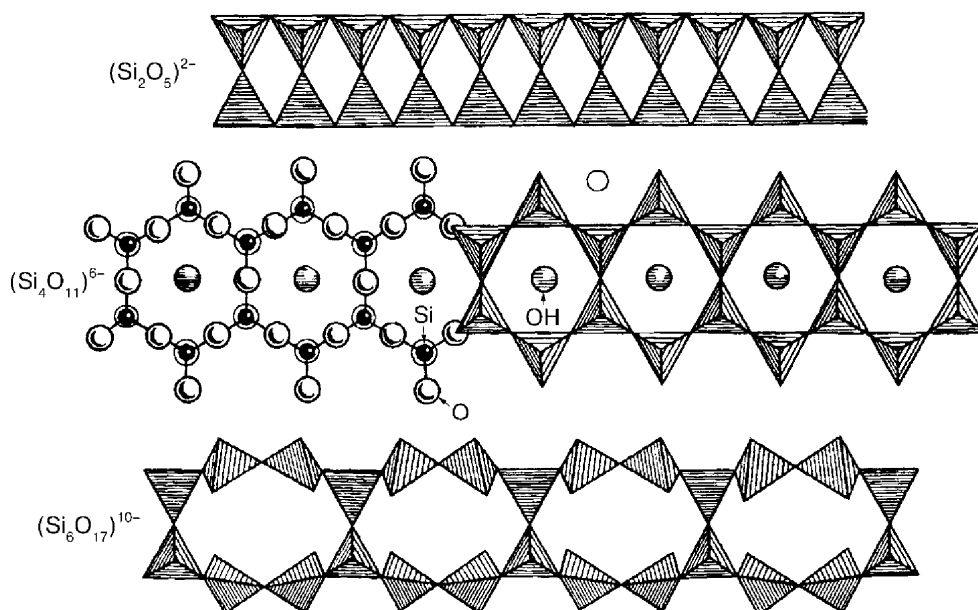


Рис. 18. Схемы кристаллической структуры ленточных силикатов

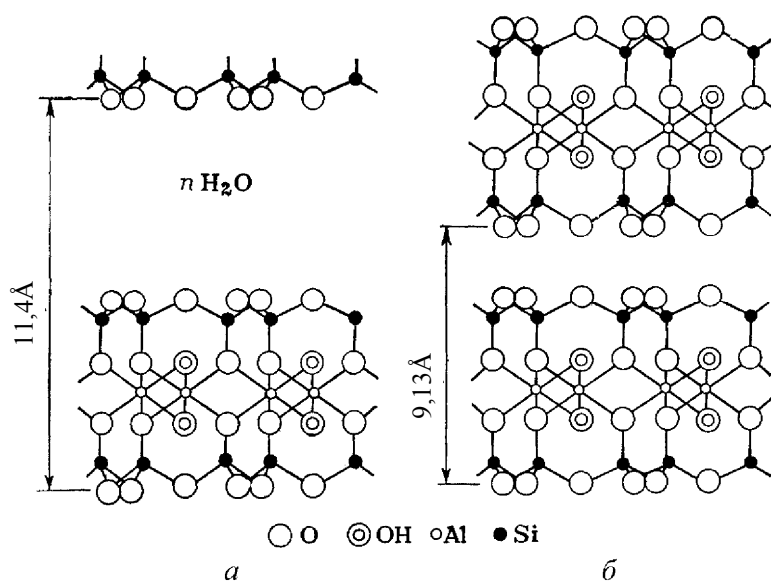


Рис. 19. Масштабная схема структуры слоистых силикатов:

a – монтмориллонита $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; *б* – пиррофиллита $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. В межпакетное пространство монтмориллонита в зависимости от влажности воздуха и характера межатомных катионов может входить различное количество воды. Молекулы воды за счет водородных связей в межпакетном пространстве образуют гексагональную упаковку. Это приводит к разбуханию глин. Способность к набуханию зависит от вида межпакетных катионов. При наличии сильно поляризующих ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ вода связана в структуре прочнее, чем в случае ионов K^+ , Na^+ . Для монтмориллонитов характерна высокая способность к адсорбции и катионному обмену в межпакетном пространстве

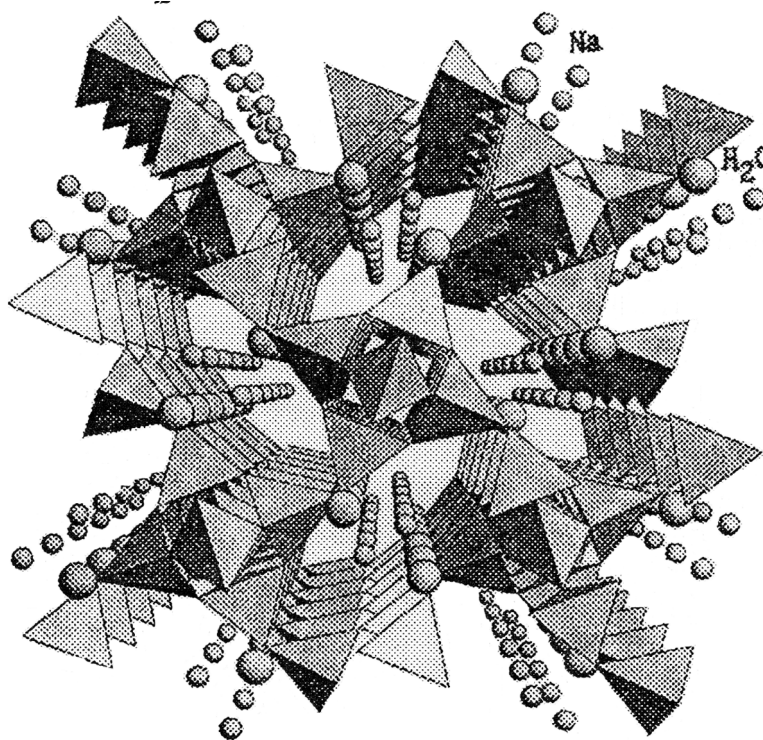


Рис. 20. Схема кристаллической структуры каркасного алюмосиликата натроллита ($\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Требования к знаниям

Изучив эту тему, вы должны уметь:

- Обсуждать строение силикатов. Объяснять многообразие их структур.
- По формуле силиката указывать мотив структуры.
- Описывать структурные свойства и различия между классами силикатов, устанавливать связь между ними и свойствами силикатов.

Глава 8

ФАКТОРЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

8.1. Предметно-проблемное поле

- Какие подходы можно использовать для выяснения склонности химических элементов к минералообразованию?
- Чем обусловлено многообразие минералов в природе и в то же время ограниченность числа минеральных видов?

- Почему в глубинных условиях Земли число минеральных видов значительно меньше, чем на поверхности?
- Какие корреляции существуют между свойствами химических элементов и их склонностью к минералообразованию?
- Какие факторы определяют состав и структуру минералов?
- Каковы условия изоморфизма и какие модели используются для объяснения этого явления?
- Как условия среды минералообразования влияют на формирование структуры и устойчивость минералов? Можно ли это спрогнозировать?

8.2. Основные понятия

Изоморфизм – явление замены в структуре минерала одних химических элементов (атомов, ионов или целых блоков) другими без изменения типа кристаллической структуры. Термин введен в 1819 г. Э. Митчерлихом для описания подобных по форме кристаллов разных веществ. Позднее оказалось, что такие кристаллы подобны и по своей кристаллической структуре и могут образовывать между собой твердые растворы. Среди минералов нет абсолютно чистых веществ. В их структуру входят различные химические примеси или, наоборот, возникают дефекты за счет потери ионов, ввиду чего образуются структуры переменного состава. Например, магнезит (MgCO_3) и сидерит (FeCO_3) изоморфны друг другу и между ними в природе возможно образование непрерывного ряда твердых растворов, в которых ионы железа и магния изоморфно замещают друг друга. Чтобы показать это, в формуле минерала изоморфные элементы записываются в круглых скобках через запятую. Так, при изоморфном замещении в магнезите части ионов магния ионами железа записывают: $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$, а при изоморфном замещении железа магнием в сидерите – $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{CO}_3$. Заметим, что нельзя записывать MgFeCO_3 , так как это не соответствует валентностям элементов. Если известны точные количественные соотношения изоморфных элементов, то формулу минерала записывают с их учетом, например $(\text{Mg}_{0,8}, \text{Fe}_{0,2})_{1,0}\text{CO}_3$, где сумма индексов у магния и железа равна единице. Почти треть всех стабильных элементов либо не образует собственных минералов, либо образует их очень мало (см. таблицу), а встречается в виде изоморфных замещений. Большая часть рудных металлов (Cr, Cu, Zn, Sn, U, Hg) рассеяны в горных породах в виде изоморфных примесей.

**Распространенность химических элементов в земной коре
и число минералов для них**

Химический элемент	Содержание в земной коре, ат. %	Число минералов	Химический элемент	Содержание в земной коре, ат. %	Число минералов
O	53,39	2909	Fe	1,31	883
H	17,25	1921	K	1,05	288
Si	16,11	906	C	0,51	272
Al	4,80	714	Ti	0,22	196
Na	1,82	560	Cl	0,10	220
Mg	1,72	555	F	0,07	221
Ca	1,41	867	S	0,05	761

Изоморфными называют элементы, которые могут взаимно замещать друг друга в одинаковых позициях кристаллической структуры минерала.

Парагенные ассоциации элементов – совместное концентрирование элементов, обусловленное близостью свойств элементов. Это понятие применяется к минералам, рудным месторождениям, корам выветривания, геологическим формациям, земным оболочкам, Земле в целом.

Твердые растворы – фазы переменного состава, находящиеся в состоянии химического (термодинамического) равновесия. Отличаются от жидких растворов наличием дальнего порядка и более сильным взаимодействием частиц в твердом состоянии. Еще одним из объективных факторов образования твердых растворов служит характер изменения физических свойств системы в зависимости от состава. При образовании твердых растворов обычно происходит деформационное искажение кристаллической решетки из-за различий в размерах атомов растворителя и растворенного вещества. При этом различие в размерах атомов компонентов при образовании неограниченных твердых растворов не должно превышать 8–15 %. Способность к образованию твердых растворов определяется характером химической связи, близостью кристаллохимического строения и размером атомов компонентов. По механизму образования различают:

- твердые растворы внедрения характеризуются встраиванием атомов растворенного вещества в междоузлия кристаллической решетки вещества-растворителя, без вытеснения при этом атомов или ионов исходной структуры;
- твердые растворы вычитания характеризуются недостатком одного из компонентов кристаллической структуры в соответствующей подрешетке;

- твердые растворы замещения образуются при замещении растворенными атомами или ионами атомов, или ионов того же заряда в принадлежащих им позициях исходной структуры вещества-растворителя.

Большинство породообразующих минералов характеризуется переменным содержанием двух или более своих компонентов и обнаруживает признаки твердых растворов.

8.3. Факторы, определяющие кристаллическую структуру и состав минералов

Содержание и распространенность химических элементов в минералах контролируется следующими группами факторов:

- геометрические факторы (число и размер атомов, особенность кристаллической структуры минерала, координационное окружение);
- факторы химической связи (поляризационные свойства структурных единиц, их заряд, электронное строение атомов, тип химической связи);
- термодинамические факторы (энергетическая устойчивость кристаллической решетки, термодинамические условия формирования минералов).

8.4. Условия изоморфизма

- Электронейтральность кристаллической решетки. Это условие соответствует закону сохранения заряда в химических реакциях.
- Близость радиусов атомов или ионов, замещающих друг друга (геометрический критерий изоморфизма). Принято считать (правило Гримма – Гольдшмидта), что относительное различие радиусов замещающих друг друга атомов не должно превышать 15 % ($\Delta r/r < 0,15$). Это условие установлено эмпирически. Для образования непрерывного ряда твердых растворов замещения необходимо, чтобы крайние члены этого ряда были изоструктурны.
- Одинаковые координационные числа атомов и тип пространственной конфигурации химических связей.
- Близость по химическим свойствам элементов (сходство в электронном строении атомов или ионов, одинаковый характер химической связи) и при этом их химическая индифферентность друг к другу. Условием, благоприятным изоморфному замещению, считается случай,

когда разность между значениями относительной ЭО взаимозаменяющих элементов не превышает 0,4.

Все эти условия должны соблюдаться одновременно. В то же время пределы взаимной смесимости расширяются с ростом температуры, давления и концентрации.

8.5. Механизмы изоморфизма

Теория изоморфизма разработана на основе моделирования процессов образования твердых растворов. Она включает несколько вариантов механизмов изоморфных замещений, различающихся учетом заряда участвующих в замещении ионов и способом сохранения при этом электронейтральности кристаллической структуры.

Замещение катиона катионом с большим зарядом возможно:

- с образованием катионной вакансии, например, при изоморфном замещении иона Zn^{2+} в сфалерите ионом In^{3+} , условие электронейтральности решетки кристалла будет соблюдаться, если каждые три иона цинка будут замещены двумя ионами индия:



При этом возникнут катионные вакансии – незанятые позиции цинка в решетке сфалерита: $(\text{Zn}_{1-3x}, \text{In}_{2x}, V_x)\text{S}$, где V_x – x катионных вакансий. Возможно образование минерала состава, отвечающего стехиометрической формуле $(\text{Zn}_{0,97}, \text{In}_{0,03})\text{S}$;

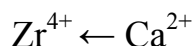
- с внедрением аниона в междоузлие решетки, например, при внедрении Y^{3+} в структуру CaF_2 (флюорит); электронейтральность при замене одного иона кальция на один ион иттрия может быть достигнута, если в междоузлие флюорита на каждый замещающийся катион дополнительно внедряется анион фтора:



При этом можно записать стехиометрическую формулу, отражающую состав образующейся кристаллической структуры $(\text{Ca}_{1-x}, \text{Y}_x)\text{F}_{2+x}$.

Замещение катиона катионом с меньшим зарядом возможно:

- с образованием анионных вакансий, например, при замене иона циркония Zr^{4+} ионом кальция Ca^{2+} в структуре ZrO_2 , условие электронейтральности достигается при вычитании из решетки иона O^{2-} с образованием кислородных вакансий:



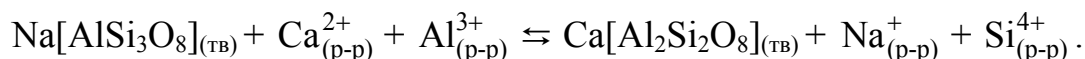
образуется $(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ca}_x)\text{O}_{2-x}$;

- с внедрением катиона в междоузельные позиции, незанятые в исходной структуре, например, при замещении иона кремния в структуре кварца ионом алюминия; условие электронейтральности достигается при внедрении в междоузлия одновалентных ионов, например Na^+ , компенсирующих недостающий заряд алюминия:



при этом образуется $\text{Na}_x(\text{Al}_x, \text{Si}_{1-x})\text{O}_2$.

Химизм процессов изоморфных замещений можно рассмотреть на примере изоморфно связанных структур альбита $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и анортита $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$:

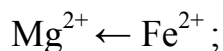


8.6. Типы изоморфизма

В соответствии с представлениями о механизме протекания изоморфных замещений выделяют следующие типы изоморфизма.

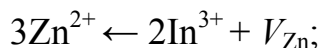
По характеру сохранения электронейтральности кристаллической решетки (типу компенсации валентности):

а) *изовалентный изоморфизм*, когда изоморфные ионы имеют одинаковые заряды, например в оливине $(\text{Mg}_{0,6}, \text{Fe}_{0,4})_2[\text{SiO}_4]$:

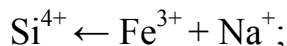


б) *гетеровалентный изоморфизм*, когда замещающие ионы имеют заряды различной величины:

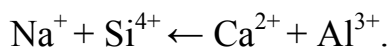
- с уменьшением числа атомов в структуре и образованием дырочных вакансий, например в сфалерите с образованием $(\text{Zn}_{0,97}, \text{In}_{0,03})\text{S}$:



- с увеличением числа атомов и внедрением примесных катионов в междоузлия, например в аместите:

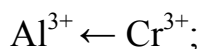


- с сохранением числа атомов и замещением одинаковых позиций, например в альбите с образованием анортита:



По числу участвующих в замещении атомов:

а) *двухатомный изоморфизм*, например в корунде Al_2O_3 с образованием рубина $(\text{Al}_{0,9}, \text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$:



б) *многоатомный изоморфизм*, например в альбите с образованием анортита.

По структурному положению изоморфных примесей:

а) *изоморфизм с образованием твердых растворов замещения*, например в магнезите (см. изовалентный изоморфизм);

б) *изоморфизм с образованием катионных (анионных) вакансий*, например в сфалерите (см. гетеровалентный изоморфизм);

в) *изоморфизм с образованием твердых растворов внедрения*, например в кварце с образованием аметиста.

По степени совершенства:

а) *неограниченный, или совершенный, изоморфизм*, при котором возможна полная замена одних атомов другими, когда возможно образование непрерывного ряда твердых растворов;

б) *ограниченный, или несовершенный, изоморфизм*, когда количество изоморфной примеси не может превышать какого-то предела, например в корунде с образованием рубина;

в) *направленный изоморфизм*, когда, например, в золото входит до 20 % меди, а в медь – только 2–3 % золота.

8.7. Генетические факторы изоморфизма

Генетические факторы изоморфизма – это факторы, обусловленные природными физико-химическими условиями формирования минералов. К ним относятся:

- Химическая обстановка среды минералообразования, т. е. химическая природа среды, ее состав и концентрация компонентов раствора-расплава, из которого формируется минерал. Например, несмотря на значительную разницу в значениях ионных радиусов Al^{3+} и Fe^{3+} (более 17 %), при повышении концентрации в расплаве железа и уменьшении концентрации алюминия в ортоклазе появляется примесь железа: $\text{KMg}_3[(\text{Al}, \text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$.

- Температурные условия. Как правило, при более высоких температурах изоморфные замещения происходят легче. Например, хотя для ионов калия и натрия различие в радиусах (радиус калия 0,133 нм и натрия 0,098 нм) превышает геометрический предел изоморфизма (15 %), однако при формировании из магмы калиевого полевого шпата образуются структуры $(\text{K}, \text{Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$.

- Давление. Экспериментально установлено, что если при вхождении изоморфной примеси удельный объем минерала уменьшается (структура становится более компактной), то увеличение давления

расширяет границы изоморфизма (облегчает вхождение изоморфных примесей).

- Кристаллизационные явления. Ввиду анизотропии свойств различные участки кристаллов обладают различной активностью к росту и захвату примесей, что, в частности, может проявиться в мозаичной окраске минералов. Скорость кристаллизации также влияет на изоморфную заместимость: чем она выше, тем больше примесей в кристалле.

Правила изоморфизма Гольдшмидта разработаны в 1930-х гг. при изучении распределения редких элементов в магматических породах и сопоставлении этих результатов со структурой минералов, зарядами и радиусами ионов металлов. Они имеют ограничения:

- Если два иона имеют одинаковые радиусы и одинаковые заряды, то они войдут в кристаллизующийся минерал с равной легкостью.

- Ионы с близкими радиусами и одинаковыми зарядами входят в кристаллическую структуру в количествах, пропорциональных их концентрациям в растворе-расплаве. Это следствие закона действующих масс.

- Если два иона имеют одинаковые заряды, близкие, но не равные радиусы, то в растущий кристалл преимущественно будет переходить ион с меньшим радиусом. Это следствие того, что у ионов с меньшим радиусом при том же заряде более высокая плотность заряда и, следовательно, образуется более прочная связь в структуре.

- Если у двух ионов одинаковые радиусы, но различные заряды, то в растущий кристалл будет преимущественно переходить ион с более высоким зарядом.

- Если у двух ионов близкие радиусы и одинаковые заряды, то ион с более низкой электроотрицательностью будет предпочтительнее концентрироваться в ранних генерациях кристаллизующегося минерала.

Эти правила геохимического разделения элементов (разрешенные и запрещенные сочетания элементов) объясняют и закономерности разделения элементов на отдельные геохимические группы (литофильные элементы, халькофильные элементы) по склонности образовывать устойчивые соединения оксидов и сульфидов в виде минералов.

8.8. Термодинамические факторы, контролирующие образование минералов

Методы термодинамики могут быть использованы для предсказания наиболее стабильных или равновесных минеральных ассоциаций породы при любых заданных температурах и давлении.

К основным идеям термодинамики, используемым в геохимии, относятся следующие¹.

- Атомы (ионы) или их соединения, образующие структуру минерала, можно рассматривать как систему, которая характеризуется определенными фундаментальными свойствами. Эти свойства можно подразделить на два типа: экстенсивные, или емкостные, свойства, которые зависят от количества вещества в системе (масса, объем, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса и др.); интенсивные, которые не зависят от количества вещества в системе (температура, химический потенциал и др.).

- Атомы (ионы) или их соединения в структуре минералов несут определенную энергию, которая изменяется в процессах превращения минералов. При перераспределении и образовании новых соединений химических элементов происходит изменение энергии системы и возникает более устойчивое состояние системы: компоненты всегда перемещаются из области с высоким химическим потенциалом в область с низким химическим потенциалом таким образом, что энтропия системы и окружающей среды повышается.

Для рассмотрения свойств фазы в целом, а не свойств слагающих ее компонентов, рассматривают значение энергии Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), которое при постоянных температуре и давлении равно сумме произведений химического потенциала каждого компонента на его количество в смеси:

$$G = \sum_i \mu_i n_i.$$

Значение изменения энергии Гиббса является термодинамическим критерием возможности самопроизвольного протекания химической реакции в закрытых системах при постоянных температуре и давлении: самопроизвольная реакция термодинамически разрешена, если сумма энергий Гиббса образования продуктов реакции меньше суммы энергий Гиббса реагирующих веществ ($\Delta_r G < 0$).

На значение энергии Гиббса влияет природа реагирующих веществ, их агрегатное состояние, относительное количество веществ, давление и температура. Следует учитывать, что непосредственное экспериментальное определение значений энергий Гиббса часто является исключительно сложной задачей, особенно для геохимических систем.

¹ Здесь дан лишь краткий обзор. Для более подробного знакомства с термодинамическими факторами образования минералов следует обратиться к специальной литературе [19].

По значению энергии Гиббса образования веществ можно оценить их термодинамическую устойчивость: если $\Delta_f G < 0$, то вещество при данной температуре и давлении термодинамически стабильно относительно разложения на простые вещества.

В состоянии системы, отличном от стандартного, изменение значения энергии Гиббса реакции связано с ее стандартным значением ($\Delta_r G^\circ$) и активностью (a) реагирующих веществ уравнением

$$\Delta_r G(T, p) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \frac{\prod_i a^{v_i} (\text{продукты})}{\prod_j a^{v_j} (\text{реагенты})},$$

где v_i и v_j – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

- Все геохимические процессы можно рассматривать как стремящиеся к равновесию. Состояние равновесия в геохимической системе может быть описано уравнением обратимой реакции. Термодинамическим критерием равновесия системы при постоянном давлении и температуре является равенство суммы значений энергий Гиббса образования реагирующих веществ сумме значений энергий Гиббса образования продуктов реакции, или $\Delta_r G = 0$.

- Равновесное состояние, если оно и достигается, редко сохраняется, так как природные условия, в которых образуются и существуют минералы, постоянно изменяются. Изменение состояния окружающей среды инициирует превращения в минералах, которые должны привести к новому равновесному состоянию для данных условий. Вероятное направление этого превращения задается значением изменения величины энергии Гиббса: закрытая система при постоянных температуре и давлении эволюционирует так, что энергия Гиббса стремится к своему минимуму. При этом большое отрицательное значение $\Delta_r G$ означает, что представленная уравнением химическая реакция имеет тенденцию проходить полностью, большое положительное значение $\Delta_r G$ указывает, что реакция должна идти в противоположном направлении.

- Положение равновесия в химическом процессе определяется не только природой реагирующих веществ, но и влиянием температуры и давления. Эта зависимость выражается уравнением

$$\left(\frac{\partial(\Delta_r G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta_r H}{T^2}.$$

Из этого уравнения следует, что если в ходе реакции теплота поглощается ($\Delta_r H > 0$), то повышение температуры сдвигает равновесие реакции в сторону ее продуктов.

Влияние давления можно охарактеризовать уравнением

$$\left(\frac{\partial(\Delta_r G)}{\partial p} \right)_T = \Delta_r V,$$

где $\Delta_r V$ – изменение объема агрегата при полном завершении реакции в указанном направлении.

Если $\Delta_r V < 0$, то увеличение давления будет смещать равновесие в сторону завершения реакции, т. е. способствовать образованию минералов с большей плотностью.

Эти два уравнения являются количественным выражением *принципа Ле-Шателье*: если система находится в состоянии равновесия, то изменение любого фактора, определяющего это равновесие, будет вызывать смещение последнего в направлении, компенсирующем это изменение.

При расчетах значений изменения энергий Гиббса можно руководствоваться следующими правилами, которые лучше выразить с помощью уравнений.

- Значение $\Delta_r G^\circ$ может быть вычислено из значений свободных энергий образования реагирующих веществ и продуктов реакции в стандартном состоянии ($\Delta_f G^\circ$):

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\circ (\text{продукты}) - \sum_j \nu_j \Delta_f G^\circ (\text{реагенты}).$$

Значение $\Delta_r G^\circ(T)$ при определенной температуре может быть вычислено в первом приближении через связь между изменением стандартных значений энтальпии ($\Delta_r H^\circ$) и энтропии реакции ($\Delta_r S^\circ$):

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ(298,15 \text{ K}) - T \Delta_r S^\circ(298,15 \text{ K});$$

а более точно с учетом температурной зависимости теплоемкости:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ(T) = & \Delta_r H^\circ(298,15 \text{ K}) - T \Delta_r S^\circ(298,15 \text{ K}) + \\ & + \int_{298,15}^T \Delta_r C_p^\circ(T) dT - T \int_{298,15}^T (\Delta_r C_p^\circ(T)/T) dT, \end{aligned}$$

где $\Delta_r C_p^\circ(T)$ – изменение теплоемкости в результате реакции:

$$\Delta_r C_p^\circ(T) = \sum \nu_i C_p^\circ(\text{продуктов}, T) - \sum \nu_j C_p^\circ(\text{реагентов}, T);$$
$$C_p^\circ = a + bT + cT^{-2}, \text{ где } a, b, c - \text{эмпирические коэффициенты.}$$

• Значение $\Delta_r G(T, p)$ при определенной температуре и давлении для реагирующих веществ в твердом состоянии может быть определено по уравнению:

$$\Delta_r G(T, p) = \Delta_r G^\circ(T, p=1) + \int_1^p \Delta_r V dp,$$

где V – мольный объем вещества;

$$\Delta_r V = \sum_i \nu_i V_{(\text{продукты})} - \sum_j \nu_j V_{(\text{реагенты})},$$

где $\Delta_r V$ – изменение объема, которое мало при низких давлениях (метасоматические процессы), но более значительно при высоких температурах и давлениях (метаморфические процессы).

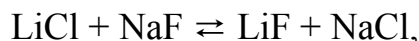
8.9. Примеры термодинамического расчета процессов минералообразования

Пример 8.1. Используя термодинамические расчеты, обоснуйте геохимическое правило о запрещенных и разрешенных сочетаниях химических элементов, согласно которому наиболее устойчивым в минерале сочетанием элементов с одинаковыми зарядами являются элементы либо с наименьшими по размеру катионом и анионом, либо с наиболее крупным анионом и катионом.

Решение. Рассмотрим это правило на примере возможного равновесия между галогенидами лития и натрия. При этом учтем, что ионные радиусы лития, натрия, фтора и хлора имеют значения: $r(\text{Li}^+) = 0,070$ нм; $r(\text{F}^-) = 0,133$ нм; $r(\text{Na}^+) = 0,100$ нм; $r(\text{Cl}^-) = 0,181$ нм.

Между этими ионами возможны сочетания в виде соединений LiCl , LiF , NaCl , NaF , поэтому требуется термодинамически обосновать, какое из этих сочетаний ионов окажется более устойчивым: либо мелкий катион – мелкий анион, либо крупный катион – крупный анион, либо мелкий катион – крупный анион, либо крупный катион – мелкий анион.

Для поиска ответа на этот вопрос рассмотрим равновесие



в котором в левой части уравнения собраны возможные сочетания типа мелкий катион – крупный анион либо крупный катион – мелкий анион, а в правой – мелкий катион – мелкий анион либо крупный катион – крупный анион. Для решения задачи, надо найти ответ на вопрос: «В какую сторону сместится равновесие в рассматриваемой системе?».

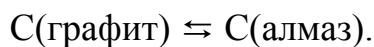
Используя уравнение Капустинского для энергий ионных решеток, определим изменение энтальпии прямой реакции:

$$\Delta_r H^\circ = -332 \cdot 2Z^+ Z^- \left[\frac{1}{r(\text{Li}^+) + r(\text{Cl}^-)} + \frac{1}{r(\text{Na}^+) + r(\text{F}^-)} - \frac{1}{r(\text{Li}^+) + r(\text{F}^-)} - \frac{1}{r(\text{Na}^+) + r(\text{Cl}^-)} \right].$$

Из этого уравнения найдем, что $\Delta_r H^\circ = -44$ кДж/моль. С учетом того, что изменение энтропии в этой реакции незначительно, можно сказать, что $\Delta_r H^\circ$ определяет характер изменения и значения энергии Гиббса: $\Delta_r G^\circ < 0$. Таким образом, с термодинамической точки зрения предпочтительнее сочетание элементов в минералы, стоящие с правой стороны равновесной системы, т. е. те, для которых реализовано сочетание мелкий катион – мелкий анион и крупный катион – крупный анион. Это можно рассматривать как подтверждение известного правила.

Пример 8.2. Установите зависимость между температурой и давлением для равновесного состояния в системе графит – алмаз.

Решение. Для характеристики равновесного состояния фазового перехода графита в алмаз можно записать уравнение реакции:



Для этого состояния

$$\left(\frac{\partial(\Delta_r G)}{\partial p} \right)_T = \Delta_r V \quad \text{или}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ + \Delta_r V^\circ (p - 1) = 0.$$

Подставив табличные значения величин, получим: $1895 + 3,36T - 0,188p = 0$ или после несложных преобразований: $p = 10080 + 17,9T$.

Пример 8.3. Рассчитать температуру разложения кальцита при атмосферном давлении.

Решение. Под температурой разложения будем понимать такое значение температуры, при которой давления равновесных газовых компонентов в сумме равны внешнему давлению. В нашем случае – это 1 атм.

Реакцию разложения кальцита можно представить уравнением



Для равновесного состояния можно записать константу равновесия:

$$K_a = \frac{a(\text{CaO}, \text{тв})a(\text{CO}_2, \text{г})}{a(\text{CaCO}_3, \text{тв})}.$$

При фиксированной температуре можно считать, что активности компонентов твердой фазы равны единице. С учетом того, что $a(\text{CO}_2, \text{г}) = p(\text{CO}_2)/p^\circ(\text{CO}_2)$, а парциальное давление CO_2 равно 1 атм. (т. е. $p(\text{CO}_2) \approx p^\circ(\text{CO}_2)$, где $p^\circ(\text{CO}_2)$ – давление в стандартном состоянии, т. е. 1 бар), можно записать

$$K_a = K_p = 1.$$

Учитывая, что

$$K_a = \exp[-\Delta_r G^\circ(T)/RT] = 1,$$

получим $\Delta_r G^\circ = 0$, т. е. можем записать

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ(T) &= \Delta_r H^\circ(298,15 \text{ K}) - T\Delta_r S^\circ(298,15 \text{ K}) + \\ &+ \int_{298,15}^T \Delta_r C_P^\circ(T) dT - T \int_{298,15}^T (\Delta_r C_P^\circ(T)/T) dT = 0. \end{aligned}$$

Подставив в это уравнение табличные значения термодинамических величин, найдем, что температура разложения кальцита при атмосферном давлении равна 1162 К.

Требования к знаниям и умениям

Изучив эту тему, вы должны уметь:

- Использовать кристаллохимический и термодинамический подходы для обсуждения процессов минералообразования, сравнивать минералообразующую способность химических элементов. Объяснять

причины многообразия минералов в природе и ограниченность числа минеральных видов.

- Называть и интерпретировать условия изоморфизма, его механизмы. Приводить примеры.
- Используя правила изоморфизма, делать прогнозы о возможности вхождения атомов химических элементов в структуру минерала, образовывать твердые растворы.
- Проводить термодинамические расчеты, позволяющие прогнозировать возможность образования минералов, их устойчивость.

Глава 9

ХИМИЗМ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД

9.1. Предметно-проблемное поле

- Какие химические реакции лежат в основе процессов образования минералов и горных пород? Какие факторы контролируют эти процессы?
- Каковы природные условия образования минералов?
- Каковы закономерности образования и распределения минералов в различных геохимических системах?

9.2. Основные понятия

Минералообразование – совокупность природных физических, химических и физико-химических процессов, приводящих к образованию минералов (рис. 21). По источнику энергии и месте локализации процессы минералообразования разделяются на *эндогенные* (от греч. *endon* – внутри и *genos* – рождение), протекающие в недрах Земли и связанные с внутренней энергией Земли, и *экзогенные* (от греч. *exo* – снаружи и *genos*), протекающие на поверхности Земли и связанные с энергией Солнца. Средой минералообразования может выступать магма, водный раствор – гидротермальный или вадозный (поверхностный), газ, гетерогенная система газ – жидкость, коллоидный раствор, твердая фаза (кристаллическая и аморфная). Источниками энергии, вызывающими процессы минералообразования, являются:

- энергия гравитационных сил;
- космическая энергия и энергия Солнца;
- энергия химических взаимодействий;

- сохраненное тепло недр Земли (обеспечивает температуру 1000–2000 K), возникшее из гравитационной энергии в момент формирования планеты из газо-пылевого облака и которого достаточно для поддержания поверхностного теплового потока на нынешнем уровне в течение срока, в несколько раз превышающем нынешний возраст Земли;

- энергия распада ядер радиоактивных элементов мантии, обеспечивающая дополнительный разогрев недр свыше 5000 K;

- техногенное тепло.

Вода, участвующая в минералообразовании, образуется: из отделившегося пара от застывшей магмы, в реакции дегидратации осадочных пород, в метаморфических процессах, в процессах дегазации мантии и окисления выделяющихся углеводородов, например:

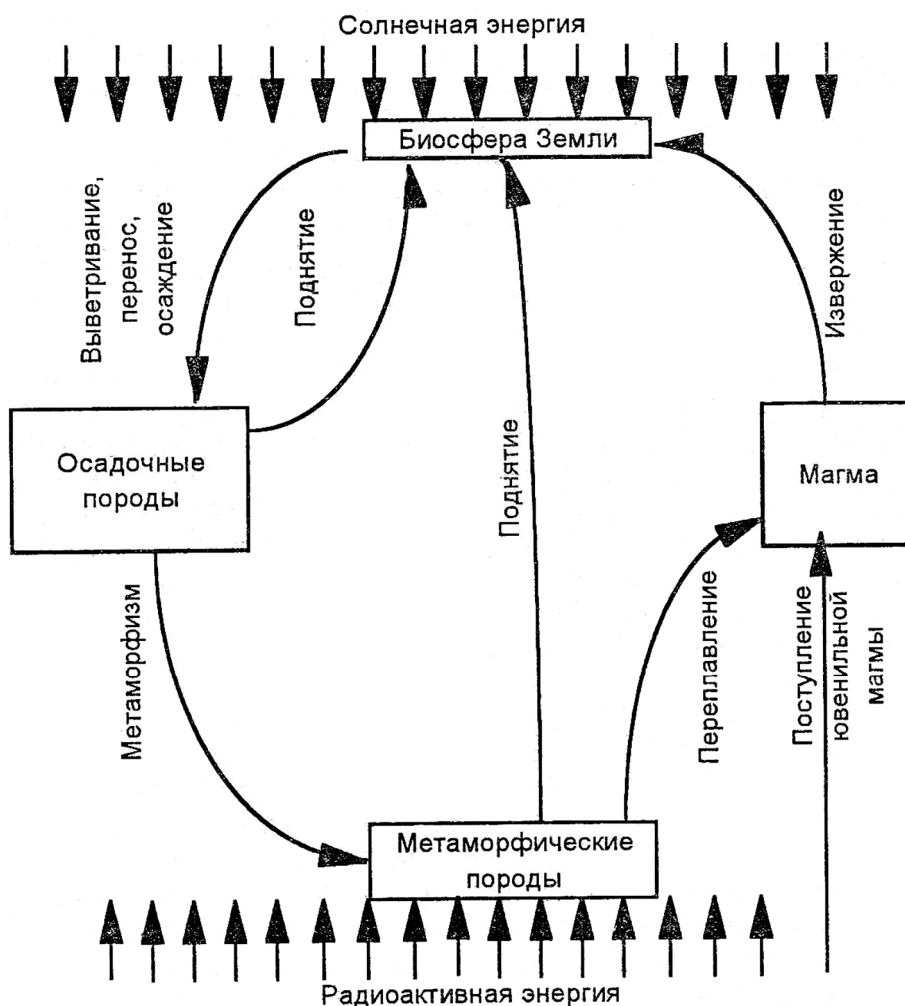
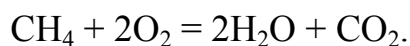


Рис. 21. Направления процессов минералообразования в пределах верхних оболочек Земли (Войткевич)

Извержение – выход на поверхность планеты расплавленного вещества земной коры и мантии Земли, называемого магмой. Выделяют *эффузивные извержения* (от лат. *effusio* – разлитие, растекание), при котором газы выделяются относительно спокойно и образуется лавовый поток; *эксплозивное извержение* (от фр. *explosion* – взрыв), при котором газы выделяются быстро, происходит как бы мгновенное вскипание магматического расплава; *экструзивное извержение* (от фр. *extrusion* – выдавливание), при котором магма, находящаяся при невысокой температуре в высоковязком состоянии, как бы выдавливается. Продуктами извержения являются: магма, твердые вещества от глыб (массой до 3 тыс. т) до пепла – вулканического песка с размером частиц до 2 мм, фумаролы (от итал. *fumare* – дымиться) – газообразные вещества (водяной пар – 95–98 %, H_2 , O_2 , N_2 , Ar, H_2S , B, CO_2 , S, SO_2 , SO_3 , галогены, галогеноводороды, NH_3 , CO, сульфаты и хлориды натрия, калия, кальция, магния, алюминия, железа, углеводороды и другие органические соединения).

В долине Десяти тысяч дымов на Аляске выделяется в год около 1 250 000 т хлороводорода и 200 000 т фтороводорода.

Магма – гетерогенный раствор-расплав, находящийся при 1000–1200 °C, поступающий под высоким давлением из земной мантии и состоящий из тугоплавких (преимущественно силикатного состава) и летучих компонентов. Возникает в виде отдельных очагов под каменистой оболочкой Земли на глубине от нескольких десятков до 400 км. В магме находятся ионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , OH^- , PO_4^{3-} , BO_3^{3-} , S_2^{2-}), которые обуславливают слабощелочную среду, комплексные ионы (SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-} , $AlSi_2O_6^-$ и т. п.), молекулярные соединения (H_2O , H_2 , O_2 , N_2 , Ar, H_2S , B, NH_3 , CO, CO_2 , S, SO_2 , SO_3), галогены (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), галогеноводороды (HF, HCl и др.), галогениды (NH_4Cl , NaCl, KCl, $FeCl_2$), углеводороды и другие органические соединения, находящиеся из-за высокого давления в сжиженном состоянии и по мере движения к поверхности Земли переходящие в пар.

Магматические (изверженные) горные породы – слагающие литосферу каменные массы, образовавшиеся в результате застывания силикатных, реже сульфидных, оксидных и иных магматических расплавов. Структурные признаки пород обусловлены различиями условий застывания магмы. При интрузивном магматизме (медленное застывание магмы в земной коре) образуются *интрузивные* (от лат. *intrusio* – внедрение) *горные породы* – граниты (минералы: полевой шпат, кварц, слюда), руды хрома, никеля, меди, железа и минералы (апатит, циркон, алмаз, плати-

на). При эффузивном магматизме (быстрое остывание магмы на поверхности Земли при излиянии) образуются *эффузивные* (от лат. *effusio* – разлитие, растекание) *горные породы* – базальты, андезиты, липариты, вулканические туфы и пепел. На характер процессов кристаллизации магмы, помимо давления и температуры, оказывает влияние наличие в магме летучих веществ – *минерализаторов* (паров воды, легколетучих соединений с хлором, фтором, углекислый газ), которые способствуют кристаллизации минералов и часто входят в их состав. Минеральный состав пород является следствием процессов дифференциации вещества магмы при его застывании, которые регулируются кристаллохимическими и термодинамическими факторами.

Диагенез (от греч. *dia* – пере и *genesis* – возникновение, образование) – совокупность процессов вторичного преобразования минералов. В них включаются все изменения (окислительно-восстановительные реакции, аутогенез – рост первичных и образование новых минералов, цементация, диффузия, уплотнение), происходящие в осадке, пока он контактирует с покрывающей его водой, а также и после того как осадок не имеет непосредственного контакта с водой. Охватывает все процессы, протекающие во время отложения и захоронения осадков. В ходе диагенеза изменяется текстура и минеральный состав осадка, происходит затвердевание породы.

Полиморфные превращения – переход кристаллического вещества минерала в изменяющихся условиях из одного структурного состояния в другое. Закономерности изменения структуры минералов при изменении температуры и давления отвечают принципу Ле Шателье: фазы высокого давления должны обладать более плотной структурой (т. е. координационные числа атомов должны быть выше), быть более упорядоченными; высокотемпературные фазы – более рыхлыми, разупорядоченными. Полиморфные превращения бывают обратимыми (*энантиоморфными*) и необратимыми (*моноклассными*). На полиморфные превращения минералов влияет температура, давление, наличие примесей, pH и окислительно-восстановительная обстановка среды, фактор времени.

9.3. Характеристика вещества Земли

Масса Земли – $5,98 \cdot 10^{27}$ г, радиус – 6371 км, объем – $1,083 \cdot 10^{27}$ см³, средняя плотность – 5,5 г/см³, плотность горных пород земной коры – 2,7–3,0 г/см³.

В табл. 9.1–9.3 даны характеристики оболочек Земли и ее атмосферы.

Таблица 9.1

Характеристика оболочек Земли

Мощность (глубина), км	Сфера	Основные химические особенности состава породы	Плотность, г/см ³	Давление, кбар	Температура, °С
0–33	Земная кора	Различные породы осадочного, гранитного и базальтового слоев. Основные элементы: O, Si, Al	2,7–3,0	10	500
33–400	Верхняя мантия	Ультраосновные породы. Основные элементы: O, Mg, Fe, Si	3,0–4,0	65–346	1000
900–2900	Нижняя мантия	Плотные структуры оксидов (MgO, SiO ₂). Основные элементы: O, S, Al, Fe, Ti, Mg	5,7	1370	1500–2000
2900–5000	Внешнее ядро	Расплав Fe–FeS–Ni	11,5	2600	2500–3500
5000–6371	Внутреннее ядро	Твердые Fe и Ni	12,3–17,9	3200	4000–5000

Таблица 9.2

Состав атмосферы вблизи земной поверхности

Квазипостоянные компоненты		«Активные» примеси	
Компонент	Концентрация, об. %	Компонент	Концентрация, об. %
N ₂	78,110 ± 0,004	H ₂ O	0–7
O ₂	20,950 ± 0,001	CO ₂	0,01–0,10 (среднее 0,035)
Ar	0,934 ± 0,001		
Ne	(18,18 ± 0,04) · 10 ⁻⁴	O ₃	0–10 ⁻⁴ (среднее 3 · 10 ⁻⁵)
He	(5,24 ± 0,04) · 10 ⁻⁴		
Kr	(1,14 ± 0,01) · 10 ⁻⁴	SO ₂	0–10 ⁻⁴
Xe	(0,09 ± 0,01) · 10 ⁻⁴	CH ₄	1,6 · 10 ⁻⁴
H ₂	(0,50 ± 0,01) · 10 ⁻⁴	NO ₂	2,0 · 10 ⁻⁶

Таблица 9.3

Характеристика атмосферы

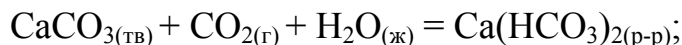
Слой атмосферы	Высота верхней и нижней границ слоя над уровнем моря, км	Температура, °С		Газовый состав
		нижняя граница	верхняя граница	
Тропосфера	0–11	15	–56	N ₂ , O ₂ , CO ₂ , H ₂ O
Стратосфера	11–50	–56	–2	O ₃
Мезосфера	50–85	–2	–92	[O] = [O ₂]
Термосфера	85–500	–92	1200	[O] >> [O ₂], O ₂ ⁺ , NO ⁺ , O ⁺

9.4. Типы химических реакций, лежащих в основе процессов минералообразования

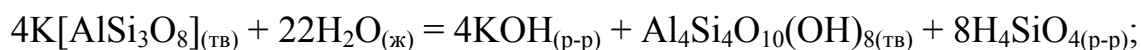
Все многообразие химических реакций минералообразования можно классифицировать по тем же признакам, что используются в химии.

Реакции между твердым веществом и раствором или расплавом:

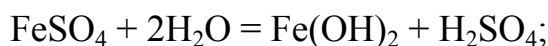
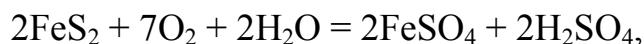
- реакции растворения, например, кальцита



- гидролиз, например, калиевого полевого шпата



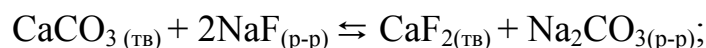
- окислительно-восстановительные реакции, например, в зоне окисления пирита



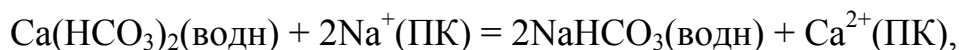
- реакции нейтрализации, например, в зоне окисления месторождений пирита образуется серная кислота, которая нейтрализует щелочные условия, создаваемые кальцитом:



- реакции ионного обмена, например образование флюорита по кальциту

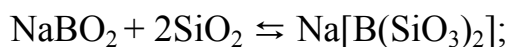


- реакции катионного обмена на породе

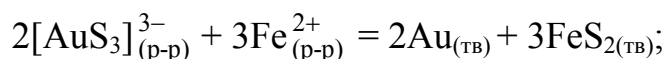


где ПК – поглодительный комплекс породы;

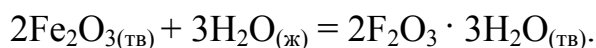
- реакции комплексообразования, например:



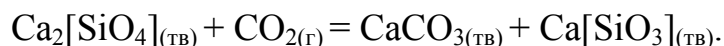
- реакции изоморфного замещения, например пиритизация вмещающих пород, содержащих золотокварцевые жилы:



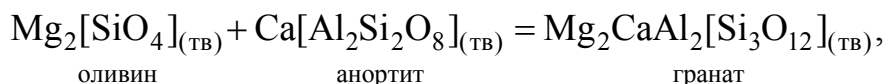
- реакции гидратации, например, гематита



Реакции твердых тел с газообразными веществами, например:



Реакции между твердыми веществами, например, при метаморфизме: реакции при возрастании давления (направлены в сторону уменьшения молярного объема минералов)

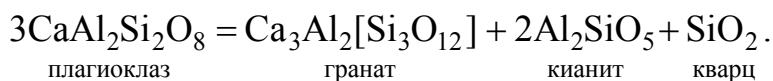


или при повышении температуры



Полиморфные превращения, например, переход сфалерита в вюрцит при повышении температуры сопровождается изменением структуры кристаллов с кубической на гексагональную.

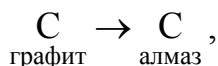
Реакции разложения, например, при высоком давлении



Биохимические реакции с участием живых организмов, например, восстановление гипса органическими веществами в присутствии сульфатредуцирующих бактерий:



Механохимические реакции (трибореакции), вызываемые механическим воздействием; например, при ударе метеоритов, содержащих углерод, о Землю образуется алмаз:



процесс идет при давлении 130 кбар и температуре 3000 °С.

Электрохимические реакции – реакции, протекающие на поверхности раздела фаз, когда электроны из одной фазы переходят в другую и восстанавливают ее компоненты.

Радиационно-химические процессы в твердой фазе, вызывающие превращения минералов.

9.5. Эндогенные процессы минералообразования

К эндогенным (гипогенным, глубинным) процессам минералообразования относят процессы застывания магмы, которая переносит газовые и водные растворы различных веществ, выделяющихся при охлаждении в

виде минералов, землетрясения и тектонические движения. Эндогенные процессы являются основным фактором формирования рельефа земной поверхности. Они контролируются химическим составом участников (природа и концентрация) и термодинамическими условиями (температура, давление).

Стадии эндогенных процессов (по температурным условиям):

- магматическая (самая высокотемпературная);
- пегматитовая;
- пневматолитовая;
- гидротермальная.

Роль давления в этих процессах заключается в задержке в растворе и расплаве летучих компонентов магмы, которые принимают участие в минералообразовании. При низком давлении скорость удаления летучих компонентов возрастает, что приводит к сближению различных стадий процесса.

К эндогенным относят также метаморфические и метасоматические процессы.

Магматическая стадия. К этой стадии относят процессы образования минералов, протекающие непосредственно при кристаллизации магмы при понижении ее температуры. Параметры этих процессов:

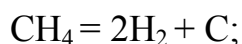
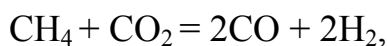
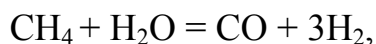
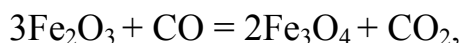
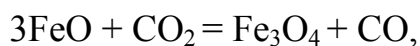
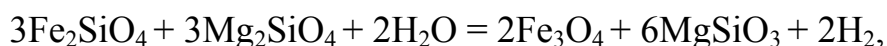
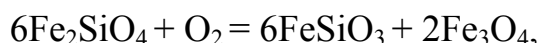
– температура от 1500 до 700 °С (при 1500–1200 °С начинают кристаллизоваться ультраосновные и основные породы, при 900–700 °С – минералы кислых пород);

– глубина кристаллизации магмы от 20–15 до 5–2 км;

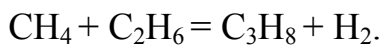
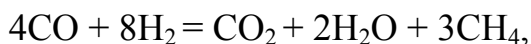
– давление в области кристаллизации от 5500 до 550 бар.

Химизм магматических процессов включает:

– кристаллизацию и окислительно-восстановительные реакции:



– образование углеводородов (при отсутствии кислорода):



Основные закономерности магматических процессов.

- В процессе кристаллизации магмы образуется ряд минералов, каждый последующий член которого обладает меньшей энергией кристаллической решетки, чем предыдущий.

- В магматических процессах образуются минералы на основе литофильных и сидерофильных элементов с четными атомными номерами и элементы «магматических эманаций» (H, S, C, P, F). Весьма характерно также образование самородных металлов (Pt, Pd, Os, Au, Ag, Te), которые накапливаются в самом конце прокристаллизации магмы. Образующиеся минералы отличаются высокими энергиями кристаллической решетки.

- Следствием магматической дифференциации единого расплава является серия магматических пород меняющегося состава от ультраосновных (бедных кремнеземом) до кислых (богатых кремнеземом), щелочно-глиноземистых гранитов. Можно предположить, что в силикатном расплаве с понижением температуры прежде всего уменьшается содержание железа и магния вследствие выпадения минералов на их основе. Затем падает содержание кальция и алюминия, а концентрация щелочей и кремнезема резко возрастает к концу процесса.

- Порядок кристаллизации порообразующих силикатов из расплава зависит от концентрации тех или иных компонентов в силикатном расплаве в процессе его дифференциации (определяется законом действующих масс).

- В магматическом процессе происходит полимеризация кремнекислородных анионов с образованием структур от относительно простых изолированных мотивов до сложных алюмосиликатных каркасов.

Пегматитовая стадия заключается в перекристаллизации гранитных (кислых) и щелочных пород под воздействием газовых растворов, выделяющихся из магмы, в условиях химически замкнутой системы, обогащенной летучими соединениями (H_2O , CO_2 , H_3BO_3 , HF , HCl и др.) и щелочами. Образующиеся при этом *пегматиты* представляют собой крупнозернистые и гигантозернистые жильные тела, близкие по составу тем интрузиям, с которыми они пространственно связаны и от которых отличаются формой (жильная, линзообразная), строением и включением минералов. Особенностью пегматитов является наличие крупных кристаллов и пустот, в которых растут горный хрусталь, аметист, берилл и др.

Минеральный состав пегматитов близок к составу материнских пород. Главные минералы: полевые шпаты (микроклин, плагиоклаз), кварц, слюды (мусковит, биотит), турмалин, берилл, касситерит, турмалин, минералы редкоземельных элементов и др. Источник Li, Be, Sn, Cs, Ta, Nb и других редких элементов.

Параметры процесса:

- температура от 700 до 400 °С;
- давление от 3200 до 300 бар;
- глубина от 12–8 до 4,0–1,5 км.

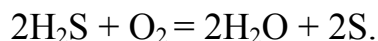
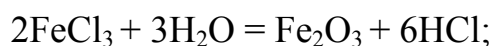
Общая направленность кристаллизации пегматитового расплава-раствора и последовательность образования минералов регулируется глубиной пегматитообразования, температурой и концентрацией элементов в расплаве-растворе.

Стадии процесса:

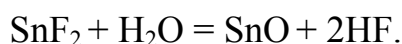
- кальций-натриевая идет при 700 °С, слабощелочная среда, образуется мелкозернистый пегматит с гранитной структурой;
- калиевая идет при 625 °С, щелочная среда, формируется кварцево-полевошпатовая эвтектика;
- алюминиевая, нейтральная среда, идет частичный гидролиз с образованием мусковита и кварца, сподумена и берилла;
- кремниевая идет при 600 °С, кислая среда, образуется кварц.

Пневматолитовая стадия, или **пневматолитиз** (от греч. *pneuma* – пар, дыхание), представляет собой образование минералов в процессе сублимации паров солей (*собственно пневматолитовые минералы*) или при взаимодействии вулканических эманаций (или возгонов – веществ в газообразном состоянии) с вмещающими породами (*глубинный пневматолитиз*, или *контактный метаморфизм*).

В первом случае процессы протекают в вулканических областях вблизи или на поверхности Земли, а образующиеся минералы имеют вид налетов, мелкокристаллических корочек или землистых агрегатов:



Процессы минералообразования в недрах земной коры, связанные со взаимодействием просачивающихся газов с сформировавшимися ранее горными породами, протекают более интенсивно:



Гидротермальная стадия (от греч. *hydor* – вода и *termos* – теплый) – образование минералов из горячих водных растворов, отделившихся от магмы или образовавшихся в результате сгорания газов.

Параметры процессов:

- температура гидротерм изменяется от 500 до 50 °С;
- глубина от 4–5 до 0,5 км;
- более разнообразные условия кристаллизации вещества (значительные колебания рН, Eh, температуры и концентрации растворов).

Образуются руды цветных, редких и редкоземельных металлов, золото, неметаллические вещества. Концентрируется большинство рудных элементов с низкими кларками. Форма существования элементов весьма разнообразна в зависимости от геологических и физико-химических условий среды. Форма образующихся минеральных тел – жильная.

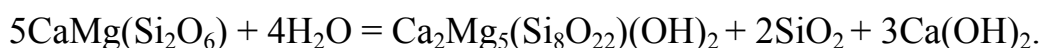
Различают жилы (по глубине образования):

- гипотермальные – глубинные высокотемпературные (глубина 3–4 км, температура 300–400 °С, давление сотни атмосфер). Образуются кварц, пирит, касситерит;

- мезотермальные (глубина 1,5–3,0 км, температура 150–300 °С, давление 100–400 атм). Образуются халькопирит, сфалерит, галенит, золото, кварц, кальцит;

- эпитермальные (вблизи поверхности Земли, температура 50–150 °С). Входят в состав горячих источников (горячие водные источники, гейзеры – паро-водяные фонтаны). По химическому составу горячие источники бывают: сульфатно-солено-щелочные; соленые (натриево-хлоридные), углекисло-солено-щелочные; углекисло-магнезиально-натриевые; кислые купоросные. С ними связано образование киновари (HgS), антимонита (Sb₂S₃), аурипигмента (Ag₂S₃), галенита (PbS), флюорита (CaF₂), опала (SiO₂·nH₂O), кварца (SiO₂) и др.

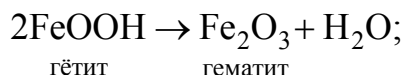
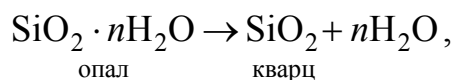
Пример возможного гидротермального процесса замещения пироксенов амфиболами:



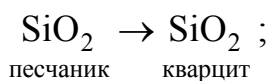
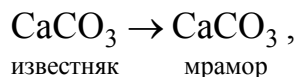
Метаморфические процессы (от греч. *metamorphoōmai* – преобразуюсь, превращаюсь) предполагают перекристаллизацию в твердом состоянии (практически без переплавления исходного вещества), ранее сформированных (в эндогенных или экзогенных процессах) пород и минералов. Происходят при попадании минералов или горных пород в результате движений земной коры в более глубинные зоны литосферы (на глубине 10–30 км при температуре от 200 до 1200 °С и давлении 10 кбар), где существуют иные термодинамические условия существования (температура и давление), чем те, в которых сформировались первичные минералы на поверхности Земли, «приспособление» к которым «требует» изменения состава и структуры минерала или при взаимодействии горных пород с внедряющейся в их толщу расплавленной магмой.

Химизм метаморфизма заключается в действии температуры, давления, химически активных растворов и газов, что приводит:

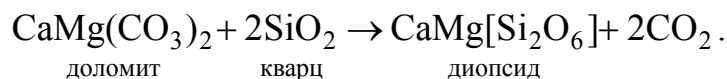
– к обезвоживанию, например:



– к уплотнению структуры породы, например:



– к твердофазным превращениям, например:



Виды метаморфизма:

- гидротермальный (околожильный или околотрещинный), заключающийся в переработке газовыми и водными растворами вмещающих пород вдоль трещин и гидротермальных жил (окварцевание, оталькование и др.);

- контактовый, проявляющийся при контакте (внедрении) двух пород: обычно изверженной (магматический расплав при 1000 °С, богатый газами при высоком давлении) с осадочной. Может происходить как с привносом, так и без привноса новых веществ из магмы в старую породу.

Образуются гнейсы (состав близкий к гранитам), амфиболиты, кварциты (кварц, полевой шпат, слюды, амфиболы и пироксены), мраморы, корундовые и наждачные породы, глинистые сланцы, тальк, хлориты, графит, асбест, рутил и другие минералы.

Метасоматические процессы, или **метасоматоз** (от греч. *meta* – после, за, между и *soma* – тело), – процессы замещения минералов новыми с изменением химического состава, при которых растворение старых минералов и отложение новых происходит почти одновременно, так что в процессе замещения вещество все время находится в твердом состоянии. По существу, это метаморфические изменения с привносом извне в массу породы одних элементов и выносом других. Процесс замещения обычно идет в области контакта магмы с вмещающими породами при обязательном участии гидротермальных растворов. Новый минерал рас-

тет в теле исходного минерала без изменения объема и часто с сохранением строения первичных минералов. Образуются минералы (шпинель, флюорит, кварц, рутил, сульфиды, карбонаты, цеолиты) и горные породы – метасоматиты (скарны, грейзены и др.), например:



9.6. Экзогенные процессы минералообразования

Экзогенные (от греч. *exo* – снаружи и *genos* – рождение), или гипергенные (от греч. *hyper* – над, сверху и *genos*), процессы минералообразования – это процессы, происходящие на поверхности Земли (включая атмосферу и гидросферу) под влиянием факторов и условий определенной природной среды и связанные с физическим разрушением и химическим преобразованием горных пород и минералов. Вызывают образование других пород и минералов, устойчивых в условиях поверхности Земли. К ним относят выветривание, осадочные процессы, биогенные процессы и космогенные процессы (см. рис. 21).

Процессы выветривания – сложный комплекс явлений, состоящих в основном в механическом разрушении, физико-химическом и биохимическом преобразовании горных пород и минералов в более простые и стабильные в поверхностных условиях определенной природной среды.

Образуются минералы: бёмит, гематит, гётит, оксиды марганца, гипс, бокситы, золото, самородная медь.

Процессы выветривания предполагают:

- физико-химическое преобразование вещества (химическое выветривание);
- механическую дезинтеграцию вещества (физическое выветривание).

Основные агенты физического выветривания:

- сезонные и суточные колебания температуры (растрескивание);
- действие воды и ветра (механический унос вещества);
- действие песков (трение).

Движущей силой процессов химического выветривания являются меняющиеся термодинамические условия существования минерала на поверхности Земли. Минерал из термодинамически неустойчивого состояния, обусловленного природными условиями, изменившимися по сравнению с условиями его образования, переходит в состояние устойчивое для данных условий. Процесс выветривания заключается в физико-химическом и биохимическом преобразовании горных пород и минералов под действием водных растворов, газов и биохимической деятельно-

сти организмов и сводятся к растворению, окислению и восстановлению, гидратации, карбонатизации и т. д. Он редко достигает равновесного состояния, так как внешние условия меняются быстро. Водная среда, в которой происходит выветривание, транспортирует продукты выветривания и при этом фракционирует исходный материал на различные осадочные отложения и природную воду (рис. 22).

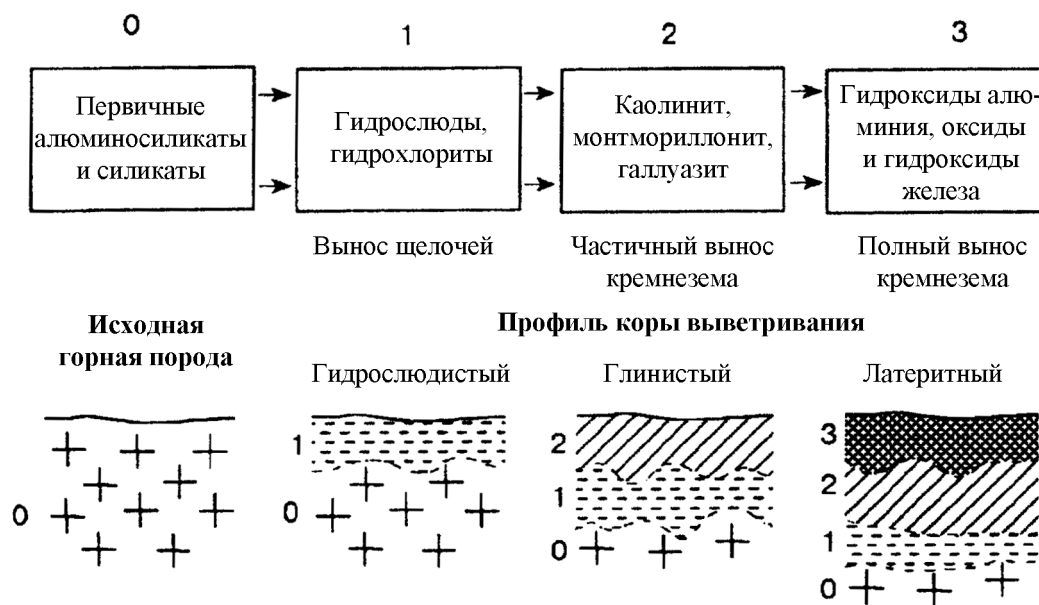
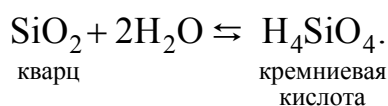


Рис. 22. Последовательность формирования латеритного профиля коры выветривания (Булах, 1999)

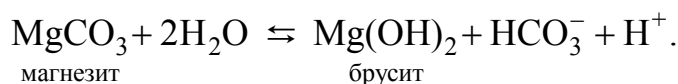
Коры выветривания – верхний горизонт литосферы, в котором продукты изменения горных пород остаются на месте выветривания и приобретают более рыхлую текстуру, сохраняя некоторые признаки коренных невыветренных пород.

Типы химических реакций процессов выветривания:

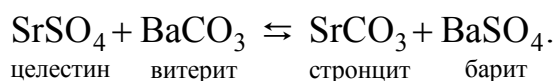
- Конгруэнтное растворение



- Инконгруэнтное растворение

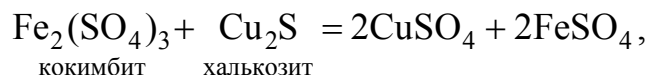


- Ионный обмен с образованием трудно растворимых соединений

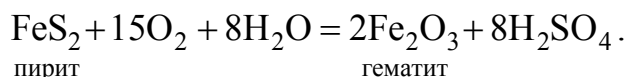


- Окислительно-восстановительные реакции:

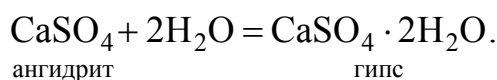
окисление минерала с меньшим окислительно-восстановительным потенциалом (область расположения первичных руд) минералом с большим окислительно-восстановительным потенциалом (верхняя часть рудной залежи)



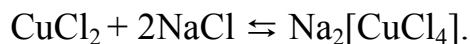
окисление кислородом воздуха



- Гидратация (приводит к увеличению объема осадка)



- Комплексообразование



- Коллоидно-химические процессы:

- образование зелей;
- коагуляция (выпадение из золя осадков);
- гелеобразование (переход золя в гель);
- пептизация (процесс, обратный коагуляции);
- явления адсорбции и десорбции;
- соосаждение коллоидов.

- Биохимические процессы (фотосинтез, жизнедеятельность организмов).

Продукты выветривания:

- растворимые компоненты, выносимые из зоны выветривания;
- первичные минералы, не вступившие в реакции;
- новые устойчивые минералы, образующиеся в реакциях;
- органические соединения, возникшие в реакциях разложения первичных органических веществ.

Факторы, определяющие процессы выветривания:

- Кисотно-основные условия. В кислых условиях процессы выветривания ускоряются, например, реакция инконгруэнтного растворения гранита протекает медленно:



а в кислой среде эта же реакция протекает быстрее:



При выветривании pH возрастает.

- Природа вещества:

- химический состав, например, карбонатные породы разрушаются легче, чем алюмосиликаты, еще труднее разрушаются оксиды.

Ряд подвижности элементов: Na, K, Mg > Ca > Si > Fe, Cu, Mn > Al.

В качестве эталона, относительно которого могут быть оценены потери или накопления химических элементов при выветривании, используется оксид алюминия (табл. 9.4). Это объясняется его низкой растворимостью в условиях выветривания (при pH 5–8).

Таблица 9.4

**Закономерности изменения состава силикатных пород при выветривании
(данные приведены на оксиды элементов после пересчета
на постоянное содержание алюминия)**

Компонент	Характер изменения	Компонент	Характер изменения
SiO ₂	Небольшое увеличение	CaO	Полный вынос
Fe ₂ O ₃	Значительный рост	Na ₂ O	Полный вынос
FeO	Полное исчезновение за счет окисления до Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Уменьшение
MgO	Значительное уменьшение	H ₂ O	Очень большой рост

- кристаллическое строение, например, графит менее стоек, чем алмаз, островковые силикаты выветриваются легче, чем цепочечные. Изоморфные примеси, присутствующие в минерале, в ряде случаев выполняют роль катализаторов или замедлителей процесса выветривания;

- морфология минералов, например, крупнозернистая порода выветривается легче, чем мелкозернистая.

- Климатические условия, влияние которых сводится к расходованию воды и влиянию температуры (табл. 9.5):

- в условиях жаркого сухого климата, т. е. для аридного (от лат. *aridus* – сухой) типа почв, преобладают щелочные процессы выветривания (высвобождаются щелочи), господствуют окислительные процессы;

- во влажном климате, т. е. для гумидного (от лат. *humidus* – влажный) типа почв, сгнивание растений дает начало почвенным кислотам, которые нейтрализуют щелочи и образуют комплексные анионы, создают восстановительные условия.

Таблица 9.5

Климатические условия образования глинистых минералов

Минерал, формула	Климатические условия
Гиббсит, Al(OH) ₃	Области обильных атмосферных осадков, с высоким рельефом (большой расход воды)
Монтмориллонит, NaAl ₃ MgSi ₈ O ₂₀ (OH) ₄	Области с малым количеством дождей, низким рельефом (малый расход воды)
Каолинит, Al ₄ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈	Промежуточные условия

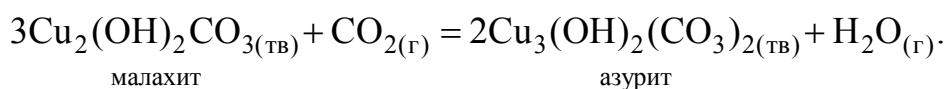
Таблица 9.6

Число минералов различного происхождения

Процесс, геохимическая система	Число минералов
Магматический	200
Гидротермальный	500
Космический	100
Мантия	10
Ядро	1

Пример. Азуритовая краска часто используется художниками для изображения на картинах неба. При перевозке таких картин в условия более влажного климата наблюдается изменение цвета неба с голубого на зеленое. Это объясняется переходом азурита $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ в малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. С использованием расчетов обосновать этот переход минералов.

Решение. Переход малахит $\rightarrow$ азурит можно представить следующим уравнением:



Этому процессу соответствует константа равновесия

$$K^\circ = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2)}.$$

Ее значение может быть найдено из значения изменения стандартной энергии Гиббса этой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= 2\Delta_f G^\circ(\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2) + \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \\ &\quad - 3\Delta_f G^\circ(\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3) - \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2), \\ \Delta_r G^\circ &= -RT \ln K^\circ. \end{aligned}$$

С учетом этого $K^\circ = 10^{-3,7}$.

Таким образом, в поверхностных условиях, т. е. при ($p(\text{CO}_2) = 10^{-3,5}$ бар, $p(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-1,6}$ бар, малахит устойчив относительно азурита.

В состоянии системы, отличном от стандартного, изменение значения энергии Гиббса этого превращения связано с ее стандартным значением и парциальными давлениями газообразных компонентов уравнением

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2)}.$$

Поэтому азурит устойчив при низкой влажности воздуха, а при ее повышении (увеличение $p(\text{H}_2\text{O})$) устойчивым становится малахит, т. е. цвет картины, изготовленной с использованием в качестве пигмента азурита, меняется с голубого на зеленый.

Требования к знаниям и умениям

Изучив эту тему, вы должны уметь:

- Обсуждать причины, сущность и закономерности процессов минералообразования.
- Объяснять причины неравномерного распределения химических элементов в геохимических системах и оболочках Земли.
- Описывать условия среды и объяснять ее влияние на процессы минералообразования.
- Приводить примеры химических реакций, лежащих в основе процессов минералообразования.
- Давать термодинамическое обоснование процессам образования минералов.
- С использованием термодинамических расчетов делать прогнозы о возможности протекания химических реакций в природных средах с участием минералов. Обсуждать условия обратимости этих реакций.

Глава 10

МИНЕРАЛЬНЫЕ ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

10.1. Предметно-проблемное поле

- Какие минералы (или горные породы) и для каких технологических целей можно использовать?
- Какие месторождения полезных ископаемых считаются промышленно рентабельными?
- Какие экологические проблемы возникают при разработке месторождений полезных ископаемых?
- Какие месторождения полезных ископаемых расположены на территории Республики Беларусь? Как и для чего используют эти полезные ископаемые?
- Мировые запасы полезных ископаемых.

10.2. Основные понятия

Полезное ископаемое – природное минеральное образование, которое может быть использовано в народном хозяйстве. Извлекаемые из недр Земли (или расположенные на поверхности) полезные ископаемые могут находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии. Различают следующие группы полезных ископаемых: металлические (моно-, би- и полиметаллические), неметаллические (пески, глины, мел, строительные камни и др.), горючие (нефть, природный газ, горючие сланцы, угли, торф и др.), жидкие негорючие (пресные подземные воды, минеральные лечебные воды, металлоносные воды и рассолы).

Месторождение полезного ископаемого – природное скопление полезного ископаемого на определенном участке земной коры, которое в количественном отношении может быть предметом промышленной разработки при данном состоянии техники и в данных экономических условиях (промышленное месторождение). Другие месторождения, которые по своим данным могли бы разрабатываться лишь при изменившихся технико-экономических условиях, относятся к непромышленным месторождениям.

Руда – минеральное вещество, из которого технологически возможно и экономически рентабельно извлекать валовым способом минералы.

Рудное тело – обособленное скопление полезного ископаемого (руды), залегающего среди горных пород.

10.3. Минеральные ресурсы и их использование

Перечень основных месторождений полезных ископаемых на территории Республики Беларусь с указанием характера их залегания и предполагаемого запаса представлен в табл. 10.1.

Таблица 10.1

Характеристика месторождений минеральных полезных ископаемых Республики Беларусь

Ископаемое	Месторождение	Характеристики залегания	Запасы сырья и его использование
Калийные соли	Старобинское месторождение	Глубина залегания 350–1000 м, мощность до 30 м. Породообразующие минералы: сильвин (KCl), карналлит ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), галлит (NaCl)	Залежи сильвинита – 3 млрд т. Добыча шахтным способом 30 млн т/год. Используется как калийное удобрение
	Петриковское месторождение	Мощность до 25 м на глубине от 500–1200 м	Запасы до 1 млрд т

Продолжение табл. 10.1

Ископаемое	Месторождение	Характеристики залегания	Запасы сырья и его использование
Каменная соль	Давыдовское месторождение (Светлогорский р-н)	Пласты мощностью 1678,2–465,3 м с содержанием NaCl до 99,3 %	Запасы до 22 млрд т
	Старобинское месторождение (Солигорский р-н)		Запасы до 319 млн т, добыча шахтным способом
	Мозырское месторождение	Основные компоненты, %: NaCl – 81,1–99,84; KCl – 0,054; CaCl ₂ – 0,05–1,94; MgCl ₂ – 0,05; SO ₄ ²⁻ – 0,01–4,53	Запасы до 584,4 млн т. Разработка методом подземного растворения. Выпускается пищевая соль
Гипс и ангидрит	Бриневское месторождение	Глубина 255–460 м, мощностью от 67–252 м	Ресурсы 1 млрд т. Может быть использовано для производства удобрения в виде (NH ₄) ₂ SO ₄
Железорудные месторождения	Столбцовский и Кореличский р-ны	Железистые кварциты, до 27 % железа	Не эксплуатируются
Медно-никелевые проявления	Кристаллический фундамент Смолевичско-Дрогиченской зоны	Содержание халькопирита (CuFeS ₂), пирротина (Fe _{1-x} S), пентландита (Fe ₅ Ni ₄ S ₈) в породах до 1 %	Не установлено
Проявление золота	Белорусский кристаллический массив	Тип проявления в виде аллювиальных, погребенных ледниковых, прибрежно-морских россыпей, «тонкие» классы золотин размером 0,1 мм	Не установлено
Болотные железные руды	Гомельская обл.	Мощность до 0,75 м на глубине 0,5–0,7 м	От 2 до 100 тыс. т
Руды редких и редкоземельных металлов элементов	Житковичский, Микосевичский, Кобринский р-ны	Установлено проявление Be, Cs, La, Zr, Ti, Ta, Nb, W. Содержание основных компонентов составляет до 1,1 кг/м ³	Не установлено

Продолжение табл. 10.1

Ископаемое	Месторождение	Характеристики залегания	Запасы сырья и его использование
Фосфориты	Мстиславское, Лобковичское и Ореховское месторождения	Желваки фосфоритов, желвачно-песчаные материалы, состоящие из апатита ($\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$) и фторапатита ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$). Глубина залегания 5–80 м, мощность от 0,9–19,0 м, содержание по P_2O_5 1,2–18 %	Запасы до 50 млн т. Разработка признана нерентабельной
Давсонит	Заозерное месторождение	Форма нахождения – $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$. Глубина залегания 240–952 м	Возможно производство алюминия, кальцинированной соды. Разработка методом выщелачивания
Доломиты	Витебский, Верхнедвинский, Оршанский р-ны	Содержание $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ до 94 %. Глубина залегания от 4,6 до 15,8 м, мощность 16,5–24,5 м, причем выше уровня грунтовых вод	Разведанные запасы 790 млн т. Производство удобрения на ПО «Доломит» – 8 млн т/год
Легкоплавкие глины	Лукомль, Заполье (Витебская обл.), Гайдуковка, Фаниполь (Минская обл.)	Глубина залегания от 0,5–13,0 м, протяженность до 5 км, ширина до 3 км, мощность до 25 км	Годовая добыча 3,5 млн м^3 . Используется для изготовления кирпича
Мел и мергельно-меловые породы	Долины рек Днепра, Сожа. Кричевский, Климовичский, Чериковский р-ны	Глубина залегания 1–25 м, мощность от 10–20 до 50–80 м, содержание CaCO_3 от 65 до 98 %	Промышленные запасы 270 млн т. Цементное сырье, белый писчий мел. ПО «Волковыскцементшифер», ПО «Кричевцементшифер» выпускают писчий мел – 136,9 млн т
Тугоплавкие и огнеупорные глины	Столинский, Луинецкий и Лоевский р-ны	По составу каолиновые с примесью гидрослюд и монтмориллонита. Глубина залегания 7–8 м, мощность 1,5–15,0 м	Запасы 70 млн т. В настоящее время не разрабатываются
Каолин	Микошевичское, Житковичский выступ	Глубина залегания 10,6–66,7 м; состав: каолинит с примесью гидрослюд и монтмориллонита	Запасы $3 \cdot 10^7$ т
Глинистая охра (красящая глина)	Лоевский р-н	Линзы мощностью 5–80 м, ярко-желтая и золотистая окраска, содержание Fe_2O_3 11–28 %	Не установлена

Продолжение табл. 10.1

Ископаемое	Месторождение	Характеристики залегания	Запасы сырья и его использование
Стекольные пески	Лоевское месторождение в Речицком р-не, Столинский р-н	Мощность 4,3–14,5 м с содержанием кварцита белого цвета до 99,8 %	Ежегодная добыча 170 тыс. т. Разрабатывается Речицким керамико-трубным заводом
Формовочные пески	Жлобинский, Добрушский р-ны	В виде кварца (до 99 %) и полевых шпатов. Мощность 3,6–17,3 м	Запасы 60 млн т, ежегодная добыча 840 тыс. т. Используется в литейном производстве
Строительные пески	Наиболее крупные месторождения в Жлобинском, Мозырском и Клецком р-нах	Связаны с водно-ледниковыми и аллювиальными образованиями. Линзообразные залежи мощностью 3–12 м	Запасы 311 млн м ³ , ежегодная добыча 7 млн м ³ . Используется в производстве бетона и силикатных изделий
Песчано-гравийные отложения	118 месторождений: северная и центральная части Беларуси, Заславль, Логойск	Мощность 1–20 м	Запасы 660 млн м ³ . Ежегодная добыча составляет 22 млн м ³ . Применяется в строительстве
Естественные строительные камни	Гродненская обл.	Мрамор, волластонит, кварциты, известняки, доломиты	Используются в строительстве
Гранит	Микашевичи		335,3 млн м ³
Цеолитсодержащие силициды	Юго-запад Брестской обл., Хотимск (Могилевская обл.)	Трепел, опоки, смешанные глинисто-карбонатно-кремнистые породы	Могут использоваться для производства фильтрующих и осушающих материалов
Вивианит	Белицкий, Рогачевский, Добрушский р-ны и др.	Fe ₃ [PO ₄] ₂ ·8H ₂ O, обнаруживают в торфяниках, подзолистых и пойменных почвах в виде отдельных клочков или вытянутых тел	Запасы 50–300 тыс м ³ . Фосфор-органическое удобрение
Графит	Узденский, Кореличский, Столбцовский, Барановичский р-ны	Мощность графитной толщи до нескольких метров со средним содержанием графита 7–8 %, вкрапления листовых чешуек до 1,5 м	Суммарная мощность графитовой толщи до 200–300 м
Предпосылки алмазоносности	Северо-Припятский р-н, Полоцко-Браславская зона	Генетически тесно связаны с кимберлитами	Не установлено

Окончание табл. 10.1

Ископаемое	Месторождение	Характеристики залегания	Запасы сырья и его использование
Минеральные лечебные воды	60 источников: «Крыніца», Аксаковщина, Нарочь, Летцы	Минерализация 15 г/л. Сульфатные на глубине 130–332 м, сульфатно-хлоридные – 175–480 м	Используются в лечебных целях
Пресные подземные воды	Припятский артезианский бассейн, Брестский, Подмосковский, Белорусский артезианский свод, 30 тыс. эксплуатационных скважин	Общая минерализация 1 г/кг. Водонесные горизонты на глубине 150–400 м, пресные воды гидрокарбонатно-кальциевого типа	Эксплуатационные запасы 44 млн м ³ /сут
Металлоносные рассолы	Припятский прогиб	Содержание растворимых солей 260–463 г/л; содержат (мг/л): I – 11–98; Br – 3200–6497; B – 220; NH ₄ ⁺ – 70–1017; Rb – 9,8	Общие запасы до 600 км ³ . Количество растворенных компонентов: Br – 6,5 млрд т, I – 0,04 млрд т. В настоящее время не разрабатываются

Сведения об источниках минерального сырья для промышленного получения металлов и удобрений, а также о нерудных полезных ископаемых и областях их применения представлены в табл. 10.2–10.6.

Таблица 10.2

Руды для промышленного получения цветных металлов

Металл	Основной минерал	Формула минерала
Золото	Самородное золото	Au
Серебро	Аргентит	Ag ₂ S
	Самородное серебро	Ag
Медь	Халькопирит	CuFeS ₂
	Борнит	Cu ₅ FeS ₄
	Халькозин	Cu ₂ S
	Ковеллин	CuS
	Малахит	Cu ₂ [CO ₃](OH) ₂
	Азурит	Cu ₃ [CO ₃] ₂ (OH) ₂
	Хризокolla	CuSiO ₃ · nH ₂ O
	Куприт	Cu ₂ O
	Тенорит	CuO
	Энаргит	Cu ₃ (AsS ₄)
	Медь самородная	Cu
Никель	Пентландит	(Fe, Ni) ₉ S ₈
	Герсдорфит	NiAsS
	Никелин	NiS

Окончание табл. 10.2

Металл	Основной минерал	Формула минерала
Кобальт	Кобальтин	CoAsS
	Смальтин	$(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_{3-x}$
	Линнеит	$\text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{S}_4$
Свинец	Галенит	PbS
	Буланжерит	$\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$
	Церуссит	PbCO_3
	Англезит	PbSO_4
Цинк	Сфалерит	ZnS
	Смитсонит	ZnCO_3
	Каламин	$\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Виллемит	$\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$
	Геммиморфит	$\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Магний	Магнезит	MgCO_3
	Брусит	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
	Карналлит	$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Бишофит	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Алюминий	Гидраргиллит	$\text{Al}(\text{OH})_3$
	Бёмит	AlOOH
	Диаспор	AlOOH
	Нефелин	$\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$

Таблица 10.3

Важнейшие минералы руд черных металлов

Металл	Основной минерал	Формула минерала
Железо	Магнетит	FeFe_2O_4
	Гематит	Fe_2O_3
	Гётит	$\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Сидерит	FeCO_3
Марганец	Пирролюзит	MnO_2
	Псиломелан	$m\text{MnO} \cdot n\text{MnO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$
	Манганит	MnOOH
	Родохрозит	MnCO_3
	Родонит	$\text{CaMn}_4[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$
Хром	Хромит	FeCrO_4
Ванадий	Ванадинит	$\text{Pb}_5[\text{VO}_4]_3\text{Cl}$
Титан	Ильменит	FeTiO_3
	Рутил	TiO_2

Таблица 10.4

Важнейшие минералы руд редких металлов

Металл	Основной минерал	Формула минерала
Олово	Касситерит	SnO_2
	Станнин	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$
Вольфрам	Вольфрамит	$(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$
	Шеелит	CaWO_4
Молибден	Молибденит	MoS_2
	Ферримолибдит	$\text{Fe}_2\text{MoO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Сурьма	Антимонит	Sb_2S_3
Ртуть	Киноварь	HgS
Мышьяк	Реальгар	As_4S_4
	Аурипигмент	As_2S_3
	Арсенопирит	FeAsS
Литий	Сподумен	$\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$
	Лепидолит	$\text{KLi}_2\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{F}_4$
Бериллий	Берилл	$\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
	Хризоберилл	BeAl_2O_4
	Берtrandит	$\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$
Тантал и ниобий	Колумббит-танталит	$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$
	Лопарит	$(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$
Цезий	Поллуцит	$\text{Cs}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Цирконий	Циркон	$\text{Zr}[\text{SiO}_4]$
Галлий	Примесь в бокситах и сфалеритах	
Гафний	Примесь в цирконе	
Рений	Примесь в молибдените	
	Джезказганит	CuReS_4
Уран	Уранинит	UO_2
	Настуран	U_3O_8
	Торбернит	$\text{Cu}[(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	Карнотит	$\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Торий	Торит	$\text{Th}[\text{SiO}_4]$
	Монацит	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th})[\text{PO}_4]$

Таблица 10.5

Важнейшие агрохимические руды

Руда	Формула основного минерала или состав	Применение
Апатит	$\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$	Фосфорные удобрения
Фосфорит	Содержит до 40 % P_2O_5	

Окончание табл. 10.5

Руда	Формула основного минерала или состав	Применение
Сильвин	KCl	Калийные удобрения
Карналлит	KMgCl ₃ ·6H ₂ O	
Глауконит	Водный алюмосиликат калия	
Нефелин	KNa ₃ [AlSiO ₄] ₄	
Каинит	KMg[SO ₄]Cl·3H ₂ O	
Полигалит	K ₂ MgCa ₂ [SO ₄] ₄ ·2H ₂ O	
Натриевая селитра	NaNO ₃	Азотные удобрения
Калиевая селитра	KNO ₃	
Сапропель	Содержит до 5 % азота	
Мел	CaCO ₃	Известкование кислых почв
Известковый туф	Карбонатная порода	
Доломит	CaMg[CO ₃] ₂	
Гипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Гипсование солонцовых почв
Ангидрит	CaSO ₄	

Таблица 10.6

Нерудные полезные ископаемые

Вид сырья, область применения	Минерал или горная порода	Формула минерала
Химическое сырье	Натриевая и калиевая селитры	NaNO ₃ , KNO ₃
	Галит	NaCl
	Сильвин	KCl
	Карналлит	KMgCl ₃ ·6H ₂ O
	Мирабилит	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
	Датолит	Ca ₂ B ₂ [SiO ₄] ₂ (OH) ₂
	Борацит	Mg ₃ [B ₇ O ₁₃]Cl
Флюсы в металлургии	Флюорит	CaF ₂
	Кальцит	CaCO ₃
	Доломит	CaMg[CO ₃] ₂
	Кварц	SiO ₂
	Известняк	Карбонатная порода
Огнеупорные и теплоизоляционные материалы	Графит	C
	Магнезит	MgCO ₃
	Брусит	Mg(OH) ₂
	Доломит	CaMg[CO ₃] ₂
	Дистен	Al ₂ [SiO ₄]O
	Силлиманит	Al[AlSiO ₄]O
	Каолинит	Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈
	Тальк	Mg ₃ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂
	Асбест	Mg ₆ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈
	Вермикулит	(Mg, Fe) ₃ (OH) ₂ [(Al, Si) ₄ O ₁₀]·4H ₂ O

Вид сырья, область применения	Минерал или горная порода	Формула минерала
Очистка нефте-продуктов	Монтмориллонит	$\text{Na}(\text{Al}, \text{Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Диэлектрики	Мусковит	$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$
	Флогопит	$\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$
Абразивные материалы	Алмаз	C
	Корунд	Al_2O_3
	Топаз	$\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$
	Гранат	$(\text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$
	Халцедон	SiO_2
Пьезоэлектрическое и оптическое сырье	Пьезокварц	SiO_2
	Турмалин	$\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3 \cdot [\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{OH}, \text{F})_4$
	Флюорит	CaF_2
	Исландский шпат	CaCO_3
	Оптический кварц	SiO_2
Строительные материалы	Известняки	Породы (смесь минералов)
	Мергель	
	Песок	
	Гравий	
	Песчаники	
	Глины	
Стеклольно-керамическое сырье	Кварцевые пески	Породы
	Пегматиты	
	Глины	
	Каолинит	$\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$

Требования к знаниям и умениям

Изучив эту тему, вы должны уметь:

- Называть основные месторождения полезных ископаемых Республики Беларусь и области их использования.
- Обсуждать возможности использования минералов в создании новых материалов и для получения химических элементов.
- Характеризовать основные проблемы, связанные с экологическими проблемами, добычи и переработки минерального сырья в Республике Беларусь.
- Указывать основные проблемы, связанные с использованием мировых запасов минерального сырья.

Раздел III

ФАКТОРЫ И УСЛОВИЯ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 11

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

11.1. Предметно-проблемное поле

- Что такое миграция химических элементов и что является ее причиной?
- Какие факторы регулируют процесс миграции элементов?
- В каких формах мигрируют химические элементы?
- Какие количественные оценки можно использовать для характеристики процессов миграции?
- Как можно прогнозировать эти процессы?

11.2. Основные понятия

Геохимия элемента в земной коре определяется (*геохимический закон Гольдшмидта*):

- строением атома элемента;
- химическими свойствами элемента;
- величиной распространенности элемента;
- формой нахождения элемента в системе;
- параметрами среды.

Ведущие элементы – химические элементы в различных формах существования (ионы, соединения и т. д.), задающие условия миграции в данной системе. Ведущими элементами являются те элементы, которые обладают высоким содержанием в системе, активно мигрирующие и накапливающиеся. Например, геохимические условия миграции в гидротермальных системах определяются такими элементами, как S, SiO₂, F⁻, Cl⁻, CO₂, H⁺, OH⁻.

Принцип подвижного компонента: геохимическая особенность системы определяется ведущими элементами.

Индикаторные элементы – рассеянные химические элементы, характеризующие процесс внутриландшафтного перераспределения.

Типоморфные элементы (или геохимические диктаторы) – химические элементы, которые определяют поведение других элементов.

Интенсивные параметры миграции химических элементов – параметры, характеризующие миграционную систему, не обладающие аддитивными свойствами (давление, температура, интенсивность миграции и т. п.).

Интенсивность миграции (P_x) – величина, характеризующая процесс миграции химического элемента, определяется как отношение скорости перехода элемента в подвижное состояние к единице количества вещества в системе:

$$P_x = \frac{1}{n(x)} \cdot \frac{dn(x)}{dt},$$

где x – линейное расстояние, t – время.

Экстенсивные параметры миграции химических элементов – параметры, характеризующие миграционные системы и обладающие экстенсивными свойствами (зависят от размера системы, массы элементов, расстояния миграции и т. п.).

Кларк концентрации (КК) – величина, характеризующая содержание элемента в данной системе относительно его содержания в земной коре.

Кларк рассеяния – величина, обратная кларку концентрации.

Конвекция – перенос вещества при физическом перемещении среды, его содержащей.

Коэффициент водной миграции элемента (K_x) – величина, характеризующая способность элемента переходить из водовмещающей породы в воду и мигрировать в водных системах. Определяется как отношение содержания элемента в воде к содержанию элемента в водовмещающей породе.

Время пребывания вещества – вычисляется делением массы вещества в резервуаре на скорость притока этого вещества в резервуар. Например, время пребывания воды в океане определяется отношением массы всей воды ($13\,700 \cdot 10^{20}$ г) к скорости поступления в океан стоков поверхностных и подземных вод ($0,36 \cdot 10^{20}$ г/год) и осадков ($3,5 \cdot 10^{20}$ г/год) и составляет

$$\frac{13\,700 \cdot 10^{20} \text{ г}}{(0,36 + 3,5) \cdot 10^{20} \text{ г/год}} = 550 \text{ лет};$$

в атмосфере – отношением массы воды в атмосфере к сумме масс воды, поступающей в атмосферу в виде испарений:

$$\frac{0,13 \cdot 10^{20} \text{ г}}{4,4 \cdot 10^{20} \text{ г/год}} = 11 \text{ сут.}$$

Выщелачивание – процесс удаления из горных пород подвижных элементов. При этом основной каркас породы сохраняется, а порода обогащается менее подвижными элементами и минералами. Различают: *кислое выщелачивание*, которое связано с удалением из пород элементов в форме катионов, и *щелочное выщелачивание* – вынос анионогенных элементов.

Диффузия – это миграция вещества под действием градиента его концентрации (или, более строго, его химического потенциала). Диффузия описывается законами Фика:

- $J = D \text{ grad}C$ (для расчетов применительно к стационарным системам, в любой точке которых концентрация не меняется во времени);

- $\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div}J$ (применяется для нестационарных систем),

где J – поток вещества, который представляет его массу, проходящую через единицу площади в единицу времени; C – массовая концентрация диффундирующего вещества; D – коэффициент диффузии (в водном растворе он обычно варьируется от 10^{-6} до 10^{-5} см²/с).

Транспирация – поглощение воды корнями растений с последующим испарением листьями.

Фильтрация – конвекция в пористой среде. Характерна для верхней части земной коры.

Внутрпочвенный сток – просачивание воды в почву с последующей миграцией к подземным или приповерхностным водотокам.

11.3. Факторы и общие закономерности миграции химических элементов

К факторам, обуславливающим миграцию химических элементов, относят:

- физико-химические процессы в различных природных системах;
- жизнедеятельность организмов;
- деятельность человека.

Миграционная способность химических элементов зависит от:

- физико-географических и геохимических особенностей среды миграции (климат, геологическое строение, гидрологический цикл);
- химических факторов (скорость реакций, растворимость, поверхностные реакции и т. д.);
- природы элементов и форм их существования;
- концентрации элементов в среде миграции.

Различают следующие *виды миграции* химических элементов:

- механическая миграция (механогенез) – механическое перемещение химических элементов без изменения формы их нахождения (перемещение обломков минералов, перемещение газов, вод рек и т. д.);
- физико-химическая миграция – миграция и сопровождающие ее химические реакции, характерна для магматических расплавов, водных растворов и газовых систем (диффузия, процессы радиоактивного распада, явления изоморфизма, процессы сорбции);
- биогенная миграция – миграция, связанная с жизнедеятельностью организмов (растительных и животных);
- техногенная миграция – миграция, вызванная деятельностью людей.

Типы миграции химических элементов определяются связью перемещения химического элемента с формой его нахождения (Алешин, 1989 г.):

- изменение формы элемента без его значительного перемещения (физико-химическая и биологическая миграция);
- перемещение элемента без изменения формы (механическая миграция);
- перемещение элемента с изменением формы (физико-химическая и биологическая миграция).

Внутренние факторы миграции химических элементов – факторы, контролируемые индивидуальными свойствами химических элементов и их соединений: заряд ядра атома, строение электронных оболочек атома, радиус атома, ионный потенциал Картледжа, энергетический коэффициент иона, энергия химической связи, энергия кристаллической решетки, устойчивость атомных ядер, химические свойства соединений и т. д.

Внешние факторы миграции химических элементов – факторы, контролируемые средой миграции элементов: радиационные изменения среды, температура, давление, концентрация компонентов, химический состав среды, кислотно-основные условия (рН среды), окислительно-восстановительные условия (окислительно-восстановительный потенциал), жизнедеятельность организмов.

11.4. Типы и особенности геохимических барьеров

Геохимические барьеры – участки земной коры, в которых на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их накопление. Это зона, где одна геохимическая обстановка сменяется другой. Характеризуются следующими величинами.

Градиент геохимического барьера (G) – величина, указывающая на изменение геохимических показателей среды (температура, давление, pH, окислительно-восстановительный потенциал и др.) в направлении миграции химических элементов. Определяется отношением изменения величины показателя (m), характеризующей среду миграции до и после барьера, к ширине барьера (l):

$$G = \frac{dm}{dl}.$$

Контрастность геохимического барьера (S) – величина, которая показывает, как изменяются показатели среды миграции до и после барьера. Определяется отношением значений какого-либо геохимического показателя до (m_1) и после (m_2) барьера:

$$S = \frac{m_1}{m_2}.$$

Геохимические барьеры отличаются друг от друга природой возникновения, контролирующими процессами миграции и факторами, их обуславливающими, масштабами, концентрацией элементов и общим их количеством.

Типы геохимических барьеров (по фактору создания):

- природные;
- техногенные.

Классы геохимических барьеров:

- физико-химические (связаны с изменением физико-химической обстановки миграции);
- механические (участки резкого уменьшения интенсивности механической миграции);
- биогеохимические (накопление химических элементов растительностью и животными организмами).

По масштабу (глубине и протяженности) различают:

- макробарьеры (шириной до нескольких километров и длиной до тысяч километров);
- мезобарьеры (шириной до нескольких сотен метров, длиной до десятков километров);
- микробарьеры (от миллиметровых до метровых размеров).

По положению в пространстве различают следующие геохимические барьеры:

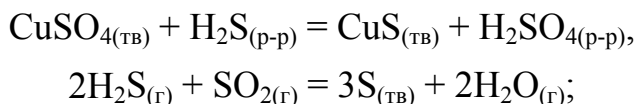
- комплексные (обусловлены несколькими процессами);
- двусторонние (формируются при движении различных элементов с разных сторон барьера);

- латеральные (формируются при движении среды миграции в суб-горизонтальном направлении);
- радиальные, или вертикальные (формируются при движении среды миграции в вертикальном направлении).

11.5. Особенности формирования физико-химических барьеров

Типы физико-химических барьеров (по условиям формирования):

- Сероводородные – барьеры, на которых осаждение веществ происходит с участием сероводорода и сульфид-ионов. Характеризуются восстановительной обстановкой и щелочно-кислотными условиями среды от сильнокислой (растворы, насыщенные H_2S) до щелочной (растворы сульфидов). Могут протекать химические реакции типа

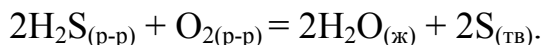


под действием сульфатредуцирующих бактерий



Примеры: дельты крупных рек, богатые сульфатами и сульфатредуцирующими бактериями; рудные гидротермальные месторождения, насыщенные сульфидами; илы соляных озер степей и пустынь; термальные сероводородные воды (горячие источники Кавказа).

- Кислородные – барьеры, возникающие при резкой смене восстановительной (бескислородной) обстановки на окислительную (кислородную), когда протекают процессы окисления мигрирующих веществ кислородом:



Примеры: вертикальный подъем вод к поверхности земли, богатой кислородом (болота, родники и др.)

- Глеевые – барьеры, возникающие на участках смены восстановительной бессероводородной обстановки на кислородсодержащую среду. Пример: краевые участки болот.

• Щелочные – барьеры, возникающие при резком увеличении pH среды. Пример: процессы осаждения карбонатов, гидроксидов, фосфатов, арсенатов, ванадатов и т. п.

- Кислые – барьеры, возникающие при смене нейтральных, щелочных или слабокислых условий на кислые или более кислые (резкое

уменьшение pH). Пример: концентрирование анионогенных элементов; при гниении растительности.

- Испарительные – барьеры, возникающие в результате процессов интенсивного испарения растворов. Пример: засушливые районы, бедные дождевыми осадками.

- Сорбционные – барьеры, возникающие в результате процессов сорбции. Пример: поглощение газа или компонентов воды цеолитами.

- Термодинамические – барьеры, возникающие в результате резкого изменения давления или температуры. Пример: осаждение растворенных веществ из пересыщенного раствора при его остывании; кристаллизационные процессы в магме.

Требования к знаниям и умениям

Изучив эту тему, вы должны уметь:

- Обсуждать физико-химические причины и закономерности миграции химических элементов.

- Давать определение понятий: ведущие элементы, выщелачивание, геохимических барьер, индикаторные элементы, типоморфные элементы.

- Использовать количественные показатели для характеристики процессов миграции химических элементов.

- С использованием физико-химических величин прогнозировать миграционную способность химических элементов.

- Объяснять принципы классификации процессов миграции химических элементов. Приводить примеры.

- Указывать на условия среды миграции и факторы, ее задающие.

- Обсуждать физико-химические причины и характеризовать особенности формирования геохимических барьеров. Приводить примеры.

Глава 12

ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ КАК СРЕДА МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

12.1. Предметно-проблемное поле

- Какие параметры используются для характеристики природных вод?
- Каков химический состав природных вод?
- Как классифицируют природные воды?

- Какие факторы контролируют химический состав природных вод и формы нахождения в них химических элементов?
- Чем обусловлены окислительно-восстановительные и кислотные основные условия природных вод и как они влияют на процессы, протекающие в них?

12.2. Основные характеристики природных вод

Для характеристики природных вод используются следующие показатели: химический состав, формы нахождения химических элементов, pH, Eh, общая масса растворенного твердого вещества, растворимость, минерализация, жесткость, щелочность, температура и др.

В геохимической практике *составы природных вод* принято характеризовать, указывая ионные формы химических компонентов, растворенных в водной среде, и их количественное содержание. Последнее может быть выражено *концентрацией*, или *молярностью* (моль/л), *массовой концентрацией растворенного вещества* (мг/л), *отношением количества растворенного вещества к массе растворителя* (моляльность – моль/кг), *отношением массы растворенного вещества к массе растворителя* (г/т, млн⁻¹ или ppm – часть на миллион, т. е. 1 г растворенного вещества в 1·10⁶ г раствора). Содержание редких элементов выражают в миллиардных долях (млрд⁻¹, ppb или г/100 т). Содержание элементов в морской воде, как правило, выражается в частях на тысячу (‰). Наиболее распространенная форма выражения состава природных вод – моляльность. Это объясняется удобством расчетов, так как введение любого вещества в раствор не сказывается на массе растворителя и, следовательно, на моляльной концентрации других веществ. При переводе объемно-массовых единиц в массовые масса 1 л природной воды (если это не рассол) принимается равной 1 кг. Такое допущение не вносит значительной ошибки в расчеты.

Состав природных вод может записываться в виде таблиц или формул (способ Курлова). В последнем случае состав воды записывается в следующем виде:

$$pM \frac{\text{анионы}(100 \%) }{\text{катионы}(100 \%) } pH, Eh, T, D;$$

слева, перед дробью, записывают химические формулы (р) газов, растворенных в воде, и примеси микроэлементов с указанием их содержания (мг/л). Далее указывают величину общей минерализации воды (М) как частное от деления общей концентрации ионов (г/л) на общее коли-

чество эквивалентов этих ионов (моль/л). В числителе дроби в порядке уменьшения концентрации записывают в виде химических формул все анионы, а в знаменателе все катионы, содержание которых превышает 1 мол. % (или экв. %). Рядом с химическим символом иона записывают его концентрацию (в экв. %). Справа от дроби принято записывать рН и окислительно-восстановительный потенциал E_h воды (В), а также T – температуру (°С) и D – дебит для скважин и источников (л/с).

Водородный показатель (рН) – мера активности ионов водорода в растворе, характеристика щелочно-кислотных условий природных вод, в которых его значение колеблется от 1,0 до 10,0:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+).$$

Он является важнейшим показателем, контролирующим присутствие в водах химических элементов и их формы нахождения.

Минерализация вод – сумма всех обнаруженных при химическом анализе воды минеральных веществ.

Соленость ($S \text{ ‰}$) – мера состава морской воды; общее содержание солей, выраженное как масса (в граммах) растворенного неорганического вещества в 1 кг морской воды. Определяется по электропроводности раствора. Средняя соленость составляет 35 г/кг, или 35 ‰.

Хлорность (Cl ‰) – мера состава морской воды; содержание хлоридов (г/кг морской воды) из расчета, что бромиды и иодиды полностью замещены хлоридами. Определяется по массе серебра, необходимой для осаждения галогенид-ионов из 328,5233 г морской воды. Средняя хлорность составляет 19 ‰. Соленость связана с хлорностью соотношением $S \text{ ‰} = 0,03 + 1,8050 \text{ Cl ‰}$.

Жесткость вод – мера содержания в воде растворенных солей кальция и магния. Различают: *постоянную жесткость* (некарбонатную), обусловленную содержанием сульфатов, хлоридов и других солей (при кипячении воды они остаются в растворе); *временную жесткость* (устраняемую, или карбонатную), обусловленную содержанием гидрокарбонатов (умягчается при кипячении); *общую жесткость*, обусловленную общим содержанием солей кальция и магния. Выражается в мг-экв./л и в градусах жесткости; жесткость 1 мг-экв./л соответствует суммарной концентрации солей кальция и магния, равной 0,5 ммоль/л (если ее определяли титрованием трилоном Б), или 2,804 немецким, 5,005 французским и 50,045 американским градусам. По показателю жесткости воду подразделяют на очень мягкую (до 1,5 мг-экв./л), мягкую (от 1,5 до 3,0 мг-экв./л), умеренно жесткую (от 3 до 6 мг-экв./л), жесткую (от 6 до 9 мг-экв./л) и очень жесткую (более 9 мг-экв./л).

Щелочность – показатель природного водного раствора, определяемый количеством сильной кислоты, необходимой для нейтрализации раствора (общая щелочность) или карбонат- и гидрокарбонат-ионов в растворе (карбонатная щелочность). Экспериментально определяется титрованием. Основными компонентами природных вод, обуславливающими щелочность, являются ионы CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- . Другие ионы (фосфаты, гуминовые и фульвокислоты и т. д.) вносят незначительный вклад в величину щелочности. Если водная проба имеет $\text{pH} = 4,5$, то о такой воде говорят как о воде с нулевой щелочностью. Необходимо четко представлять разницу между *основностью* и щелочностью раствора. Основность раствора характеризуется концентрацией только гидроксид-ионов, щелочность показывает как бы резервную емкость воды, способность нейтрализовать определенное количество ионов водорода.

Температура вод – параметр, определяющий форму нахождения в воде химических элементов, условия их миграции, скорость протекающих реакций.

Характеристическая температура Менделеева – температура, равная 40°C , при достижении которой резко изменяется ряд свойств воды, в частности ее электропроводность. Выше этой температуры отсутствует бактериальная деятельность и начинается область гидротермальных процессов.

Критическая температура вод – температура, выше которой (независимо от давления) невозможно существование воды в жидком состоянии. Для чистой воды это $374,1^\circ\text{C}$, для сильноминерализованной – 450°C .

12.3. Происхождение и состав природных вод

Общая масса воды на Земле $2,5 \cdot 10^{24}$ г, что составляет 10,4 % от массы литосферы. Ее объем 1400 млн км^3 . Запасы воды распределены следующим образом:

- Мировой океан – 1338 млн км^3 ;
- подземные воды – 60 тыс. км^3 ;
- почвенные воды – 75 тыс. км^3 ;
- озера – 230 тыс. км^3 ;
- реки – 2 тыс. км^3 ;
- болота – 10 тыс. км^3 ;
- высокогорные и полярные льды – 30 млн км^3 ;
- облака – 13–15 тыс. км^3 ;
- живые организмы – 1 тыс. км^3 ;
- испарения в атмосферу с поверхности океана – 450 тыс. $\text{м}^3/\text{год}$;

- испарения с континентальных водоемов, почвы и растительности – 70 тыс. м³/год;
- выпадает в виде осадков – 110 тыс. м³/год.

На пресные воды приходится 35 млн км³. При этом следовало бы учесть воду, содержащуюся в различных формах в горных породах земной коры, – 1300 млн км³.

Гидросфера является динамичной системой, в которой постоянный круговорот и возобновление водных ресурсов. Малый круговорот воды в океане происходит за 2600 лет, в атмосфере 40 раз в год, в реках 30 раз в год, в подземных бассейнах за 5 тыс. лет.

По происхождению и месту локализации выделяют следующие типы вод.

Подземные воды – воды, расположенные ниже поверхности Земли. Находятся в различных состояниях:

- Свободная вода, к которой относят вакуольную или воду включений, капиллярную и гравитационную воды. Последняя составляет подавляющее количество подземных вод в водоносных горизонтах. Различают инфильтрационную воду зоны аэрации, которая просачивается сверху вниз, и фильтрующую воду зоны насыщения, которая движется в виде потока по водоносному горизонту. В глинах гравитационной воды очень мало. Она преобладает в породах крупных фракций (песок, гравий, галечник) и повышенной трещиноватости. *Вода включений* заполняет изолированные пустоты различных размеров – вакуоли. *Капиллярная вода* удерживается силами поверхностного натяжения в порах пород.

- Химически связанная вода – вода в составе минералов: *связанная*, или *конституционная*, вода находится в ионном виде (ОН[–], Н₃О⁺), образует наиболее прочные связи в кристаллической структуре; *кристаллизационная* – молекулы воды, количество которых в решетке кристалла постоянно (гипс Ca[SO₄]·2Н₂О), и *цеолитная* – вода, количество которой непостоянно, что указывается символом *aq* или *n*Н₂О. Например, формула гидромусковита: (К, Н₃О)Al₂[AlSi₃О₁₀](ОН)₂·*n* Н₂О.

- Вода в виде пара – водяной пар, заполняющий пустоты горных пород;

- Вода в твердом состоянии – лед, в области распространения многомерзлых пород и в сезонном мерзлом слое.

- Физически связанная вода – вода, связанная с поверхностью частиц межмолекулярным взаимодействием. Различают: *гигроскопическую*, или *прочносвязанную*, воду, адсорбированную на поверхности тонкодисперсных частиц породы; *пленочную*, или *рыхлосвязанную*, во-

ду, образующую пленку поверх гигроскопической воды. Отличается более высокой плотностью ($1,2\text{--}2,4\text{ г/см}^3$), низкой подвижностью, более низкими температурами плавления (до $-1,5\text{ }^\circ\text{C}$). Много такой воды в глинах.

- Вода в надкритическом состоянии – вода, находящаяся при критической температуре. По свойствам отличается от парообразной и жидкой воды большей миграционной способностью и химической активностью.

Также различают:

- Коннектную, или сингенетическую, воду – вода, поглощенная осадком в момент его образования с последующим его захоронением.
- Формационную воду – вода, заключенная в порах глубоководных осадочных пород.
- Метаморфическую воду – вода, высвобождающаяся из минералов в результате процессов метаморфизма.
- Ювенильную воду – вода, выделяющаяся с магмой из мантии Земли, где она входит в состав различных химических соединений.

Таблица 12.1

**Характеристика подземных слабоминерализованных вод
и связь их состава с водовмещающей породой**

Тип водовмещающей породы	Характеристика вод	
	Состав	pH
Гранит, риолит	Низкое содержание ионов; преобладание ионов H^+ , HCO_3^- ; содержание SiO_2 от умеренного до высокого	6,3–7,9
Габбро, базальт	Среднее содержание ионов; преобладание ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- ; высокое содержание SiO_2	6,7–8,5
Песчаники, аркоз, граувакка	Высокое содержание ионов; преобладание ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , HCO_3^- ; содержание SiO_2 от низкого до умеренного	5,6–9,2
Алевролит, глина, сланец	Высокое содержание ионов; преобладание ионов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- ; содержание SiO_2 от низкого до высокого	4,0–8,6
Известняк, доломит, мрамор	Высокое содержание ионов; преобладание ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- ; низкое содержание SiO_2	7,0–8,2
Кровельный сланец, кристаллический сланец, гнейс	Содержание ионов от низкого до среднего; преобладание ионов Ca^{2+} , Na^+ , HCO_3^- ; низкое содержание SiO_2	5,2–8,1

Гидрогеохимические свойства подземных вод (табл. 12.1) зависят от источника воды, литологии водоносных горизонтов, локальных физико-химических условий (температура, давление, окислительно-восстановительные условия и т. д.).

Источники подземных вод:

- магматический;
- метеорный (атмосферные осадки и поверхностные воды);
- седиментационный (воды, удерживаемые в поровом пространстве осадка во время его отложения);
- океанический.

Поверхностные воды – это воды ручьев, рек, озер, морей и океанов. Они имеют различный минеральный состав (табл. 12.2 и 12.3)

Таблица 12.2

Средний состав вод рек мира [13]

Компоненты	Содержание	
	мг/л	ммоль/л
HCO_3^-	58,4	0,958
SO_4^{2-}	11,2	0,117
Cl^-	7,8	0,220
NO_3^-	1,0	0,017
Ca^{2+}	15,0	0,375
Mg^{2+}	4,1	0,171
Na^+	6,3	0,059
K^+	2,3	0,059
Различные формы железа	0,7	0,013
SiO_2	13,1	0,218
Общая сумма	119,9	2,422

Метеорные (дождевые) воды – воды, поступающие из атмосферы в виде дождя или снега. Они не являются чистыми. Над океаном в них растворено много хлорида натрия. В дождевой воде внутриматериковых областей присутствуют соли кальция, магния, калия, натрия, аммония, образующиеся за счет растворения в воде воздушной пыли и атмосферных газов (табл. 12.4).

Таблица 12.3

**Средний состав приповерхностного слоя морской воды
с pH = 8,15 и соленостью 35 ‰ при 25 °C [3]**

Элемент	Концентрация		Главная форма нахождения	Время пребывания, годы
	моль/л	мг/л		
C	$2,3 \cdot 10^{-3}$	28	HCO_3^- , CO_3^{2-}	
F	$6,8 \cdot 10^{-5}$	1,3	F^- , MgF^-	$5,2 \cdot 10^5$
Na	0,468	$1,077 \cdot 10^4$	Na^+	$6,8 \cdot 10^7$
Mg	$5,32 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^3$	Mg^{2+}	$1,2 \cdot 10^7$
Al	$7,4 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$1,0 \cdot 10^2$
Si	$7,1 \cdot 10^{-5}$	2	$\text{Si}(\text{OH})_4$	$1,8 \cdot 10^4$
P	$2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-2}$	HPO_4^{2-} , MgPO_4^-	$1,8 \cdot 10^5$
S	$2,82 \cdot 10^{-2}$	$9,05 \cdot 10^2$	SO_4^{2-} , NaSO_4^-	10^5
Cl	0,546	$1,94 \cdot 10^4$	Cl^-	$1 \cdot 10^8$
K	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^2$	K^+	$7 \cdot 10^6$
Ca	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$4,12 \cdot 10^2$	Ca^{2+}	$1 \cdot 10^6$

Таблица 12.4

Средний состав дождевой воды

Ион	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
Содержание, мг/л	1,1	0,36	0,97	0,26	1,1	4,2	1,2

Состав дождевой воды меняется со временем: в начале дождя она более насыщена растворенными компонентами, чем в конце. Минеральный состав атмосферных осадков беднее, чем состав вод озер и рек. Они ненасыщены даже гидрокарбонат-ионами.

12.4. Классификация природных вод

Существует несколько способов классификации природных вод по химическому составу.

По *газовому составу*, согласно А. М. Овчинникову, различают воды с газами окислительной, восстановительной и метаморфической обстановки (табл. 12.5).

Также возможно разделение вод на кислородные, углекислые, азотные, метановые, сероводородные, радоновые и др. (табл. 12.6).

Таблица 12.5

Типы вод по газовому составу

Тип воды	Газы
С газами окислительной обстановки	N ₂ , O ₂ , CO ₂
С газами восстановительной обстановки	CH ₄ , H ₂ S, CO ₂ , N ₂
С газами метаморфической обстановки	CO ₂

Таблица 12.6

Основные газы природных вод

Газ	Содержание	Источник поступления
Кислород	0–14 мг/л; в поверхностных водах 40–50 мг/л	Процессы фотосинтеза, атмосфера
Метан	Исчезающе малое	Биохимическое происхождение
Азот	10–16 мг/л	Атмосфера
Углекислый газ	От десятых долей до 4000 мг/л. Наибольшее содержание в подземных водах	Процессы окисления органического вещества, дыхание организмов
Сероводород	Исчезающе малое	Продукт распада белковых веществ

А. И. Перельман предложил классифицировать природные воды по их температуре (табл. 12.7), окислительно-восстановительным (табл. 12.8) и щелочно-кислотным условиям (табл. 12.9), по величине общей минерализации (табл. 12.10) и содержанию растворенных органических веществ (табл. 12.11), а О. А. Алекин – по преобладающему в них аниону и катиону (табл. 12.12).

Таблица 12.7

Классификация вод по их температуре

Группа	Температура, °С
Холодные и слаботермальные воды верхней части земной коры	Не выше 50
Горячие и умеренно перегретые	50–200
Сильноперегретые	200–375
Флюидные	Выше 375

Таблица 12.8

Классификация вод по окислительно-восстановительным условиям

Тип вод	Значения Eh, В	Особенности вод
Кислородные (с окислительной обстановкой)	Больше –0,4	Присутствие кислорода или других окислителей. Химические элементы находятся в высоких степенях окисления (Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , SO ₄ ²⁻). Цвет дренаруемых пород красный, бурый, желтый

Тип вод	Значения Eh, В	Особенности вод
Сероводородные (сульфидные)	Ниже 0 (до -0,5)	Присутствие H_2S , HS^- , S^{2-} . Металлы, образующие сульфиды, не мигрируют. Цвет дренируемых пород черный, серый, зеленый
Глеевые (с восстановительной бессероводородной обстановкой)	0,15–0,40	Показателем восстановительной среды является присутствие CH_4 и других углеводородов, Fe^{2+} , H_2 . Легко мигрируют многие металлы, как правило, в виде комплексов. Окраска дренируемых пород – белая, сизая, серая, зеленая

Таблица 12.9

Классификация вод по щелочно-кислотным условиям

Класс вод	pH	Область локализации и факторы формирования pH. Особенность вод
Сильнокислые	< 3	Зоны окисления сульфидных месторождений. Присутствуют хлориды и сульфаты. Легко мигрируют ионы железа, алюминия, меди и цинка
Слабокислые	3,0–6,5	Кислотность обусловлена процессами разложения органических веществ, присутствием фульвокислот. Металлы мигрируют в форме гидрокарбонатов и фульватов. Распространены в тундре, тайге, во влажных ландшафтах
Нейтральные и слабощелочные	6,5–8,5	Миграция элементов заторможена. Металлы осаждаются в форме гидроксидов и карбонатов. Хорошо мигрируют в анионной форме: Si, Ge, Ti, As, V, U, Mo, Se. Характерны для морей, степей и пустынь, подземных вод известняков
Сильнощелочные (содовые)	> 8,5	Гидротермальные воды. Среда обусловлена присутствием $NaHCO_3$. Легко мигрируют аниогенные элементы. Хорошо мигрируют Zn, Be, Y, PЗЭ, Sc, Zr, образующие растворимые карбонатные комплексы. Отсутствуют Mn, Ca, Sr, Ba, Fe, Ni, Co

Таблица 12.10

Классификация природных вод по величине общей минерализации

Семейство вод	Общая минерализация, г/л	Особенности вод
Ультрапресные	< 0,2	Атмосферные осадки. Поверхностные и грунтовые воды материков в районах влажного климата. Не насыщены минералами. В них не происходит осадкообразования. Обладают хорошей растворяющей способностью. Опасны для питья, так как выводят кальций из организма

Семейство вод	Общая минерализация, г/л	Особенности вод
Пресные	0,2–0,5	Характерны для большинства рек и озер влажного климата, многих грунтовых, пластовых и трещенных вод. Хорошая питьевая и техническая вода
С повышенной минерализацией	0,5–1,0	Питьевая вода
Солоноватые	1,0–3,0	Распространены в степях, пустынях, сухих саваннах и артезианских бассейнах. Насыщена карбонатами кальция и магния. Растворяющая способность ослаблена. Могут вызвать карбонатизацию и огипсование почв. Крайние показатели питьевой воды
Соленые	3,0–10,0	Самые распространенные воды: океанические, поверхностные и подземные воды материков. Пригодна для питья только для некоторых видов животных (овцы, верблюды)
С повышенной соленостью	10,0–35,0	Морская вода
Переходные к рассолам	35,0–50,0	Соленые озера
Рассолы	50,0–400,0	Соленые озера, глубокие горизонты пластовых вод, трещенные воды изверженных пород. Происхождение рассолов во многом не объяснено

Таблица 12.11

Классификация природных вод по содержанию растворенных органических веществ (РОВ)

Род вод	РОВ	Особенность вод
Гумусовый, богатые РОВ	Гуминовые и фульвокислоты, смолы	Многие воды таежных, тундровых и тропических болот, рек и озер. Имеют коричневый цвет
Нефтяной (содержание РОВ 35–800 мг/л)	Низкомолекулярные жирные кислоты, бензол, толуол, фенолы, спирты, сложные эфиры, вещества гумусового ряда	Характерны для глубоких подземных вод нефтяных месторождений
Бедные РОВ		Горные реки, аридные районы, высокогорные озера

Классификация вод по преобладающему аниону и катиону

Вид (по преобладающему аниону)	Вид (по преобладающему катиону)	Тип (в соответствии с концентрацией катионов и анионов)
Гидрокарбонатные и карбонатные	Кальциевые	$[\text{HCO}_3^-] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$
		$[\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-]$
		$[\text{Cl}^-] > [\text{Na}^+]$ или $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$
	Магниевого	$[\text{HCO}_3^-] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$
		$[\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-]$
		$[\text{Cl}^-] > [\text{Na}^+]$ или $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$
	Натриевые	$[\text{HCO}_3^-] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$
		$[\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-]$
		$[\text{Cl}^-] > [\text{Na}^+]$ или $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$
Сульфатные	Кальциевые	$[\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-]$
		$[\text{Cl}^-] > [\text{Na}^+]$ или $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$
		Отсутствие HCO_3^-
	Магниевого	$[\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-]$
		$[\text{Cl}^-] > [\text{Na}^+]$ или $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$
		Отсутствие HCO_3^-
	Натриевые	$[\text{HCO}_3^-] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$
		$[\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-]$
		$[\text{Cl}^-] > [\text{Na}^+]$ или $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$
Хлоридные	Кальциевые	$[\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-]$
		$[\text{Cl}^-] > [\text{Na}^+]$ или $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$
		Отсутствие HCO_3^-
	Магниевого	$[\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-]$
		$[\text{Cl}^-] > [\text{Na}^+]$ или $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$
		Отсутствие HCO_3^-
	Натриевые	$[\text{HCO}_3^-] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$
		$[\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-]$
		$[\text{Cl}^-] > [\text{Na}^+]$ или $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$

12.5. Факторы, регулирующие химический состав природных вод

Состав вод определяется многими факторами (табл. 12.13, 12.14). Поэтому предсказать состав воды на любой стадии ее гидрологической эволюции или установить точное влияние каждого из факторов на состав трудно.

Таблица 12.13

Основные компоненты природных вод и источники их поступления

Элемент	Форма нахождения в растворе	Пределы концентраций, мг/л	Источник поступления в воду
Si	H_4SiO_4	1–30 (SiO_2)	Выветривание силикатных минералов
Al	Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	до 0,5 (Al^{3+})	Выветривание силикатных минералов
Fe	Fe^{2+} , Fe^{3+} , коллоидный $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	до 15	Силикаты, оксиды и сульфиды железа
Ca	Ca^{2+} , CaSO_4	4–400 (Ca^{2+})	Выветривание силикатных и карбонатных минералов
Mg	Mg^{2+} , MgSO_4	1–1350 (Mg^{2+})	Выветривание силикатных и карбонатных минералов
Na	Na^+	1–10 500	Выветривание силикатных минералов изверженных пород (например, гранит), каменная соль
K	K^+	до 380	Выветривание силикатных минералов
C	HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2CO_3 , CO_2	до 100 (HCO_3^-)	Атмосфера, продукты разложения органических веществ растений и животных, карбонатные породы
S	SO_4^{2-} , H_2S , HS^-	до 27 000 (SO_4^{2-})	Выветривание сульфидных минералов, гипс, ангидрит, мирабилит, вулканическая деятельность (H_2S), атмосферные осадки (кислотные дожди), техногенные выбросы
F	F^-	до 10	Выветривание фторсодержащих минералов, вулканическая деятельность
Cl	Cl^-	1–19 000	Выветривание осадочных пород (галит, сильвин и др.), почвы (солончаков), атмосферные осадки, вулканические выбросы
Br	Br^-	0,001–0,200 (пресные воды); 10–50 (минеральные источники); до 900 (соляные озера)	Вулканическая деятельность

Элемент	Форма нахождения в растворе	Пределы концентраций, мг/л	Источник поступления в воду
I	I ⁻	0,009–0,050	Вулканическая деятельность, органическое вещество
N	NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	до 15 (NO ₃ ⁻)	Атмосфера, органические отходы, почва, бытовые сточные воды, азотные удобрения
O	O ₂	до 12	Атмосфера, фотосинтез
Органические вещества		0,1–12,0	Биологическая деятельность

Таблица 12.14

Происхождение вод различного минерального состава

Минеральный состав	Происхождение и характеристика вод
$[\text{HCO}_3^-] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$	Маломинерализованные, щелочные, мягкие. Формируются при растворении продуктов выветривания изверженных пород, содержащих значительное количество натрия и калия
$[\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-]$	Подземные воды, а также воды рек и озер малой и средней минерализации. Формируются при взаимодействии с различными осадочными породами и продуктами выветривания коренных пород
$\text{Cl}^- > [\text{Na}^+]$ или $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$	Сильноминерализованные воды морей, океанов, лиманов, соляных озер. Формируются в результате испарения и катионного обмена
Отсутствуют $[\text{HCO}_3^-]$ -ионы	Кислые воды. Формируются при выветривании сульфидных месторождений и богатых сульфидами угольных залежей, при вулканической деятельности (кратерные озера, горячие источники). Воды рудные, рудничные, болотные, вулканические, промышленных стоков

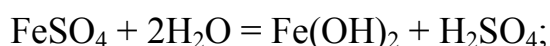
К факторам, обуславливающим химический состав природных вод, относят следующие:

- физико-географические факторы – рельеф, климат, характер испарения, особенности почвы;
- геологические факторы – состав вмещающих горных пород, тектоническое строение, гидрогеологические условия;
- физико-химические факторы – температура, давление, химический состав и свойства веществ, физико-химические процессы;
- биологические факторы – деятельность растений и живых организмов;
- антропогенные (связанные с деятельностью человека) факторы.

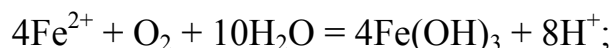
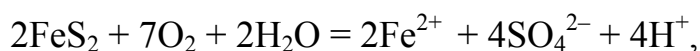
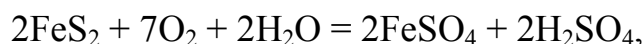
К физико-химическим процессам, протекающим в природных водах и определяющим их состав, относят: реакции гидролиза, окисление и восстановление, комплексообразование, коллоидообразование, растворение и осадкообразование, диссоциацию электролитов и др. На кинетику водных реакций влияют давление, температура, объем и химический состав воды, скорость ее перемешивания.

К факторам, обуславливающим кислотно-основные условия (pH) природных вод (табл. 12.15), относят:

- равновесие между растворенными в водах углекислым газом и карбонатами (карбонатное равновесие);
- присутствие фульво- и гуминовых кислот почвы;
- гидролиз солей тяжелых металлов, например:



- окисление сульфидов металлов, например, в водах, дренирующих многие угольные шахты, вследствие окисления пирита происходит повышение кислотности:



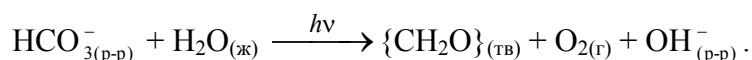
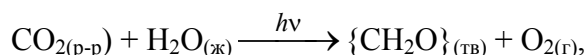
- разложение органических веществ.

Таблица 12.15

Значения pH природных вод

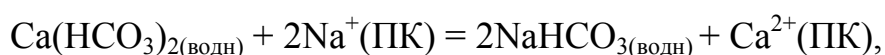
Тип вод	Значения pH
Колчеданные месторождения	1,9
Кратерные озера	1–3
Торфяные болота	4
Буроугольные месторождения	5
Бессточные озера аридной зоны	9
Содовые озера	10
Грунтовые воды	6,5–8,5
Морские воды	8,2–8,5
Природные воды океана	7,8
Насыщенный раствор CaCO_3	10

Кислотно-основные условия природных вод имеют большое значение для процессов фотосинтеза в водоемах. Упрощенно уравнения реакций фотосинтеза можно представить в следующем виде:



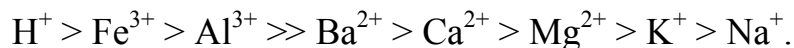
Таким образом, количество синтезируемой биомассы зависит от количества углекислого газа. При связывании углекислого газа и синтезе органических веществ, в случае отсутствия дополнительных поступлений CO_2 , pH в растворе повышается, иногда до 10 и более. Такие высокие значения pH, так же как и закисление, отрицательно сказываются на развитии водных экосистем, так как большинство организмов приспособлено к водам, забуференным карбонатной системой. Кроме того, кислые воды мобилизуют (переводят в растворимое, активное состояние) многие токсичные микроэлементы.

Фактором, определяющим химический состав природных вод, является *катионный обмен* между поглотительным комплексом породы и водным раствором, который можно охарактеризовать уравнением равновесного процесса. Например, образование натриевых гидрокарбонатных вод происходит по схеме



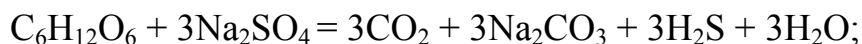
где ПК – поглотительный комплекс породы.

Интенсивность катионного обмена зависит от степени дисперсности породы, природы обменивающихся катионов, pH среды, концентрации растворов. Обменно-поглотительная способность породы повышается с ростом ее дисперсности и pH среды. Катион тем сильнее поглощается и удерживается породой, чем выше его концентрация и заряд. По энергии обмена катионы располагаются в ряд (К. К. Гедройц):

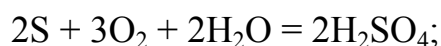
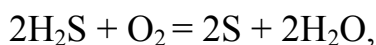


К биологическим процессам, изменяющим состав вод, относят:

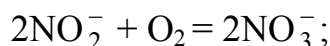
- фотосинтез;
- десульфатизацию (восстановление сульфатов)



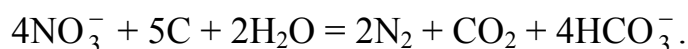
- окисление сероводорода и серы серобактериями



- нитрификацию

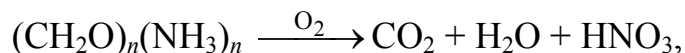


- денитрификацию



Действие *антропогенного фактора* становится понятным при рассмотрении, например, характера изменений протекания химических процессов в водной системе, лишенной в результате антропогенной деятельности кислорода.

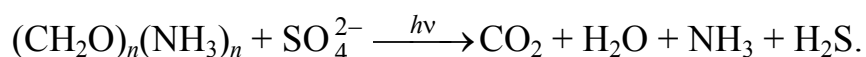
В нормальных условиях процесс окисления растворенных в воде органических веществ можно представить схемой



в бескислородных условиях



Удаление питательных азотсодержащих соединений приводит к выделению сероводорода по схеме



Требования к знаниям и умениям

Изучив эту тему, вы должны уметь:

- Характеризовать природные воды по различным показателям. Приводить примеры вод различных типов.
- Сравнивать, используя различные физико-химические показатели, природные воды рек, озер, морей, подземные воды.
- Приводить классификацию природных вод и называть ее критерии.
- Комментировать кислотно-основные и окислительно-восстановительные условия природных вод. Обсуждать факторы, их обуславливающие.
- Обосновывать факторы, контролирующие состав природных вод.
- Объяснять, чем определяется устойчивость минералов в природных водах.
- Рассматривать химические процессы, протекающие в природных водах. Давать им физико-химическое обоснование.
- Используя термодинамические расчеты, прогнозировать состав природных вод.
- Обсуждать закономерности водной миграции химических элементов.

Глава 13

РАСТВОРЕНИЕ И ОСАЖДЕНИЕ МИНЕРАЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

13.1. Предметно-проблемное поле

- Что является движущей силой процессов растворения минералов и образования осадков?
- В чем суть процессов взаимодействия минералов с водой?
- Как связан состав воды с вмещающей породой?
- Как можно прогнозировать состав воды в зависимости от состава вмещающей породы?
- Как связан состав осадка с составом находящейся над ним воды?

13.2. Основные понятия

Растворение минералов – это гетерогенное физико-химическое взаимодействие минералов и жидкости (воды или водного раствора), сопровождающееся переходом твердой фазы в раствор. Последние представляют собой гомогенные системы из двух или более компонентов, состав которых в определенных пределах может непрерывно изменяться. Растворенные минералы в природных водах могут находиться в виде простых и комплексных ионов, а также нейтральных частиц. Растворы минералов относят к растворам электролитов, в которых осуществляется процесс электролитической диссоциации минерала на ионы.

Процесс растворения минерала заключается в разрушении кристаллической структуры минерала и образовании гидратированных ионов, равномерно распределяемых в объеме раствора.

Термодинамическим условием самопроизвольного растворения минерала является уменьшение энергии Гиббса раствора по сравнению с энергией Гиббса исходных составных частей раствора.

При растворении изменение энергии Гиббса ($\Delta_{\text{раств}}G$) обусловлено энтальпийным и энтропийным факторами процессов растворения ($\Delta_{\text{раств}}H$, $\Delta_{\text{раств}}S$):

$$\Delta_{\text{раств}}G = \Delta_{\text{раств}}H - T\Delta_{\text{раств}}S,$$
$$\Delta_{\text{раств}}H = \Delta_{\text{реш}}H + \Delta_{\text{гидрат}}H.$$

Растворимость (S) – максимальное количество растворенного вещества в растворе, находящемся в равновесии с твердой фазой этого вещества. Выражается в тех же единицах, что и состав раствора. Растворимость зависит от природы растворенного вещества и растворителя, температуры и давления. Чем слабее связи между структурными единицами вещества и сильнее их взаимодействие с растворителем, тем больше растворимость вещества. С повышением температуры растворимость увеличивается (если растворение сопровождается поглощением теплоты) или уменьшается (если растворение сопровождается выделением теплоты). Растворимость твердых веществ с повышением температуры, как правило, возрастает, а газов – падает.

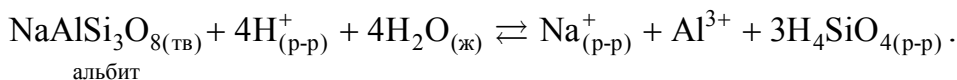
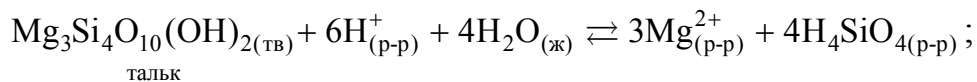
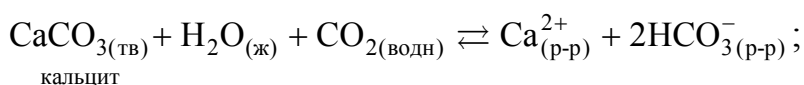
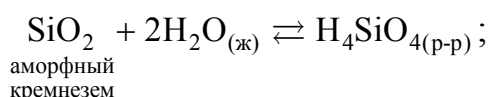
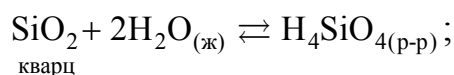
Процессы образования осадков противоположны процессам растворения.

Минералы по характеру взаимодействия с водой при растворении можно разделить на две группы:

- Минералы, которые растворяются в воде *конгруэнтно* (от лат. *congruentis* – соответствующий, совпадающий). Их взаимодействие с водой носит характер простого растворения. К таким минералам относятся карбонаты, сульфаты, хлориды, некоторые силикаты.

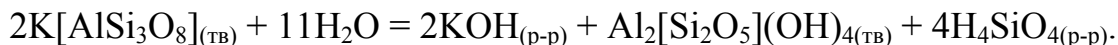
- Минералы, которые растворяются в воде *инконгруэнтно* (растворение с образованием вторичного минерала). К ним относятся главным образом алюмосиликаты и большинство силикатов.

Примеры конгруэнтного растворения:

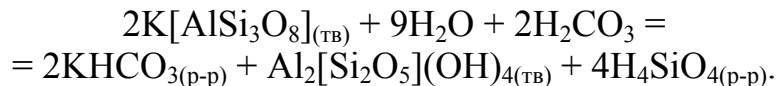


Пример инконгруэнтного растворения – растворение калиевого полевого шпата с образованием вторичного минерала – каолинита и ще-

лочного раствора. Реакция протекает в несколько стадий и суммарно может быть описана уравнением

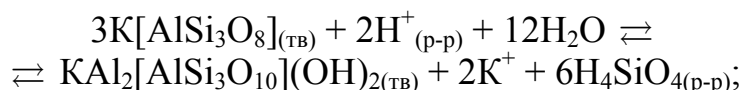


Этот же процесс для реальных вод, обогащенных CO_2 :

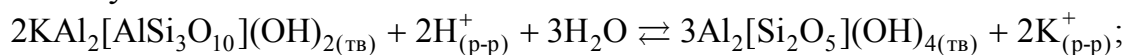


Он может быть представлен как серия последовательных превращений:

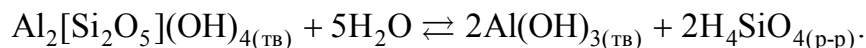
– калиевого полевого шпата в мусковит



– мусковита в каолинит



– каолинита в гиббсит



13.3. Основные закономерности растворения и образования осадков минералов в природных водах

Относительно высокой растворимостью обладают соединения щелочных и щелочноземельных металлов. Более низкая растворимость у соединений меньших по размеру двухвалентных металлов. Исчезающе малая растворимость характерна для соединений трехвалентных металлов. Такие ионы осаждаются в виде оксидов и гидроксидов.

Минералы осадочных пород по происхождению и последовательности их выпадения подразделяют на:

- резидюаты, сохранившиеся после выветривания и переноса, оставшиеся на месте, например кварц, оргтоклаз, микроклин;
- гидролизаты – осадки, образовавшиеся из легкогидролизующихся соединений – это в основном глинистые минералы, другие гидроксиды и гидратированные оксиды титана, циркония, галлия;
- оксидаты – осадки, образовавшиеся в результате окисления более низковалентных соединений, например пиролюзит;
- преципитаты – осадки, образовавшиеся непосредственно из растворов химическим или биохимическим путем, например кальцит;
- эвапориты, выпавшие в осадок в результате испарения раствора, например галогениды щелочных металлов.

13.4. Примеры расчета растворимости минералов в природных водах

При вычислении растворимости минерала в природной воде предполагается, что существует равновесие между твердой фазой минерала и насыщенным относительно этого минерала раствором. Как любой равновесный процесс, состояние этой системы может быть охарактеризовано уравнениями ионных равновесий между компонентами системы и соответствующими им константами равновесия.

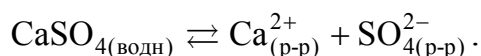
Пример 13.1. Рассчитать произведение растворимости гипса и его растворимость при стандартных условиях.

Решение. Рассмотрим случай определения растворимости малорастворимого минерала (гипса) с учетом его неполной диссоциации в растворе.

Растворение гипса может быть описано двумя уравнениями равновесных процессов, соответствующих равновесию между кристаллической фазой и раствором:



и равновесию между растворенной формой гипса и продуктами его диссоциации:



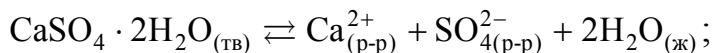
Первое равновесие характеризуется константой равновесия между осадком и раствором:

$$K_1^{\circ} = \frac{a(\text{CaSO}_4)a^2(\text{H}_2\text{O})}{a(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = 5,0 \cdot 10^{-3},$$

второе – константой диссоциации растворенного вещества:

$$K_2^{\circ} = \frac{a(\text{Ca}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-})}{a(\text{CaSO}_4)} = 4,9 \cdot 10^{-3}.$$

Общая константа равновесия двух процессов: $K_S^{\circ} = K_1^{\circ} K_2^{\circ}$ отвечает константе равновесия между осадком и ионами в растворе:



$$K_S^{\circ} = K_1^{\circ} K_2^{\circ} = \frac{a(\text{Ca}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-})a^2(\text{H}_2\text{O})}{a(\text{CaSO}_4)}.$$

Она может быть рассчитана с использованием значения изменения свободной энергии этой реакции:

$$\Delta_r G^\circ = 2\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) + \Delta_f G^\circ(\text{Ca}^{2+}, \text{p-p}) + \Delta_f G^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{p-p}) - \Delta_f G^\circ(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{тв}),$$

$$\lg K_S^\circ = -\Delta_r G^\circ / 2,3RT,$$

$$\Delta_r G^\circ = 6,29 \text{ кДж/моль} \text{ и } K_S^\circ = 10^{-4,61}.$$

Если учесть, что активности чистых $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$ в стандартном состоянии принимают равными единице, то

$$K_S^\circ = a(\text{Ca}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-}).$$

Константа равновесия (K_S°) реакции осаждение $\rightleftharpoons$ растворение, выраженная через произведение активностей (или концентраций) ионов в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам реакции растворения, называется произведением растворимости (ПР $^\circ$). Значения ПР $^\circ$ получают либо экспериментально, либо рассчитывают по изменению энергии Гиббса реакций растворения кристаллического вещества и его последующей ионизации.

Полученная в результате таких вычислений константа называется *термодинамической* (обозначается K_S°). Она зависит от температуры, давления и природы растворяемого вещества и растворителя. Значения K_S° приводятся в справочниках. При расчетах растворимости ее используют только тогда, когда можно пренебречь электростатическими или какими-нибудь другими (образование комплексов и т. п.) конкурирующими взаимодействиями между ионами в растворе, т. е. для расчета (решения) равновесий в идеальных системах. При этом говорят о значениях активности ионов в растворе. В реальных природных водных системах приходится иметь дело со сложными равновесиями, в которых необходимо учитывать присутствие многих ионов растворенных веществ, и пренебрегать их взаимодействием уже недопустимо. Поэтому используют *реальные константы* (K_S) или, как говорят, реальные произведения растворимости (ПР), значения которых зависят от ионной силы раствора и соответственно от концентрации электролита в растворе. В этом случае вычисляют равновесные концентрации ионов. Часто удобно пользоваться *условными константами равновесия* (K'_S) или *условными произведениями растворимости* (ПР'), которые включают поправки на ионную силу раствора и различные конкурирующие реакции.

K'_S измеряется для определенного типа раствора и применяется при расчетах только для него. Все константы в случае растворения гипса в природной воде связаны между собой следующими соотношениями:

$$ПР = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}],$$

$$ПР' = \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{\alpha_{Ca^{2+}} \cdot \alpha_{SO_4^{2-}}},$$

$$ПР^\circ = [Ca^{2+}]\gamma_{Ca^{2+}}[SO_4^{2-}]\gamma_{SO_4^{2-}},$$

$$ПР^\circ = ПР\gamma_{Ca^{2+}}\gamma_{SO_4^{2-}},$$

$$ПР' = \frac{ПР}{\alpha_{Ca^{2+}} \cdot \alpha_{SO_4^{2-}}},$$

где $[Ca^{2+}]$, $[SO_4^{2-}]$ – равновесные концентрации ионов в растворе (моль/л); $\gamma_{Ca^{2+}}$, $\gamma_{SO_4^{2-}}$ – коэффициенты активности соответствующих ионов; $\alpha_{Ca^{2+}}$, $\alpha_{SO_4^{2-}}$ – коэффициенты, характеризующие глубину протекания побочных реакций, например, при комплексообразовании – степень образования комплексного соединения в растворе.

В первом приближении изменение ПР с температурой может быть вычислено по формуле

$$-RT \ln ПР_T^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

Растворимость гипса (S) определяется как сумма равновесных концентраций:

$$S(CaSO_4) = [CaSO_4] + [Ca^{2+}].$$

Учитывая, что растворитель чистый, а растворы разбавлены, т. е. коэффициенты активности равны единице, $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}]$ и они не расходуются в результате побочных реакций, растворимость можно выразить через константы равновесия:

$$S(CaSO_4) = K_1^\circ + \sqrt{K_1^\circ K_2^\circ} = K_1^\circ + \sqrt{ПР^\circ} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}.$$

Иногда при расчетах растворимости кристаллических веществ игнорируют существование в растворе недиссоциированных молекул растворенных веществ и используют соотношение

$$S(CaSO_4) = [Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{ПР} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)},$$

тогда растворимость в 2 раза меньше значения, полученного с учетом стадии диссоциации растворившегося минерала. Поэтому следует отметить, что в строгом смысле растворимость есть сумма концентраций всех форм растворенного вещества.

Для рассматриваемого случая

$$S(\text{CaSO}_4) = K_1^\circ + \sqrt{K_1^\circ K_2^\circ} = \sqrt{K_1^\circ} (\sqrt{K_1^\circ} + \sqrt{K_2^\circ}).$$

При практически полной диссоциации (K_1° мало по сравнению с K_2°)

$$S(\text{CaSO}_4) = \sqrt{K_1^\circ K_2^\circ} = \sqrt{\text{ПР}^\circ}.$$

Еще одним упрощением в подобных расчетах, которое часто не оправдано, является допущение отсутствия взаимодействия между ионами в растворе, что мы и сделали выше, приняв коэффициенты активности равными единице. Рассмотрим вклад этого фактора в величину растворимости.

Если ионная сила насыщенного гипсом раствора равна $1,98 \cdot 10^{-2}$, а константы в уравнении Дебая – Хюккеля: $A = 0,5085$; $B = 0,3281$; $\text{Å}(\text{Ca}^{2+}) = 6,0 \text{ Å}$; $\text{Å}(\text{SO}_4^{2-}) = 4,0 \text{ Å}$; то $\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,597$, а $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,573$. Поэтому, подставив вместо активностей равновесные концентрации, вычисленные с учетом коэффициентов активности, получим

$$\text{ПР}^\circ = [\text{Ca}^{2+}] \gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{SO}_4^{2-}] \gamma_{\text{SO}_4^{2-}},$$

или

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{\frac{\text{ПР}^\circ}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

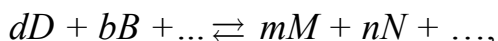
Поэтому $S(\text{CaSO}_4) = [\text{CaSO}_4] + [\text{Ca}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$ Это значение в 3 раза больше, чем вычисленное в первом приближении как $\sqrt{\text{ПР}^\circ}$.

Ввиду сложности состава природных вод и протекающих в них процессов существуют проблемы с вычислениями значений как величин констант, характеризующих процессы растворения, так и самих растворимостей веществ. Эти значения носят приближенный характер и могут существенно отличаться от значений, полученных для чистой воды. Они, как правило, занижены по сравнению с истинными значениями.

Все приведенные ниже расчеты имеют общие принципы, которые основаны на рассмотрении процесса растворения как ряда ионных рав-

новесий между нерастворенной частью минерала и компонентами раствора. В свою очередь, рассмотрение любого ионного равновесия предполагает учет трех основных законов химии:

- Закона действующих масс: если существует равновесный процесс



то при постоянной температуре и установившемся равновесии равновесные концентрации (будем использовать символ, например для D – $[D]$) связаны соотношением

$$K = \frac{[M]^m [N]^n}{[D]^d [B]^b},$$

где K – концентрационная константа равновесия. В концентрированных растворах вследствие усиления взаимодействия между компонентами системы вместо равновесных концентраций используют значения активностей (обозначим их $a(D)$) как характеристику эффективной концентрации веществ, участвующих в химической реакции, значения которых связаны с термодинамической константой равновесия (K°) соотношением (*закон действующих масс*):

$$K^\circ = \frac{a^m(M) a^n(N)}{a^d(D) a^b(B)}.$$

В разбавленных растворах термодинамическая и реальная (концентрационная) константы равновесия совпадают по численному значению.

- Закона сохранения массы веществ, или условия материального баланса, суть которого заключается в том, что при протекании химической реакции в изолированной системе масса веществ, вступивших в реакции, равна массе образующихся веществ, т. е. число атомов данного типа в химической реакции остается неизменным. Если процесс протекает в замкнутой системе при постоянном объеме, то понятие массы можно заменить понятием концентрации и выразить с помощью уравнения постоянство начальной концентрации компонента.

- Закона сохранения заряда, или условия электронейтральности, согласно которому любые физико-химические процессы в замкнутой системе происходят так, что ее суммарный электрический заряд остается неизменным. Поэтому если начальный заряд системы равен нулю, то при любых физико-химических изменениях в системе сумма положительных зарядов равна сумме отрицательных зарядов и в целом система остается электронейтральной.

Эти законы устанавливают связь между концентрациями отдельных компонентов раствора, выражающуюся алгебраическими уравнениями. Решение этих уравнений дает значения равновесных концентраций всех компонентов, составляющих систему. Сложность решения получающейся системы уравнений зависит от числа участвующих в равновесии компонентов. Важно, чтобы число неизвестных концентраций компонентов системы соответствовало числу независимых уравнений, связывающих их. Если число таких уравнений найдено, то схема решения этой системы уравнений сводится к выражению концентраций всех участников равновесия через одну независимую переменную и решение одного уравнения. После получения решения обязательно следует проверить справедливость сделанных допущений. Часто для упрощения расчетов рассматривают концентрации не всех, а только доминирующих в растворе компонентов. Это позволяет значительно сократить число уравнений. Полученные при этом результаты могут быть вполне удовлетворительными для объяснения экспериментальных фактов.

При расчетах часто принимают, что имеют дело с гипотетическими предельно чистыми минералами, иначе вычисления были бы существенно затруднены. Для чистых минералов, жидкостей и газов, находящихся в стандартном состоянии (давление 1 бар и определенная температура, как правило, это 298,15 K), активность принимают равной единице.

Схема расчета растворимости минералов в воде

1. Записать уравнения всех возможных ионных равновесий в растворе.
2. Используя закон действующих масс, выразить для каждого ионного равновесия взаимосвязь через константу равновесия между равновесными концентрациями (активностями) компонентов равновесия. При этом следует учесть ионную силу раствора и конкурирующие процессы.
3. Найти в справочниках или рассчитать по термодинамическим данным значение каждой константы равновесия.
4. Составить уравнения для условий материального баланса и сохранения заряда.
5. Проверить, чтобы число получившихся уравнений соответствовало числу неизвестных переменных.
6. Последовательно выражая одну переменную через другую и введя ряд допущений, по возможности получить уравнение с одной переменной.
7. Решить уравнение и проверить допустимость принятых при решении упрощений.

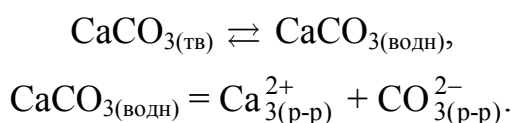
В качестве примера рассмотрим несколько способов расчета растворимости некоторых минералов в случаях, наиболее характерных для

геохимической практики. Аналогичные приемы расчетов могут быть применены при определении растворимости любых других минералов.

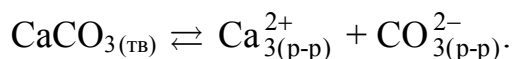
Пример 13.2. Рассмотреть растворение чистого минерала кальцита в чистой воде.

Решение. Равновесие между кальцитом и чистой водой – это гипотетическая система $\text{CaCO}_3(\text{тв})\text{--CaCO}_3(\text{р-р})\text{--H}_2\text{O}$. При ее рассмотрении нас будет интересовать значение растворимости кальцита и pH образовавшегося раствора.

В условиях насыщения воды карбонатом кальция при данной температуре и давлении состояние равновесия кальцит $\rightleftharpoons$ раствор можно описать уравнениями:



Учитывая, что кальцит диссоциирует полностью, процесс его растворения можно представить уравнением



Далее в уравнениях для компактности не будем указывать агрегатное и фазовое состояния вещества: твердую фазу будем записывать в недиссоциированном виде, а диссоциированную форму – в виде ионов.

$\text{PP}^\circ(\text{CaCO}_3)$ как термодинамическая константа равновесия этого процесса связана с активностями ионов кальция и карбонат-ионов соотношением

$$\text{PP}^\circ(\text{CaCO}_3) = a(\text{Ca}^{2+})a(\text{CO}_3^{2-}).$$

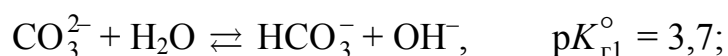
Значение PP° можно взять из справочника или рассчитать по изменению энергии Гиббса реакции растворения карбоната кальция:

$$\begin{aligned}\text{CaCO}_3 &\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}, \\ \Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ(\text{Ca}^{2+}) + \Delta_f G^\circ(\text{CO}_3^{2-}) - \Delta_f G^\circ(\text{CaCO}_3)\end{aligned}$$

и

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \text{PP}^\circ(\text{CaCO}_3).$$

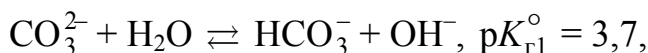
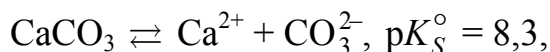
Значение pH такой системы обусловлено процессом частичного гидролиза карбонат-иона, который в заметной степени протекает лишь по первой ступени:





где $K_{\text{r}1}^{\circ}$, $K_{\text{r}2}^{\circ}$ – константы гидролиза соответственно по первой и второй ступени.

Запишем уравнения ионных равновесий, имеющих место в этом растворе, и значение констант, их характеризующих:



где $K_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ – ионное произведение воды.

Принимая активности численно равными равновесным концентрациям, выражения для значения констант запишем в следующем виде:

$$K_{\text{S}}^{\circ} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{CaCO}_3],$$

$$K_{\text{r}1}^{\circ} = [\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]/[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_2\text{O}],$$

$$K_{\text{r}2}^{\circ} = [\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]/[\text{HCO}_3^-][\text{H}_2\text{O}],$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}].$$

Все они являются выражением закона действующих масс для каждой системы равновесий. К ним необходимо добавить еще два уравнения, которые отражают закон сохранения массы (условие материального баланса), т. е. то, что при протекании реакций число атомов данного типа остается неизменным:

$$S(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3],$$

так как каждому карбонатному компоненту раствора должен соответствовать их источник – кальцит. Эта сумма и есть растворимость кальцита.

Второе уравнение отражает закон сохранения заряда (условие электронейтральности):

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-].$$

У концентраций двухзарядных ионов стоят коэффициенты 2, чтобы учесть тот факт, что, например, при диссоциации гидрокарбоната кальция гидрокарбонат-ионов образуется в 2 раза больше, чем ионов кальция.

С учетом того, что активности CaCO_3 и H_2O можно считать равными единице, для нахождения шести неизвестных имеем систему из шести уравнений. Упростить расчеты можно, исключив из рассмотрения концентрацию угольной кислоты, которая значительно меньше концентрации гидрокарбонат-ионов, и концентрацию ионов водорода, которая значительно меньше концентрации гидроксид-ионов. После несложного преобразования уравнений получим

$$10^{16}[\text{H}^+]^4 - 10^{-14}[\text{H}^+] = 10^{-24,3}.$$

Решая это уравнение методом итерации (последовательного приближения), получим (в моль/л): $[\text{H}^+] = 10^{-10,0}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-4,4}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3,9}$, $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-4,05}$, $[\text{OH}^-] = 10^{-4,05}$.

Таким образом, равновесное значение рН находится между 9,9 и 10, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Растворимость кальцита равна $1,24 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что больше вычисленной из значения PP° .

$$S(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{\text{PP}^\circ} = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

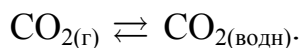
Одной из причин, не позволяющей использовать для расчета растворимости формулу $S(\text{CaCO}_3) = \sqrt{\text{PP}^\circ}$, является протекание побочных реакций взаимодействия продуктов растворения с водой (гидролиз). Приблизительные вычисления можно было бы провести и с использованием формулы такого же вида, но использовать не термодинамическое, а условное значение величины PP' , учитывающее протекание побочных реакций.

Пример 13.3. Рассмотреть растворение чистого кальцита в чистой воде, находящейся в контакте с атмосферой.

Решение. В этом случае имеем дело с системой, в которой устанавливается равновесие между кальцитом и чистой водой, контактирующей с атмосферой с определенным парциальным давлением CO_2 (система открыта по отношению к CO_2). Эта система моделирует условия, существующие в озерах, реках и других природных разбавленных водных растворах, которые находятся в непосредственном контакте с атмосферой и рН которых полностью контролируется карбонатными равновесиями. В этом случае нас интересует, как изменится растворимость кальцита и рН раствора, находящегося в равновесии как с карбонатом кальция, так и с атмосферой, т. е. дополнительно насыщенного CO_2 , по сравнению с системой $\text{CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$.

В таком растворе, кроме рассмотренного выше равновесия, между твердым и растворенным карбонатом кальция, следует учесть еще ряд равновесий, связанных с растворением в воде углекислого газа.

С учетом равновесия раствора с атмосферой можно записать



Это равновесие можно охарактеризовать константой равновесия

$$K^{\circ} = a(\text{CO}_{2(\text{водн})}) / a(\text{CO}_{2(\text{г})}).$$

Поскольку в области температур и давлений, существующих на поверхности Земли, активность газа близка к его парциальному давлению, а активность растворенного углекислого газа – его концентрации, поэтому константу равновесия можно представить так:

$$K^{\circ} = \frac{[\text{CO}_{2(\text{водн})}]}{p(\text{CO}_2) / p^{\circ} \text{CO}_2}$$

или в виде одной из форм *закона Генри*, устанавливающего, что активность компонента в разбавленном растворе при данной температуре пропорциональна парциальному давлению (если коэффициент летучести равен единице) этого компонента в газовой фазе, находящейся в равновесии с раствором

$$K' = [\text{CO}_{2(\text{водн})}] / p(\text{CO}_2).$$

При рассмотрении распределения CO_2 между атмосферой и речной водой примем парциальное давление CO_2 равным 0,0003 бар (это около 32 Па или $10^{-3,5}$ атм), так как в атмосфере содержится ~ 0,03 % CO_2 (*парциальное давление* одного из газов равно произведению общего давления газов на мольную долю этого газа в газовой смеси). Концентрацию $[\text{CO}_{2(\text{водн})}]$ следует принять равной общему количеству растворенного CO_2 , т. е. сумме концентраций свободных молекул CO_2 и продуктов их взаимодействия с водой:

$$S(\text{CO}_2) = [\text{CO}_{2(\text{р-р})}] + [\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{р-р})}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

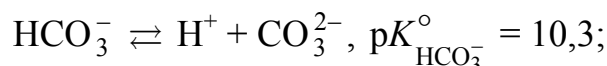
При 25 °С значение рассматриваемых констант равновесия: константа Генри – $K' = 0,033$ моль/л·бар; $K^{\circ} = 10^{-1,47}$. Максимально возможное количество CO_2 , растворенного при этой температуре в природных поверхностных водах, составляет 10^{-5} моль/л. В то же время на практике, для простоты расчетов, допускают, что все количество растворенного CO_2 переходит в угольную кислоту и продукты ее диссоциации (следует отметить, что молекул H_2CO_3 в водных растворах не существует, и запись формулы угольной кислоты условна).

Константа Генри зависит от температуры. Эта зависимость аналогична температурной зависимости констант диссоциации слабых электролитов. В большинстве случаев константа Генри возрастает при повышении температуры, проходит через максимум, которому соответствует минимальная растворимость газа в воде, а затем понижается. Следует также обратить внимание на зависимость растворимости газа от концентрации раствора электролита. Обычно растворимость понижается с увеличением концентрации электролита (*эффект высаливания*). Для расчета используют ряд эмпирических уравнений, например уравнение Сеченова:

$$\lg \frac{m'_g}{m_g} = K_m m,$$

где m'_g и m_g – растворимость газа соответственно в чистой воде и в растворе электролита; K_m – коэффициент высаливания; m – моляльная концентрация электролита.

Растворенный углекислый газ изменяет pH воды, ожидаемое значение которого можно вычислить с учетом следующих равновесий:



и условия сохранения электрического заряда

$$[\text{H}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-].$$

Считая коэффициенты активности ионов равными единице и пренебрегая равновесиями с малыми константами равновесия, получим

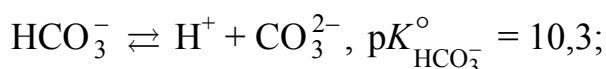
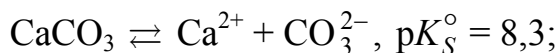
$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\circ} K_{\text{CO}_2}^{\circ} p(\text{CO}_2)}{[\text{HCO}_3^-]},$$

из которого следует, что при постоянном давлении углекислого газа pH зависит от концентрации гидрокарбонат-иона, а концентрация ионов водорода обратно пропорциональна их концентрации. Так, при содержании в атмосфере 0,034 об. % CO_2 (среднестатистическое содержание

в земной атмосфере) и температуре 25 °С рН воды, находящейся в равновесии с атмосферой, должен быть 5,64.

С учетом присутствия углекислого газа оценим растворимость кальция в водах, находящихся в равновесии с атмосферой.

Рассмотрим следующий ряд равновесий:



Далее в уравнениях общее количество растворенного CO_2 обозначено $\Sigma\text{CO}_{2(\text{p-p})}$, которое при постоянном давлении будем считать равным концентрации угольной кислоты в растворе – $[\text{H}_2\text{CO}_3]$.

Согласно закону сохранения массы:

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\Sigma\text{CO}_{2(\text{p-p})}] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-].$$

Согласно условию сохранения электрического заряда, запишем:

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-].$$

С учетом рассмотренного выше примем значение коэффициента активности ионов равным единице, а $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-5}$ моль/л. Последовательно подставляя эту величину в уравнения констант равновесия для всех записанных реакций и проведя элементарные преобразования, получим

$$\frac{2K_S^\circ}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ K_{\text{HCO}_3^-}^\circ K_{\text{CO}_2}^\circ p(\text{CO}_2)} [\text{H}^+]^4 + [\text{H}^+]^3 -$$

$$- (K_{\text{HCO}_3^-}^\circ K_{\text{CO}_2}^\circ p(\text{CO}_2) + K_{\text{HCO}_2}^\circ) [\text{H}^+] = 2K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ K_{\text{HCO}_3^-}^\circ K_{\text{CO}_2}^\circ p(\text{CO}_2)$$

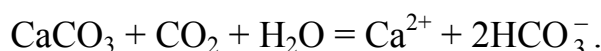
или

$$10^{13,7} [\text{H}^+]^4 + [\text{H}^+]^3 - 10^{-11,4} [\text{H}^+] = 10^{-21,4}.$$

Решая это уравнение методом «проб и ошибок», получим

$$[\text{H}^+] = 10^{-8,4}, [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-4,9}, [\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3,4}, [\text{HCO}_3^-] = 10^{-3,0}, \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-5,0}, [\text{OH}^-] = 10^{-5,6}.$$

Полученные значения свидетельствуют о том, что с учетом растворения в воде атмосферного CO_2 значение $\text{pH} = 8,4$ раствора карбоната кальция оказывается ниже, а $[\text{Ca}^{2+}]$ примерно в 3 раза выше, чем в примере 13.2. Таким образом, растворенный в воде углекислый газ способствует увеличению растворимости кальцита, потому что образующиеся ионы включаются в общую систему карбонатных равновесий, которые определяют pH природных вод:



Значение растворимости кальцита и pH водного раствора, находящегося в равновесии с атмосферным CO_2 и кальцитом, в упрощенном виде рассчитывают, принимая во внимание только область водных растворов с $\text{pH} < 9$. В этой области $[\text{H}^+]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{OH}^-]$ значительно меньше $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{HCO}_3^-]$. Поэтому уравнение электро-нейтральности приобретает вид

$$2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-].$$

С учетом этого можно записать, что

$$K_s^\circ = \frac{a(\text{Ca}^{2+})a^2(\text{HCO}_3^-)K_{\text{HCO}_3}^\circ}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ K_{\text{CO}_2}^\circ p(\text{CO}_2)}.$$

В общем виде, учитывая коэффициенты активности,

$$[\text{Ca}^{2+}]^3 = p(\text{CO}_2) \frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ K_s^\circ K_{\text{CO}_2}^\circ}{4K_{\text{HCO}_3}^\circ \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{HCO}_3}^2}.$$

По активности кальция определяют растворимость кальцита, а по активности гидрокарбонат-иона – pH :

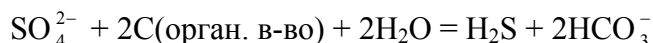
$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ K_{\text{CO}_2}^\circ p(\text{CO}_2)}{[\text{HCO}_3^-]}$$

или с учетом растворимости кальцита

$$a^3(\text{H}^+) = p(\text{CO}_2) \frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ (K_{\text{CO}_2}^\circ)^2 K_{\text{HCO}_3}^\circ \gamma_{\text{Ca}^{2+}}}{2K_s^\circ \gamma_{\text{HCO}_3}}.$$

Эти характеристики зависят от концентрации растворенного CO_2 . Например, в процессе фотосинтеза содержание растворенного CO_2 снижается, что приводит к

увеличению степени насыщения раствора кальцитом. В процессе разложения органических веществ содержание CO_2 повышается и соответственно степень насыщения снижается. При анаэробном разложении и сульфатредукции



насыщенность водных растворов карбонатными минералами снижается.

В почвенных газах обычно больше углекислого газа (до 10^{-2} атм), чем в атмосфере, вследствие процессов дыхания и разложения органических веществ. Просачивание дождевой воды в почву приводит к повышению содержания углекислого газа в воде (по концентрации угольной кислоты) до $3,39 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Это в свою очередь приводит к увеличению растворимости кальцита в такой воде.

Значение pH основной части природных вод контролируется реакциями с участием карбонатных систем. В большинстве природных вод концентрация карбонат-ионов мала по сравнению с концентрацией гидрокарбонат-ионов, а значения pH лежат в интервале 5,5–8,5 и только в сильно минерализованных водах они выше 9.

Таким образом, растворимость соединений в природных водах зависит от многих равновесных констант. В случае гидролиза минерала необходимо учитывать константу равновесия этого процесса и pH среды. В случае возможного комплексообразования необходимо учитывать связывание ионов в комплексы. Наиболее сложно интерпретировать данные для морской воды, где концентрации растворенных веществ высоки.

Пример 13.4. Рассмотреть растворение чистого кальцита в воде, содержащей другие растворенные минералы и равновесной с атмосферой.

Решение. В данном случае имеем дело с системой, характерной для реальных природных вод, содержащих много растворенных компонентов. В этой системе известно их общее содержание (аналитическое) и значение pH, но не известны равновесные концентрации ионов. Это наиболее распространенный в реальной геохимической практике случай. Примером здесь могут служить условия реальных водоемов или равновесие в системе подземных вод, когда даны результаты анализа по общему содержанию карбонатов и кальция, значение pH, но неизвестно, существуют ли равновесия с кальцитом или атмосферой.

При расчетах в данном примере необходимо учитывать взаимодействие между частицами растворенного вещества и растворителя, которое, как известно, приводит к отклонению свойств растворов от свойств идеальных растворов, и величину ионной силы раствора. При рассмотрении процесса равновесия между твердым минералом и раствором вместо равновесных концентраций следует использовать значения активности ионов.

Рассмотрим, как влияет присутствие, например, растворенного CaCl_2 на растворимость кальцита в водной системе, равновесной с атмосферой. Таким образом, имеем дело с равновесной системой $\text{CaCO}_3\text{--CaCl}_2\text{--H}_2\text{O--CO}_2$.

К системе уравнений, характеризующих равновесные процессы в этой системе и рассмотренных в примере 13.3, следует добавить уравнение диссоциации хлорида кальция, который, можно считать, диссоциирует полностью:



Уравнение условия электронейтральности в данном случае примет вид

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-].$$

С учетом условий реальных вод и незначительной концентрации в них ионов водорода, гидроксид- и карбонат-ионов это уравнение для упрощения расчетов можно записать так:

$$2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Cl}^-] + [\text{HCO}_3^-].$$

Поступая так же, как в предыдущих случаях, после преобразований известных уравнений получим

$$2K_S^\circ = \frac{a(\text{Ca}^{2+})a^2(\text{HCO}_3^-)K_{\text{HCO}_3^-}^\circ}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ K_{\text{CO}_2}^\circ p(\text{CO}_2)}.$$

Подставляя в это уравнение вместо активности гидрокарбонат-иона значения его равновесной концентрации, выраженное через равновесные концентрации ионов кальция и хлора (из уравнения баланса заряда), получим

$$[\text{Ca}^{2+}](2[\text{Ca}^{2+}] - [\text{Cl}^-]) = p(\text{CO}_2) \frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ K_S^\circ K_{\text{CO}_2}^\circ}{4K_{\text{HCO}_3^-}^\circ \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{HCO}_3^-}^2}.$$

Анализ этого уравнения позволяет заключить, что чем больше хлорид-ионов в растворе, тем больше кальцита растворяется в воде. Этот вывод можно распространить и на более сложную по составу систему. Например, если в уравнении баланса заряда учесть концентрации всех основных ионов, присутствующих в природных водах, получим

$$2[\text{Ca}^{2+}] + ([\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}]) = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-].$$

Если выражение в круглых скобках больше нуля, то увеличение концентрации растворенных минералов снижает растворимость кальцита (эффект общего иона), если меньше нуля (содержание анионов больше, чем катионов), то растворимость кальцита возрастает (морская вода).

Ионы, концентрация которых в отсутствие осаждения не зависит от рН, давления и температуры в пределах вод поверхности Земли (они даны в круглых скобках), рассматриваются как *консервативные ионы*.

Пример 13.5. Рассмотреть растворение кальцита в реальной природной водной системе, равновесной с атмосферой.

Решение. Предположим, нас интересует вопрос: какова степень насыщения воды некоторого водоема по отношению к кальциту, если вода находится в равновесии с атмосферой (парциальное давление CO_2 равно 0,0003 бар), а химический анализ воды дал следующие результаты (массовая концентрация ионов, мг/л): Ca^{2+} – 15,2; HCO_3^- – 59; Mg^{2+} – 4,2; SO_4^{2-} – 4,9; Na^+ – 6,1; Cl^- – 15,8; рН = 7,2.

Плотность воды в озере примем равной единице, температуру 25 °С. С учетом всех растворенных веществ уравнение баланса заряда примет вид

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] + ([\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}]) = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-].$$

Как было отмечено выше, концентрация ионов, заключенных в круглые скобки, не зависит от рН раствора и не влияет на карбонатное равновесие. Ее следует учитывать только при вычислении ионной силы раствора.

Ввиду того, что даны аналитически определенные концентрации ионов в растворе, их следует учесть и не надо решать, как прежде, систему уравнений, которые выведены для насыщенного раствора по кальциту.

Прежде чем приступить к вычислению активностей ионов, необходимо перейти от приведенных массовых концентраций ионов, определенных экспериментально, к молярным концентрациям (моль/л). Они равны: Ca^{2+} – $3,79 \cdot 10^{-4}$, HCO_3^- – $9,67 \cdot 10^{-4}$, Mg^{2+} – $1,73 \cdot 10^{-4}$, SO_4^{2-} – $0,51 \cdot 10^{-4}$, Na^+ – $2,65 \cdot 10^{-4}$, Cl^- – $4,46 \cdot 10^{-4}$.

С учетом этих значений найдем ионную силу раствора

$$I = 0,5 \sum_i [C_i] z_i^2 = 2,045 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

затем коэффициенты активности ионов по уравнению Дебая – Хюккеля в форме второго приближения:

$$\lg \gamma = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba^\circ \sqrt{I}}.$$

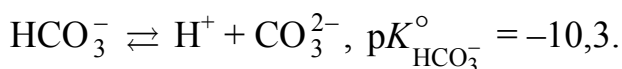
Из которого получим, что

$$\lg \gamma(\text{Ca}^{2+}) = -0,0273, \text{p}K_S^\circ = -0,00689, \lg \gamma(\text{CO}_3^{2-}) = -0,0274$$

и соответственно

$$\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 0,93, \gamma(\text{HCO}_3^-) = 0,98, \gamma(\text{CO}_3^{2-}) = 0,94.$$

Концентрацию карбонат-ионов оценим с учетом аналитически определенных концентраций гидрокарбонат-ионов и pH по уравнению



Решив это уравнение, получим следующие значения активностей:

$$a(\text{Ca}^{2+}) = 3,52 \cdot 10^{-4}, a(\text{HCO}_3^-) = 9,48 \cdot 10^{-4}, a(\text{H}^+) = 6,3 \cdot 10^{-8}, \\ a(\text{CO}_3^{2-}) = 7,54 \cdot 10^{-7}.$$

Степень насыщенности раствора можно оценить как отношение произведения активностей к произведению растворимости:

$$a(\text{Ca}^{2+}) a(\text{CO}_3^{2-}) / K_S^\circ = 5,29 \cdot 10^{-2}.$$

Таким образом, можно сделать вывод, что вода исследуемого озера не насыщена по кальциту.

При оценке следует принять во внимание, что расчеты несколько упрощены, поскольку не учтена возможность комплексообразования, которое может повлиять на величину ионной силы и активности ионов.

Пример 13.6. Рассмотреть растворимость арагонита (CaCO_3), содержащего примеси, в воде, равновесной с атмосферой.

Решение. Рассмотрим равновесие в системе, в которой кроме арагонита присутствует стронцианит (часть позиций кальция в арагоните занимает стронций) и его эмпирическая формула $(\text{Ca}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})\text{CO}_3$. Интерес к этой системе можно объяснить тем, что в природе порода из чистого минерала встречается редко. В связи с этим важно, насколько в расчетах растворимости минерала следует учитывать влияние присутствующих в нем примесей.

Примем, что имеем дело с твердым раствором стронцианита (SrCO_3) в арагоните (CaCO_3). Поэтому для него применимы все положения, характерные для описания поведения растворов: активность каждого компонента идеального раствора равна его мольной доле. Так, активность карбоната кальция (основного компонента) в смеси может быть представлена как

$$a_x(\text{CaCO}_3) = \gamma(\text{CaCO}_3) \cdot x(\text{CaCO}_3),$$

где $\gamma(\text{CaCO}_3)$ – коэффициент активности, а $x(\text{CaCO}_3)$ – мольная доля карбоната кальция в арагоните. При x , близких к единице, коэффициент активности также приближается к единице. Поэтому активность арагонита (см. эмпирическую формулу), можно считать также равной 0,95. Расчет активностей растворенного компонента в настоящее время является достаточно сложной задачей, поэтому они должны устанавливаться экспериментально.

Для решения поставленной задачи в расчеты растворимости минерала, принципы которых рассмотрены выше, следует внести только одно изменение: если ранее ввиду чистоты кальцита его активность принимали равной единице, то присутствие примесей с необходимостью предполагает обязательный учет активности растворяющегося твердого вещества. Поскольку арагонит представляет собой в простейшем случае двухкомпонентную систему, то каждый из компонентов влияет на растворимость другого. В этом случае при описании равновесия между твердым веществом и растворенными компонентами необходимо учесть два доминирующих равновесия:

$$K_{\text{аравонит}}^{\circ} = a(\text{Ca}_{(\text{p-p})}^{2+})a(\text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-})/a(\text{CaCO}_{3(\text{аравонит})}),$$

$$K_{\text{аравонит}}^{\circ} = 9,5 \cdot 10^{-9,16},$$

$$K_{\text{стронцианит}}^{\circ} = a(\text{Sr}_{(\text{p-p})}^{2+})a(\text{CO}_{3(\text{p-p})}^{2-})/a(\text{SrCO}_{3(\text{аравонит})}),$$

$$K_{\text{стронцианит}}^{\circ} = 5,0 \cdot 10^{-11,14},$$

где $a(\text{CaCO}_{3(\text{аравонит})})$ и $a(\text{SrCO}_{3(\text{аравонит})})$ – активности соответственно карбонатов кальция и стронция в «нечистом» арагоните.

Условия соответственно материального баланса и электронейтральности для этой системы примут вид

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Sr}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3],$$

$$2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Sr}^{2+}] + [\text{H}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-].$$

Аналогично арагониту, активность SrCO_3 может быть выражена как

$$a_x(\text{SrCO}_3) = \gamma(\text{SrCO}_3) \cdot (1 - x)(\text{SrCO}_3).$$

Эту задачу можно решить, экспериментально определив коэффициент активности SrCO_3 в арагоните. Если допустить, что он близок к единице, а коэффициент активности кальция как главного компонента приравнять его мольной доле, то после преобразований уравнений материального баланса и электронейтральности получим

$$[\text{Sr}^{2+}] = 0,005[\text{Ca}^{2+}].$$

Далее задача решается, как в примере 13.4.

С учетом условий реальных вод и незначительной концентрации в них ионов водорода, гидроксид- и карбонат-ионов уравнение электронейтральности для упрощения расчетов можно записать так:

$$2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Sr}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-].$$

Поступая так же, как в предыдущих случаях, после преобразований известных уравнений получим

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot (2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Sr}^{2+}])^2 = p(\text{CO}_2) \frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ K_{\text{Sарогонит}}^\circ K_{\text{CO}_2}^\circ}{K_{\text{HCO}_3^-}^\circ \gamma(\text{Ca}^{2+}) \gamma^2(\text{HCO}_3^-)},$$

а с учетом активностей в твердом растворе

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot (2[\text{Ca}^{2+}] + 0,01[\text{Ca}^{2+}])^2 = p(\text{CO}_2) \frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ K_{\text{Sарогонит}}^\circ K_{\text{CO}_2}^\circ}{K_{\text{HCO}_3^-}^\circ \gamma(\text{Ca}^{2+}) \gamma^2(\text{HCO}_3^-)}.$$

Пример 13.7. Рассмотреть инконгруэнтное растворение минерала.

Решение. В отличие от предыдущих случаев, относящихся к равновесиям между нерастворенной частью минерала и его гидратированными формами в растворе, рассмотрим процесс растворения как взаимодействие водного раствора с породой с образованием нового по составу раствора и нового вещества – вторичного минерала. Такие процессы могут иметь место в подземных водах и связаны с выветриванием пород.

Пусть требуется вычислить значения pH раствора, при которых калиевый полевошпат, каолинит и водный раствор находятся в равновесии, если анализ раствора показал, что он содержит $40 \text{ млн}^{-1} \text{ K}^+$ и $30 \text{ млн}^{-1} \text{ H}_4\text{SiO}_4$.

Растворение калиевого полевого шпата с образованием вторичного минерала – каолинита и щелочного раствора протекает в несколько стадий и суммарно может быть описано уравнением



или



Если для упрощения расчетов принять коэффициенты активности равными единице (растворы разбавленные), а активности кристаллических фаз и чистой воды считать близкими к единице, то константу равновесия этого процесса можно представить так:

$$K^\circ = [\text{H}_4\text{SiO}_4]^4 [\text{K}^+]^2 / [\text{H}^+]^2,$$

$$\lg K^\circ = 4\lg[\text{H}_4\text{SiO}_4] + 2\lg \frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]},$$

или

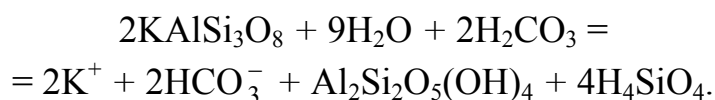
$$\lg K^\circ = 4\lg[\text{H}_4\text{SiO}_4] + 2\lg[\text{K}^+] + 2\text{pH}.$$

Ее значение может быть получено через величины энергий Гиббса образования веществ, участвующих в этом процессе. При 25 °С

$$\Delta_r G^\circ = 11,95 \text{ кДж}, \text{ а } \lg K^\circ = -2,1.$$

С учетом приведенных значений $[\text{K}^+] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л получим, что $\text{pH} \approx 9$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Если в такой системе уменьшить pH, то равновесие сместится в сторону образования каолинита. В природных условиях это может происходить с участием вод, обогащенных углекислым газом:



Следует особо подчеркнуть, что расчеты растворимости минералов осложнены из-за неточности значений энергий образования минералов. Например, при ошибке в определении энергии Гиббса образования каолинита порядка 0,1 % ошибка в определении активности кремниевой кислоты составит 216 %.

13.5. Растворимость минералов в природных водах и процессы комплексообразования

Основой для изучения комплексообразования является представление о наличии химического равновесия между комплексами и ионами в растворе.

Реакцию комплексообразования можно представить как реакцию с участием иона металла (или сложного недиссоциированного катиона, содержащего ион металла) и лиганда. Лиганд (как основание Льюиса) предоставляет пару электронов иону металла (как кислоте Льюиса) в результате чего и образуется комплекс. Если катион металла находится в водном растворе, то процесс комплексообразования можно представить как замещение одного из лигандов (H_2O) в аквакомплексе с другим лигандом (L), что описывается уравнением



Относительная стабильность этих двух комплексных ионов выражается константой равновесия, которая называется *константой устойчивости комплекса*:

$$K_{\text{уст}} = [M(\text{H}_2\text{O})_{n-1}L^{2+}][\text{H}_2\text{O}] / [M(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}][L].$$

В природных водах существуют как моодентатные лиганды, т. е. имеющие только одну связь с комплексообразователем (OH^- , NH_3 , Cl^- , F^- , H_2O), так и полидентатные лиганды, которые связаны с ионом металла более чем одной связью. Полилигандами является значительная часть растворенных в природных водах органических веществ (гуминовые и фульвокислоты). Такие комплексы относят к хелатам. В целом они более устойчивы, чем комплексы с моодентатными лигандами (рис. 23).

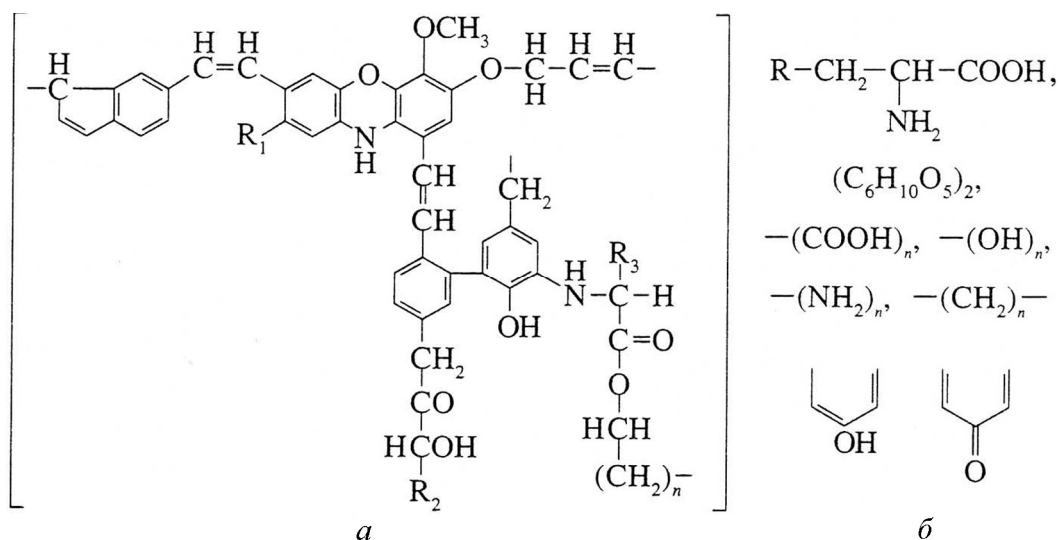
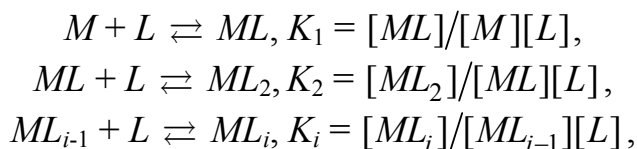


Рис. 23. Гипотетическая формула гуминовой кислоты (по Орлову):

а – негидролизуемая часть, б – гидролизуемая часть

Реакция между монодентатным лигандом L и ионом металла M может быть охарактеризована ступенчатыми константами устойчивости комплекса (для простоты обозначение аквалигандов опускается):



где i – максимальное координационное число иона металла; K_i – ступенчатая константа устойчивости комплекса (справочная величина). Для удобства выполнения расчетов часто используют *общую константу устойчивости*, которую, например, для комплекса ML_i можно представить так:

$$\begin{aligned}\beta_i &= [ML_i]/[M][L]^i, \\ \beta_i &= K \cdot K_1 \cdot \dots \cdot K_i,\end{aligned}$$

где i – число ионов или молекул лиганда.

Величина, обратная константе устойчивости комплекса, называется *константой нестойкости*, она характеризует равновесный процесс распада комплекса на ионы.

13.6. Примеры расчета растворимости минералов в природных водах с учетом комплексообразования

При расчетах используют ряд положений и упрощений:

- образование комплексного соединения в растворе можно представить как последовательное замещение молекул воды в гидратной оболочке иона в растворе на молекулы или ионы лиганда;
- при рассмотрении разбавленных растворов активность воды принимается равной единице, при записи уравнений реакций координированные в комплексы молекулы воды опускаются;
- диссоциация ионного комплекса характеризуется константой диссоциации – константой нестойкости комплексов (или обратной ей – константой устойчивости), которая может быть определена экспериментально или рассчитана как термодинамическая константа. Например, для комплексного иона CaHCO_3^+

$$K^\circ = \frac{a(\text{Ca}^{2+})a(\text{HCO}_3^-)}{a(\text{CaHCO}_3^+)};$$

- если ионная сила раствора отлична от нуля, то равновесия в водных системах с учетом комплексообразования как процесса, конкури-

рующего с другими равновесиями, характеризуют *условными константами устойчивости*, определенными при конкретном значении ионной силы раствора. Например, для условного комплекса ML_i

$$K = \frac{[ML_i]}{c(M)c^i(L)},$$

где $c(M)$ и $c(L)$ – общие концентрации соответственно комплексообразователя и лиганда, которые связаны с равновесными концентрациями соотношениями

$$\alpha_M = \frac{[ML_i]}{c(M)} = \frac{K_i[L]^i}{\sum_{i=0}^N K_i[L]^i} \quad (\text{для комплексообразователя}),$$

$$\alpha_L = \frac{[L]}{c(L)} \quad (\text{для лиганда}),$$

где K_i – константа устойчивости i -степени диссоциации комплекса (табличная величина); α_M и α_L – коэффициенты, характеризующие глубину протекания реакций комплексообразования, функция или степень образования комплексного соединения в растворе, доля общей концентрации вещества, присутствующая в указанной форме, при каждом данном конкретном значении независимой переменной. Для многоступенчатой диссоциации комплекса ML_i общая (т. е. задаваемая всеми свободными и комплексными частицами) концентрация комплексообразователя может быть представлена через общие константы устойчивости каждой степени образования комплекса и равновесные концентрации лигандов (определяются аналитически) следующим соотношением:

$$c(M) = [M](1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_i[L]^i);$$

- при избытке лиганда его равновесную концентрацию принимают равной его общей концентрации;
- при избытке металла доминирующим можно считать монолигандный комплекс;
- в разбавленных растворах для малоустойчивых комплексов при низких концентрациях лиганда можно учитывать присутствие лишь монолигандных комплексов.

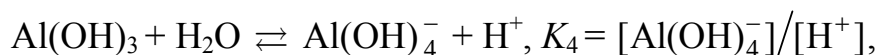
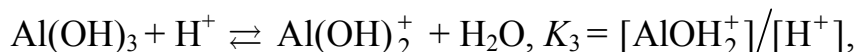
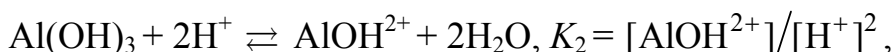
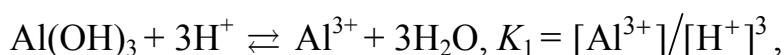
Пример 13.8. Рассмотреть растворение труднорастворимых минералов в результате комплексообразования на примере системы гибсит – вода.

Решение. Рассмотрим способы вычисления растворимости минерала в равновесной водной системе осадок – раствор, в которой ионы растворившегося минерала находятся в виде комплексных частиц.

Ранее мы рассмотрели влияние ионной силы раствора на растворимость. При этом учитывали электростатическое взаимодействие между ионами в растворе. Если это взаимодействие приводит к химическому связыванию, то образуются комплексные частицы или ионы. Процесс комплексообразования вызывает уменьшение равновесной концентрации ионов в насыщенном растворе малорастворимого соединения. Это в свою очередь смещает равновесие в системе осадок – раствор и вызывает растворение осадка.

Рассмотрим систему гиббсит – вода. Определим растворимость гиббсита и форму алюминия, которая преобладает в растворе, находящемся в равновесии с гиббситом при pH в интервале, характерном для природных вод. Коэффициенты активности примем равными 1. Константы равновесия рассчитаем из свободных энергий образования компонентов реакций.

Запишем уравнения химических равновесий, которые могут иметь место в природных водах над гиббситом:



В выражениях констант равновесия учтено, что активность чистого кристаллического гиббсита и жидкой воды в стандартном состоянии равна 1. Константы вычислим исходя из значений $\Delta_r G^\circ$ для каждого равновесия (табл. 13.1).

Таблица 13.1

Комплекс	$\Delta_r G^\circ$, кДж	Константа равновесия	Общая константа устойчивости комплекса
AlOH^{2+}	-13,1	$K_2 = 194$	$10^{9,04}$
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	14,3	$K_3 = 3,3 \cdot 10^{-3}$	$10^{18,31}$
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	90,12	$K_4 = 1,45 \cdot 10^{-16}$	$10^{33,02}$
Al^{3+}	-41,38	$K_1 = 1,9 \cdot 10^7$	—

Растворимость гиббсита $S(\text{Al}(\text{OH})_3)$ определяется общей концентрацией алюминия во всех формах его существования в растворе:

$$S(\text{Al}(\text{OH})_3) = c(\text{Al})_{\text{общ}} = [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlOH}^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-].$$

Через константы равновесий это выражение можно представить так:

$$c(\text{Al})_{\text{общ}} = K_1[\text{H}^+]^3 + K_2[\text{H}^+]^2 + K_3[\text{H}^+] + [K_4]/[\text{H}^+].$$

Результаты вычислений, представленные в табл. 13.2, показывают, что при растворении гиббсита алюминий может существовать в различных формах, каждая из них преобладает в растворе в определенных пределах значений рН. С ростом рН растворимость гиббсита проходит через минимум и повышается при низких и высоких значениях рН. Последнее можно объяснить комплексообразованием. Расчеты без учета комплексообразования дают заниженные результаты по растворимости – монотонное понижение растворимости с ростом рН (сравните последние две колонки таблицы и вторую с последней).

Таблица 13.2

рН	$[\text{Al}^{3+}]$, моль/л	$[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]$, моль/л	$[\text{Al}(\text{OH})_2^+]$, моль/л	$[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$, моль/л	$c(\text{Al})_{\text{общ}}$, моль/л	$[\text{Al}^{3+}]$ из ПР*, моль/л
5	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$1,45 \cdot 10^{-11}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-5}$
6	$1,9 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$1,45 \cdot 10^{-10}$	$3,46 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-8}$
7	$1,9 \cdot 10^{-14}$	$1,9 \cdot 10^{-14}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$1,45 \cdot 10^{-9}$	$1,78 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-11}$
8	$1,9 \cdot 10^{-17}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^{-11}$	$1,45 \cdot 10^{-8}$	$1,45 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-14}$

$$*[\text{Al}^{3+}] = \text{ПР} / [\text{OH}]^3.$$

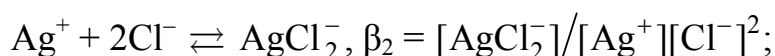
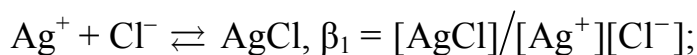
Изменение состава водных экологических систем при закислении водоемов во многом связано с увеличением содержания ионов алюминия в растворе, которые, переходя в нерастворимые соединения в организме рыб, наиболее часто в жабрах, являются причиной их гибели.

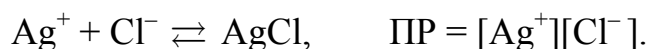
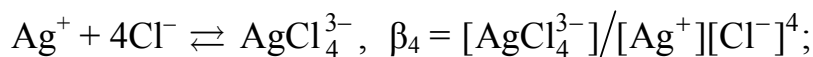
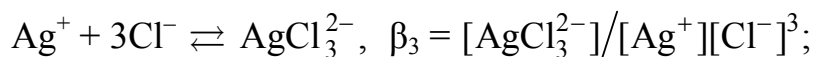
Пример 13.9. Пусть пресные воды, содержащие $4 \cdot 10^8$ моль/л ионов серебра, выпадают в море, где концентрация хлорид-ионов составляет 0,5 моль/л. Определить, образуется ли на этом барьере осадок хлораргирита (AgCl).

Решение. На первый взгляд задача решается однозначно. Если сравнить произведение активностей ионов (ПАИ) серебра и хлора с произведением растворимости хлораргирита ($1,8 \cdot 10^{-10}$), то следует сделать вывод об образовании осадка: $\text{ПАИ} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2,0 \cdot 10^{-7} > \text{ПР}$.

Однако если учесть комплексообразование в указанных условиях, то заключение будет другим.

При слиянии вод, содержащих ионы серебра и хлора, возможны следующие реакции, которые в состоянии установившегося равновесия характеризуются соответствующими общими константами:





При записи констант равновесий приняли коэффициенты активности равными единице, поэтому активности ионов заменили концентрациями.

Для рассматриваемой системы ионы серебра – хлорид-ионы – вода общая концентрация растворенного в воде серебра (т. е. растворимость минерала хлораргирита) описывается уравнением

$$S(\text{AgCl}) = c(\text{Ag})_{\text{общ}} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] + [\text{AgCl}_4^{3-}].$$

Выразив концентрации комплексных форм серебра через общие константы комплексообразования, получим

$$c(\text{Ag})_{\text{общ}} = [\text{Ag}^+] + \beta_1[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^4.$$

$$c(\text{Ag})_{\text{общ}} = [\text{Ag}^+](1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Cl}^-]^4).$$

Анализ этого уравнения показывает, что если концентрация хлорид-ионов очень низкая, то ее небольшое увеличение приводит к уменьшению растворимости хлораргирита, так как концентрация комплексных ионов очень мала. При увеличении концентрации хлорид-ионов рост концентрации комплексных ионов превышает уменьшение концентрации серебра.

Доля каждой из форм серебра от его общей концентрации может быть определена через *функцию образования* (α_i), которая определяется как отношение концентрации данной формы серебра к общей концентрации серебра в растворе. Например, для AgCl_2^- функция образования имеет вид

$$\alpha_3 = [\text{AgCl}_2^-]/c(\text{Ag}^+)_{\text{общ}}.$$

Результаты вычислений сведем в табл. 133.

Таблица 13.3

Форма серебра	β_i	α_i	$[\text{AgCl}_i]$, моль/л	$K_{\text{уст}}$
Ag^+	—	$9,71 \cdot 10^{-6}$	$3,55 \cdot 10^{-10}$	—
AgCl	$5 \cdot 10^2$	$2,29 \cdot 10^{-3}$	$8,86 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^2$
AgCl_2^-	$6 \cdot 10^4$	0,14	$0,54 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^2$
AgCl_3^{2-}	$3 \cdot 10^5$	0,34	$1,32 \cdot 10^{-5}$	5
AgCl_4^{3-}	$9 \cdot 10^5$	0,52	$2,01 \cdot 10^{-5}$	3

С учетом этих результатов получим

$$S(\text{AgCl}) = c(\text{Ag})_{\text{общ}} = 3,85 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Это концентрация всех форм серебра, которая устанавливается в насыщенном растворе. Если на геохимическом барьере концентрация серебра $4,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л, то это означает, что вода не насыщена относительно серебра. Поэтому следует заключить, что осадок хлораргирита не выпадает.

Заметим, что полученная величина выше растворимости, рассчитанной для чистой воды по уравнению $S(\text{AgCl}) = \sqrt{IP} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Требования к знаниям и умениям

Изучив эту тему, вы должны уметь:

- Рассчитывать геохимический баланс веществ в природных водах.
- Делать обоснованные предположения о процессах, происходящих с минералами в природных водах.
- Рассчитывать активность (концентрацию) растворенных компонентов природных вод с учетом их состава.

Глава 14

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

14.1. Предметно-проблемное поле

- Какие факторы контролируют окислительно-восстановительные условия природных вод?
- Какие величины используются для характеристики окислительно-восстановительных условий природных вод?
- Как можно классифицировать природные воды по окислительно-восстановительным условиям?
- Как связана устойчивость минералов с окислительно-восстановительными условиями вод, с которыми они контактируют?

14.2. Основные понятия

Окислительно-восстановительный потенциал (E_h) – мера окислительно-восстановительной способности природных вод. Данные о E_h позволяют судить о миграционной способности элементов, условиях их концентрирования и рассеяния.

Окислительно-восстановительную реакцию, которая имеет место в природных водах, можно разделить на две полуреакции, каждая из которых включает сопряженную окислительно-восстановительную (редокс) пару: одна состоит из исходного окислителя и его восстановленной формы, другая – из исходного восстановителя и его окисленной формы. Окислительно-восстановительный потенциал отражает способность окисленной формы редокс-пары присоединять электроны для перехода в восстановленную форму. Его абсолютное значение измерить невозможно, поэтому определяют относительное значение потенциала эталонной полуреакции. E_h определяется как потенциал полуреакции, измеренный по отношению к стандартному водородному электроду (на это указывает буква h). Потенциал стандартного водородного электрода (эталонный электрод) при всех температурах считают равным нулю.

Окислительно-восстановительные потенциалы различных полуреакций (электродные потенциалы) определяются экспериментально или могут быть вычислены с использованием термодинамических данных изменения энергии Гиббса полуреакции с ее окислительно-восстановительным потенциалом по формуле

$$\Delta_r G^\circ = -nFE_h^\circ.$$

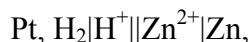
Иногда вместо величины E_h для характеристики окислительно-восстановительного процесса используют *показатель активности электрона* ($p_e = -\lg a_e$, где a_e – активность электрона). Эта величина используется по аналогии с показателем активности иона водорода (pH) в растворе. Если pH среды указывает содержание протонов: большое число ионов водорода создает кислую среду, недостаток – щелочную среду, то величина p_e как бы отвечает содержанию электронов в среде: большое содержание электронов создает восстановительные условия, малое – окислительные. Аналогию можно провести и при сопоставлении знаков иона водорода и электрона: поскольку эти частицы противоположны по заряду, то следует ожидать, что в растворе, где много протонов (низкие значения pH), будет мало электронов (высокое значение p_e и E_h), т. е. создается окислительная среда, и наоборот, в среде с низким содержанием протонов (высокие значения pH) много электронов (низкие значения p_e и E_h) и создается восстановительная среда.

Показатель активности электрона связан с окислительно-восстановительным потенциалом соотношением

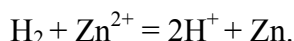
$$pe = \frac{F}{2,3RT} Eh.$$

Преимущество использования pe связывают с возможностью построения диаграмм $pe-pH$, на которых наклоны линий, разграничивающих поля устойчивости различных форм элементов, не зависят от температуры. В то же время использование Eh имеет то преимущество, что они могут быть непосредственно измерены или вычислены из измеряемых величин. Значения Eh° табулированы. При использовании справочных данных следует помнить, что знак потенциала в некоторых справочниках отличается от принятого решением ИЮПАК.

По этим правилам окислительно-восстановительный потенциал полуреакции определяется как электродвижущая сила ячейки, где левый электрод – стандартный водородный электрод, а правый – исследуемый электрод. Например, для цинкового электрода ячейка изображается следующим образом:



что соответствует реакции



В стандартном состоянии э. д. с. этой ячейки равна $-0,763$ В, следовательно, $Eh^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,763$ В.

Для расчета окислительно-восстановительного потенциала при некотором нестандартном состоянии используется *уравнение Нернста*, которое устанавливает связь между измеряемым потенциалом, стандартным потенциалом и содержанием компонентов в системе

$$Eh = Eh^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^{v_i}(\text{окисленная форма})}{a^{v_j}(\text{восстановленная форма})},$$

где Eh – окислительно-восстановительный потенциал полуреакции в вольтах ($1 \text{ Дж} = 1 \text{ В} \cdot \text{Кл}$); Eh° – стандартный окислительно-восстановительный потенциал полуреакции (т. е. потенциал в стандартных условиях при активностях компонентов полуреакции, равных единице); n – число электронов, участвующих в полуреакции; $a(\text{окисленная форма})$ и $a(\text{восстановленная форма})$ – активность соответственно окисленной и восстановленной форм химического элемента, который в данной полуреакции изменяет степень окисления; F – число Фарадея ($F = 96484,56 \text{ Кл/моль}$); v_i, v_j – стехиометрические коэффициенты в уравнении полуреакции.

Использование численных значений, полученных при измерении Eh , для определения соотношения активностей ионов по уравнению Нернста

основывается на допущении, что все компоненты в рассматриваемой окислительно-восстановительной системе находятся во взаимном равновесии.

Измерение Eh в природных системах представляет определенные трудности. Это связано с тем, что кислород воздуха, проникая в систему, окисляет растворенные в ней компоненты, в результате система становится неравновесной по отношению к кислороду воздуха, и потенциал системы зависит не только от окисленного состояния растворенных компонентов. В тех случаях, когда прямым потенциометрическим измерением нельзя определить значение Eh, прибегают к теоретическим оценкам. Для ряда систем измерение окислительно-восстановительного потенциала связано с техническими трудностями (например, в поровых водах, заключенных в горных породах). В этих случаях требуется усовершенствование методик ввода электродов в места измерения потенциала, чтобы не допустить загрязнения среды измерения, создание высокочувствительных и селективных электродов и т. д. Все это должно позволить исключить ошибки в интерпретации ценных для геохимии результатов.

Таблица 14.1

Значения Eh° для основных окислительно-восстановительных полуреакций, которые имеют место в природных водных системах

Окислительно-восстановительная полуреакция	Eh° , В	Eh , В (при pH = 7)
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1,23	0,81
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e = N_2 + 6H_2O$	1,24	0,75
$4MnO_2 + 4HCO_3^-(10^{-3}) + 12H^+ + 2e = 4MnCO_3 + 3H_2O$	–	0,48
$NO_3^- + H^+ + 2e = NO_2^- + H_2O$	0,86	0,42
$NO_3^- + 10H^+ + 8e = NH_4^+ + 3H_2O$	0,88	0,36
$NO_2^- + 8H^+ + 6e = NH_4^+ + 2H_2O$	0,89	0,34
$CH_3OH + H^+ + 2e = CH_4 + H_2O$	0,58	0,17
$CH_2O + 4H^+ + 4e = CH_4 + H_2O$	0,41	–0,004
$FeOOH + HCO_3^-(10^{-3}) + 2H^+ + e = FeCO_3 + 2H_2O$	–	–0,10
$CH_2O + 2H^+ + 2e = CH_3OH$	0,24	–1,78
$2SO_4^{2-} + 15H^+ + 12e = 2S + 8H_2O$	0,36	–0,20
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 2e = H_2S + 4H_2O$	0,33	–0,21
$S + 2H^+ + 2e = H_2S$	0,24	–0,22
$CO_2 + 8H^+ + 8e = CH_4 + 2H_2O$	0,17	0,24
$N_2 + 8H^+ + 6e = 2NH_4^+$	0,17	–0,24
$2H^+ + 2e = H_2$	0,00	–0,41
$CO_2 + 4H^+ + 4e = CH_2O + H_2O$	–0,07	–0,48

Следует принимать во внимание, что величина E_h природных вод обусловлена их общим составом, а не одним из компонентов. В то же время говорить о E_h раствора в целом нельзя, можно говорить лишь о значении E_h , определенном для отдельной окислительно-восстановительной пары в растворе (табл. 14.1). Поэтому если указывают E_h воды, то имеют в виду значение потенциала на каком-то конкретном электроде, относительно стандартного водородного электрода. Для любой другой окислительно-восстановительной пары в этом растворе значение E_h будет тем же, хотя значение стандартного потенциала (E_h°) будет своим, индивидуальным.

14.3. Окислительно-восстановительные условия природных вод

Значения E_h природных растворов колеблются в пределах от $-0,5$ В до $+0,8$ В, рН – от 1,0 до 12,0 (табл. 14.2).

Таблица 14.2

Окислительно-восстановительные и кислотно-основные условия природных вод и контролирующие их факторы

Тип вод	рН	E_h , В	Контролирующие факторы
Метеорные	4–8	от 0,3 до 0,8	Количество растворенных O_2 и CO_2
Торфяные болота	3–8	до 0,5	Топография, органические вещества
Почвы	2,8–10 и выше	от $-0,35$ до 0,75	Количество воды, ее минеральный состав, содержание органических соединений. Действие микроорганизмов
Грунтовые воды	5–9	от $-0,1$ до 0,5	Вмещающие породы, органические реакции
Рудничные воды зоны окисления	2–9	от 0,2 до 0,8	Окисление пирита, вмещающие породы
Пресноводные реки и озера	4–10	от $-0,1$ до 0,6	Количество и природа растворенного вещества
Пресноводные осадки	4–9	от $-0,2$ до 0,6	Состав осадков
Осадки в дельтах рек	5–10	от $-0,4$ до 0,5	Состав осадков, степень изоляции, виды и количество флоры и фауны
Морская вода	6–10	от $-0,2$ до 0,5	Карбонатные равновесия, равновесия с атмосферой, водоросли, поступления стоков
Эвапориты	6–10	от $-0,5$ до 0,6	Состав осадков, содержание органического вещества
Геотермальные воды	0,85–9,5	от $-0,185$ до 0,700	Многочисленные факторы
Реликтовые воды	5–8	от $-0,3$ до 0,1	Изоляция от воздуха, вмещающие породы

Установлено, что Eh и pH возрастают в ряду: дождевая вода – рудничная вода – вода торфяных болот – морская вода – вода рек и озер – морские осадки – эвапориты – геотермальные воды.

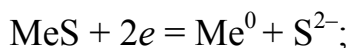
Окислительно-восстановительные условия вод влияют на:

- состав водных растворов;
- устойчивость элементов в определенной степени окисления (в восстановительных условиях ионы с переменной валентностью будут иметь более низкие степени окисления, чем в окислительных условиях);
- устойчивость твердой фазы, находящейся в равновесии с раствором (переход в более высокое валентное состояние может сопровождаться заметным уменьшением растворимости).

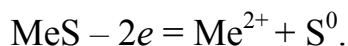
14.4. Электрохимические процессы в природных водах

При миграции вод через горные породы, осадки и почвы в случае контакта минералов с различными окислительно-восстановительными потенциалами имеют место электрохимические процессы. Например, при контакте сульфидных руд, обладающих электронной проводимостью, с минерализованной водой возникает скачок потенциала. Поскольку сульфидные руды, как правило, состоят из нескольких минералов, отличающихся окислительно-восстановительным потенциалом, то образуются микрогальванические пары, э. д. с. которых может достигать значений 0,3–0,4 В, т. е. достаточных для протекания электродных процессов:

- *катодный процесс (восстановление)* протекает на минерале с более высоким значением Eh:



- *анодный процесс (окисление)* протекает на минерале с более низким значением Eh:



14.5. Факторы, определяющие значения pH и Eh окислительно-восстановительных систем природных вод

Значения pH и Eh в природных водах контролируются следующими факторами:

- органические процессы (фотосинтез, дыхание, разложение органических останков и т. п.);
- окислительно-восстановительные процессы с участием железа, серы и углерода;

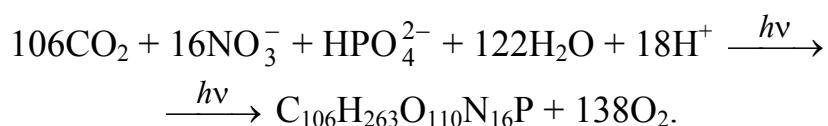
- равновесие между растворенным диоксидом углерода и карбонатной породой.

Фотосинтез – превращение зелеными растениями световой энергии в химическую энергию органических соединений и кислород:



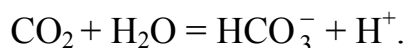
Этот процесс ведет к возникновению неравновесности в системе вследствие образования в ней органических соединений, характеризующихся высокой энергией Гиббса образования и соответственно низкими значениями окислительно-восстановительных потенциалов.

В процессе фотосинтеза участвуют также соединения азота, фосфора и многие рассеянные элементы. В незагрязненных пресных водах лимитирующими питательными веществами являются фосфаты, а в загрязненных – нитраты. Фотосинтез планктона может быть представлен уравнением реакции, катализатором которой являются микроэлементы, содержащиеся в планктоне:



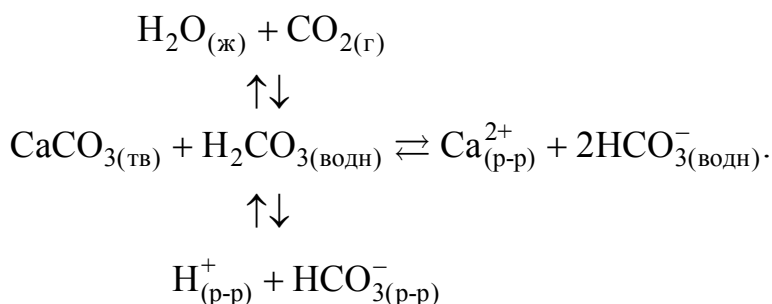
Дыхание и разложение восстанавливают равновесие в системе, снижая ее изобарно-изотермический потенциал, запасенный при синтезе веществ, и окислительно-восстановительный потенциал, связывая кислород. Пока имеется свободный кислород, общий результат дыхания и разложения, по существу, обратен фотосинтезу.

Выделяющийся при этом углекислый газ понижает pH природных вод:



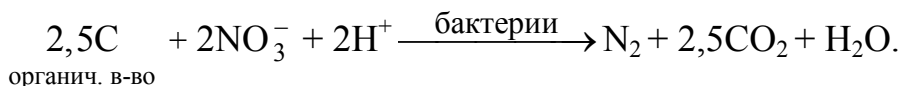
В свою очередь, поглощение CO_2 в процессе фотосинтеза приводит к росту pH.

Равновесие, устанавливающееся между раствором, карбонатной породой и CO_2 атмосферы, является своеобразным буфером, регулирующим кислотно-основные свойства природных вод:

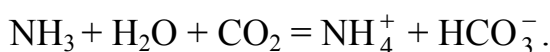


В анаэробных условиях (т. е. в отсутствие свободного кислорода) разложение органического вещества продолжается как серия реакций, которые приводят к постепенному понижению окислительно-восстановительного потенциала системы. К таким реакциям относятся:

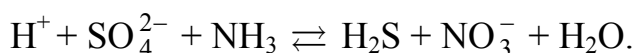
- Денитрификация – превращение нитратов в биологически инертный молекулярный азот. При этом органическое вещество окисляется за счет бактерий:



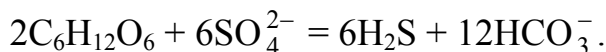
- Разложение аминокислот. Выделяющийся при этом аммиак образует карбонат аммония и соответственно повышает pH среды:



- Восстановление сульфатов с образованием сероводорода, который образуется в анаэробных грунтовых водах, где при разложении органического вещества выделяется NH_3 , взаимодействующий с сульфат-ионами, поставляемыми минералами, восстанавливая их:



Этот процесс катализируют специфические бактерии, использующие выделяющуюся в реакции энергию



Если pH воды выше 7, образуется главным образом HS^- , а в присутствии любых растворенных форм железа – осадки сульфидов железа. Это приводит к изменению цвета воды от красного или коричневого до черного или серого. Осадки в виде малорастворимых сульфидов образуют также тяжелые металлы.

14.6. Диаграммы Eh–pH устойчивости воды и минералов в воде

Диаграммы Eh–pH используются для характеристики природных систем (зависимости Eh от pH), изображения полей (границ) устойчивости в водах растворенных и твердых веществ, позволяют объяснить и предсказать состав системы, формы нахождения в ней химических элементов. Используя эти диаграммы, следует учитывать их ограниченность для интерпретации состава вод. Они отображают только равновесное соотношение между компонентами вод. Полное же равновесие в природных водах, как известно, является скорее исключением, чем правилом.

На рис. 24 представлена диаграмма Eh–pH, на которой изображено положение некоторых природных водных систем. Как следует из этого рисунка, окислительными могут быть только поверхностные воды в условиях хорошей циркуляции. Застойные воды быстро теряют растворенный кислород и снижают свои окислительные способности. Кислород, растворенный в дренирующих кору выветривания дождевых водах, в первую очередь расходуется на окисление органического вещества и элементов в промежуточных степенях окисления. В водах, закрытых от атмосферы, наблюдается восстановительная обстановка. Быстро связывается кислород и в водах, содержащих органические вещества. В результате этих реакций происходит увеличение концентрации CO_2 и образование H_2S , понижение pH. Некоторые бактерии выделяют даже водород, в результате чего окислительно-восстановительные потенциалы таких сред могут понижаться почти до самого предела устойчивости воды.

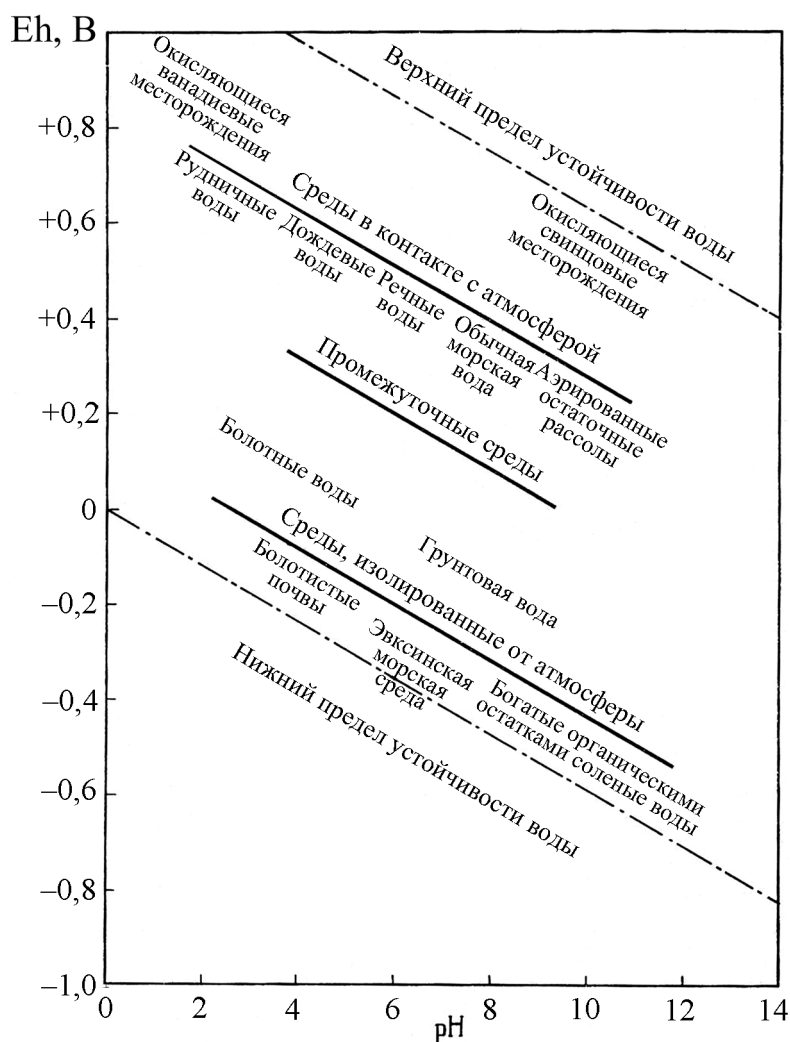


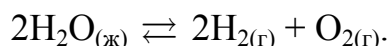
Рис. 24. Диаграмма Eh–pH состояния некоторых природных сред

14.7. Примеры построения Eh–pH-диаграмм

Пример 14.1. Построение диаграммы устойчивости чистой воды.

Решение. Рассмотрим термодинамическое описание устойчивости воды к распаду на простые вещества.

Вода достаточно устойчива относительно распада на простые вещества: $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298,15 \text{ К}, 1 \text{ бар}) = 237,15 \text{ кДж/моль}$, однако существует равновесие между молекулами воды и продуктами их распада:



Константу равновесия этой реакции можно записать так:

$$K^\circ = \frac{p(\text{H}_2)}{p^\circ(\text{H}_2)} \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ(\text{O}_2)} \right)^{1/2},$$

где $p(\text{H}_2)$ и $p(\text{O}_2)$ – парциальные давления водорода и кислорода, а $p^\circ(\text{H}_2)$ и $p^\circ(\text{O}_2)$ – стандартные значения, равные 1 атм.

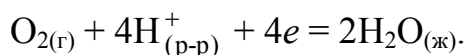
Используя стандартные значения энергий Гиббса, можно вычислить значение константы равновесия этого процесса:

$$K^\circ = 10^{-41,55}.$$

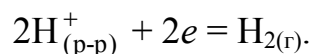
Эта величина позволяет рассчитать пределы устойчивости молекул воды. В земных условиях степень диссоциации воды на водород и кислород ничтожно мала, однако если предположить, что давление водорода или кислорода превысит 1 атм (т. е. атмосферное давление), то из воды будет интенсивно выделяться другой газ. Так, если $p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$, то $p(\text{O}_2) = 10^{-83,1} \text{ атм}$ – это так называемый *нижний предел устойчивости воды* (вода находится в равновесии с водородом при 1 атм), а если $p(\text{O}_2) = 1 \text{ атм}$, то $p(\text{H}_2) = 10^{-41,55} \text{ атм}$ – это *верхний предел устойчивости воды* (вода находится в равновесии с кислородом при 1 атм). Эти пределы можно представить в виде диаграммы.

Пределы устойчивости воды можно представить и в виде Eh–pH-диаграммы, характеризующей зависимость значения окислительно-восстановительного потенциала Eh от pH среды.

Воду как окислительно-восстановительную систему можно охарактеризовать двумя полуреакциями. Первая характеризует свойства воды как восстановителя и соответственно верхний предел устойчивости воды ($p(\text{O}_2) = 1 \text{ атм}$):



Второе уравнение характеризует воду как окислитель:



Каждому из этих уравнений отвечает определенное значение окислительно-восстановительного потенциала, зависящее от рН среды.

Для первой полуреакции (вода – восстановитель)

$$\text{Eh} = \text{Eh}^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,0592}{4} \lg \frac{p(\text{O}_2)a^4(\text{H}^{+})}{p^{\circ}(\text{O}_2)a^2(\text{H}_2\text{O})},$$

для второй полуреакции (вода – окислитель)

$$\text{Eh} = \text{Eh}^{\circ}(\text{H}_2/\text{H}^{+}) + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{a^2(\text{H}^{+})}{p(\text{H}_2)/p^{\circ}(\text{H}_2)}.$$

Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов этих полуреакций могут быть найдены из значений энергий Гиббса.

Для первой полуреакции

$$\Delta_r G^{\circ} = 2\Delta_f G^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f G^{\circ}(\text{O}_2) - 4\Delta_f G^{\circ}(\text{H}^{+})$$

и

$$\text{Eh}^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = -\Delta_r G^{\circ}/nF = 1,23 \text{ В},$$

для второй полуреакции, как принято, $\text{Eh}^{\circ}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0$.

С учетом этого, а также с учетом граничных условий ($p(\text{O}_2) = 1 \text{ атм}$, $p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$) и $a(\text{H}_2\text{O}) \approx 1$ получим:

для первой полуреакции

$$\text{Eh} = 1,23 - 0,0592 \text{ рН};$$

для второй

$$\text{Eh} = -0,0592 \text{ рН}.$$

Это уравнения прямых линий в координатах Eh–рН – линий верхней и нижней границ устойчивости воды.

Линия $\text{Eh} = 1,23 - 0,0592 \text{ рН}$ характеризует равновесие вода – кислород в атмосфере. Выше этой линии преобладает кислород, ниже – вода. Линия $\text{Eh} = -0,0592 \text{ рН}$ характеризует равновесие водород – вода. Ниже ее преобладает водород, выше – вода. Между этими линиями расположено поле устойчивости воды.

В общем виде для любого заданного парциального давления водорода и кислорода линии устойчивости воды в координатах Eh–pH могут быть представлены следующими равенствами:

$$Eh = 1,23 + \frac{0,0592}{4} \lg p(O_2) - 0,0592pH, \quad (1)$$

$$Eh = -\frac{0,0592}{2} \lg p(H_2) - 0,0592pH. \quad (2)$$

Всякое вещество (при указанных парциальных давлениях кислорода и водорода и pH среды), характеризующееся значением величины окислительно-восстановительного потенциала (как окислитель), лежащим выше линии (1), будет при контакте с водой разлагать ее (окислять воду) с выделением кислорода, а вещество, характеризующееся значением величины окислительно-восстановительного потенциала, лежащим ниже линии (2), будет разлагать воду (восстанавливать ее) с выделением водорода. В водном растворе устойчивыми будут вещества, которые можно представить как окислительно-восстановительную пару с потенциалом, лежащим внутри обозначенных границ устойчивости воды.

С учетом парциального давления кислорода в атмосфере (0,2 бар) получим

$$Eh = 1,22 - 0,0592pH.$$

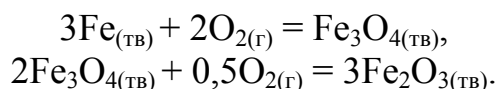
В лабораторных условиях вода может длительное время существовать при более низких и более высоких значениях Eh. Чтобы вода начала заметно разлагаться, необходимо превышение Eh на 0,5 В по сравнению с расчетным. Однако реакция разложения воды может идти и быстрее, чему, в частности, способствуют бактерии. Поэтому представляется маловероятным, что природные воды могут долго сохранять состояние, характеризующееся значением окислительно-восстановительного потенциала, выходящим за указанные пределы устойчивости воды.

Пример 14.2. Построение на диаграмме Eh–pH полей устойчивости минералов железа и продуктов их растворения в воде.

Решение. Условия существования системы будем считать равновесными, температура 298 К, общее давление 1 бар.

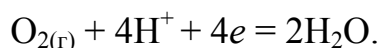
К стабильным формам железа в природе относятся самородное железо, магнетит и гематит, а также ионные формы железа в воде.

Связь между твердыми фазами железа может быть представлена уравнениями:



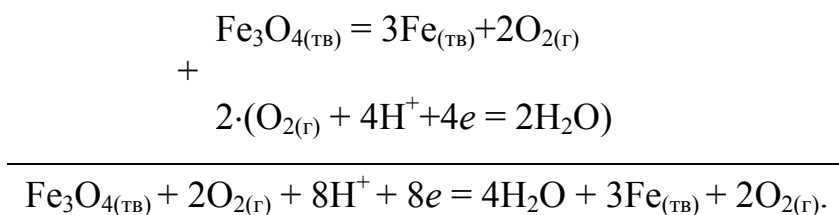
Состояние любой окислительно-восстановительной системы можно охарактеризовать уравнениями полуреакций.

Уравнение полуреакции кислород – вода имеет вид

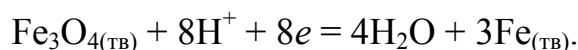


Ее потенциал может быть вычислен по уравнению (1).

Окислительно-восстановительные потенциалы для полуреакций оксид железа – железо и гематит – магнетит могут быть вычислены с учетом уравнений, полученных комбинацией полуреакций устойчивости воды и уравнений устойчивости соединений железа:



После его преобразования получим



Это и есть полуреакция восстановления магнетита до железа. Значение стандартного окислительного потенциала для этой полуреакции может быть определено через значения энергий Гиббса образования компонентов этой реакции:

$$\Delta_r G^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}) = 4\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 3\Delta_f G^\circ(\text{Fe}) - 8\Delta_f G^\circ(\text{H}^+) - \Delta_f G^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4),$$

$$Eh^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}) = -\Delta_r G^\circ/nF = -0,084 \text{ В}.$$

Концентрационная зависимость величины Eh примет вид

$$Eh = Eh^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}) + \frac{0,0592}{8} \lg \frac{a(\text{Fe}_3\text{O}_4)a^8(\text{H}^+)}{a(\text{Fe})a^4(\text{H}_2\text{O})}.$$

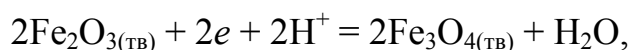
С учетом того, что активности твердых веществ и воды равны единице,

$$Eh(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}) = -0,084 - 0,0592 \text{ pH}.$$

Таким образом, на диаграмме Eh–pH переход железо – магнетит будет изображен прямой линией, параллельной линии нижней границы устойчивости воды.

Рассматривая устойчивость соединений железа в воде с точки зрения их окисления водой или окисления ими воды (см. уравнения (1) и (2)), можно заключить следующее: поскольку линия, отвечающая равновесию железо – магнетит, лежит ниже нижнего предела устойчивости воды (вода – водород), то, следовательно, в присутствии воды существующее равновесие будет нарушено и магнетит будет устойчив в воде вплоть до нижнего предела устойчивости воды.

Аналогично может быть получена линия перехода магнетита в гематит:



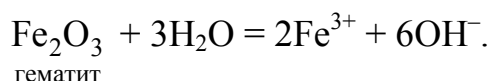
$$\text{Eh}(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,221 - 0,0592 \text{ pH},$$

которая параллельна предыдущим. Она расположена выше линии нижнего предела устойчивости воды. Ниже ее устойчив магнетит, выше – гематит.

Далее рассмотрим линии устойчивости существования растворенных ионных форм железа. К таким формам можно отнести Fe^{2+} , FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, хотя известны и другие частицы.

Для оценки состояния минералов в определенной водной среде можно использовать термодинамические расчеты.

Например, для ответа на вопрос о возможности протекания процесса растворения гематита в воде можно проанализировать термодинамическую возможность протекания такого процесса:



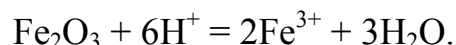
Константа равновесия этой реакции

$$K^\circ = \frac{a^2(\text{Fe}^{3+})a^6(\text{OH}^-)}{a(\text{Fe}_2\text{O}_3)a^3(\text{H}_2\text{O})}.$$

Учитывая, что активности чистых гематита и воды равны единице, получим

$$K^\circ = a^2(\text{Fe}^{3+})a^6(\text{OH}^-).$$

Выражение для константы равновесия указывает на зависимость активности ионов железа от активности гидроксид-ионов. Преобразовав реакцию растворения гематита с учетом диссоциации воды, получим



Теперь константу равновесия можно выразить через активность ионов водорода

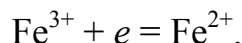
$$K^\circ = \frac{a^2(\text{Fe}^{3+})}{a^6(\text{H}^+)}$$

или в логарифмической форме через pH

$$\lg K^\circ = 2 \lg a(\text{Fe}^{3+}) + 6 \text{pH}.$$

Поскольку в системе гематит – железо(III) не происходит изменения степени окисления, то на диаграмме граница их устойчивости будет представлена вертикальной линией, параллельной оси Eh. Чтобы нанести эту линию на диаграмму, необходимо определиться с выбором активности Fe^{3+} . Обычно для объектов окружающей среды активность растворенной формы железа оценивается как 10^{-6} . С учетом этого, а также с учетом значения константы равновесия $\lg K^\circ = -4,3$ получим, что $\text{pH} = 1,28$.

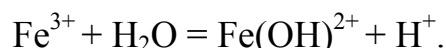
Рассмотрим границу между двумя растворенными формами железа Fe^{3+} – Fe^{2+} . Они связаны между собой полуреакцией



По термодинамическим данным константа равновесия этой реакции равна $10^{13,4}$, следовательно, $\text{Eh}^\circ = 0,77 \text{ В}$, поэтому можно записать

$$\text{Eh} = 0,77 + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Fe}^{3+})}.$$

Это уравнение прямой линии, параллельной оси pH. Выше этой линии расположено поле устойчивости Fe^{3+} , ниже – Fe^{2+} . Однако такая система не может существовать при всех pH природных вод, так как при повышении pH происходит следующий процесс:

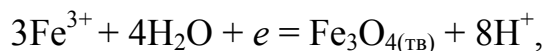


Эта реакция не окислительно-восстановительная, но она приводит к появлению в растворе другой формы железа. Значение pH перехода этих форм можно определить из выражения для константы равновесия:

$$K^\circ = \frac{a(\text{FeOH}^{2+})a(\text{H}^+)}{a(\text{Fe}^{3+})a(\text{H}_2\text{O})} = 10^{-3,05},$$

из которого получим, что $\text{pH} = 3,05$. Это уравнение вертикальной линии, отделяющей поле устойчивости Fe^{3+} от $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.

Граница Fe^{3+} – Fe_3O_4 определяется уравнением



для которого

$$\text{Eh}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,144 + 0,177 \cdot \lg a(\text{Fe}^{3+}) + 0,472 \text{pH}.$$

Граница Fe^{2+} – Fe_2O_3 определяется уравнением



для которого

$$\text{Eh}(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}) = 0,78 - 0,0592 \cdot \lg a(\text{Fe}^{2+}) - 0,177 \text{pH}.$$

Граница Fe^{2+} – Fe_3O_4 определяется уравнением

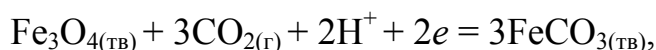


для которого

$$\text{Eh}(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{2+}) = 1,08 - 0,0885 \cdot \lg a(\text{Fe}^{2+}) - 0,236\text{pH}.$$

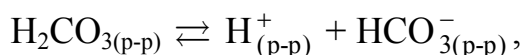
Это уравнение линий, ограничивающих поле устойчивости Fe^{2+} -ионов.

Если мы захотим учесть растворенный в воде углекислый газ, то должны будем учесть возможность образования карбонатов железа, например сидерита:



$$\text{Eh}(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeCO}_3) = 0,319 + 0,0885 \cdot \lg p(\text{CO}_2) - 0,059\text{pH}.$$

Как известно из рассмотрения карбонатных равновесий, основная реакция, определяющая pH, может быть представлена уравнением



из которого следует, что

$$\text{pH} = 6,4 - 0,5 \cdot \lg p(\text{CO}_2),$$

$$\text{Eh} = -0,046 + 0,118 \cdot \lg p(\text{CO}_2).$$

Аналогично могут быть построены границы устойчивости и для других форм железа в присутствии CO_2 .

Для построения сводной диаграммы сначала строятся частные диаграммы, которые затем накладываются друг на друга, и точки пресечения изолиний соединяются. Для рассматриваемой системы эта диаграмма представлена на рис. 25. На ней показаны поля устойчивости растворенных форм железа в равновесии с твердой фазой минералов при заданном значении активности ионов.

Анализ диаграммы на рис. 25 позволяет заключить, что Fe(III) является преобладающей формой только в крайне кислых окислительных условиях. В щелочной среде железо должно находиться в нерастворенной форме гематита или гетита. В нейтральной и слабокислой среде устойчивой формой железа являются нерастворимые фазы, в восстановительных – устойчивой формой является Fe(II) .

При использовании таких диаграмм следует учитывать, что они построены для равновесных условий. Природные системы, особенно при выветривании, только стремятся к достижению химического равновесия и, вероятно, имеют более сложный состав, чем это можно представить на диаграмме.

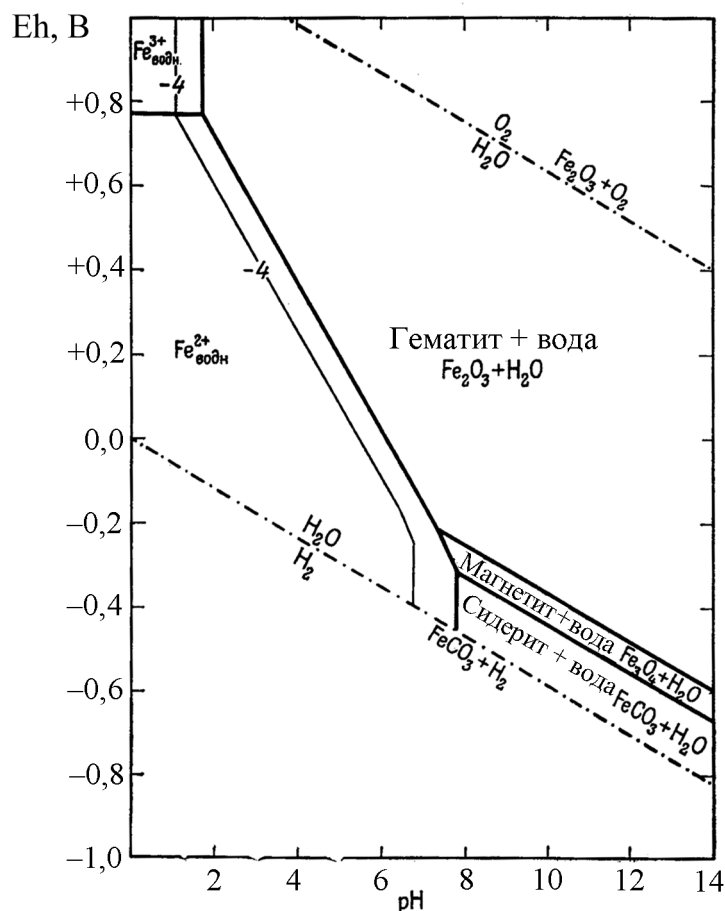


Рис. 25. Диаграмма Eh–pH полей устойчивости различных форм железа в природной воде при 25 °С, давлении 1 атм и $p(\text{CO}_2) = 10^{-2}$ атм: приведена изолиния для суммарной активности ионов, равной 10^{-4} (указан показатель степени –4); поля устойчивости твердых фаз ограничены линией суммарной активности ионов, равной 10^{-6} (соотношения указаны только в границах устойчивости воды)

Требования к знаниям и умениям

Изучив эту тему, вы должны уметь:

- Характеризовать природные воды по окислительно-восстановительным условиям. Обсуждать факторы, контролирующие эти условия.
- Используя значения окислительно-восстановительных потенциалов, оценивать возможности окислительно-восстановительного взаимодействия в природных водах.
- Прогнозировать окислительно-восстановительную обстановку природных вод по данным их химического состава.
- Строить диаграммы Eh–pH для природных вод и контактирующих с ними минералов.
- Описывать по диаграммам Eh–pH области устойчивости минералов и вод.
- Обсуждать причины устойчивости вод и минералов.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА

Рентгенографическое исследование минералов

Задание. Используя данные полученной рентгенограммы, определите:

1. Какому кристаллическому веществу принадлежит данная рентгенограмма (идентифицируйте кристаллическое вещество по рентгенограмме). Возможные вещества: CaF_2 , Si, NaCl, KBr, NaF, NH_4Br .
2. Определите параметры элементарной ячейки кристаллической структуры этого вещества и число формульных единиц в ячейке (индексирование рентгенограммы).
3. Рассчитайте плотность этого вещества и плотность соответствующей его структуре упаковки, размеры пустот в ней.
4. На изображении элементарной ячейки вещества заштрихуйте плоскости, которым соответствуют дифракционные максимумы, обозначьте их с помощью индексов Миллера.
5. Сопоставьте результаты ваших вычислений с кристаллохимическими свойствами данного вещества, приведенными в литературе.

Методические указания к выполнению работы

Самостоятельно ознакомьтесь с основами рентгенографического анализа (см. [17]).

Последовательность выполнения работы.

1. Пронумеруйте пики на рентгенограмме и с помощью линейки измерьте углы (2Θ), соответствующие дифракционным максимумам. По формуле Вульфа – Брэгга

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta, \quad (1)$$

где n – порядок отражения, примите $n = 1$; λ – длина волны рентгеновского излучения, примите $\lambda = 0,179$ нм; d_{hkl} – межплоскостное расстояние. Вычислите значения межплоскостных расстояний.

2. Определите относительную интенсивность дифракционных линий (в процентах от самой интенсивной линии).

3. Внесите результаты измерений и после идентификации вещества справочные данные в таблицу.

Номер пика	2Θ , град	$d_{\text{эксп}}$, нм	$d_{\text{справ}}$, нм	$I_{\text{эксп}}$, %	$I_{\text{справ.}}$, %	hkl

Дифракционный угол 2Θ находят по положению вершины пика относительно шкалы углов, нанесенной на рентгенограмму; $d_{\text{эксп}}$ – значения межплоскостных расстояний, вычисленные по уравнению (1) с учетом данных рентгенографического исследования; $d_{\text{справ}}$ – справочные значения межплоскостных расстояний для предполагаемого вещества; $I_{\text{эксп}}$ и $I_{\text{справ}}$ – относительные значения интенсивностей линий на рентгенограмме, соответственно экспериментальные и справочные.

4. Подсчитайте погрешности измерений.

5. Сделайте вывод о природе вещества.

6. Индицируйте рентгенограмму вещества: припишите каждому дифракционному отражению соответствующие индексы Миллера, определите сингонию кристалла, тип и параметры элементарной ячейки.

Для индицирования рентгенограммы используйте следующую закономерность между характером погасания дифракционных отражений и типом ячейки Браве:

$$\frac{1}{d_1^2} : \frac{1}{d_2^2} : \dots : \frac{1}{d_n^2} = (h^2 + k^2 + l^2)_1 : (h^2 + k^2 + l^2)_2 : \dots : (h^2 + k^2 + l^2)_n.$$

Ряд отношений может принимать следующие значения:

- $1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 8 : 9 : 10 \dots$ для примитивной ячейки, что соответствует набору кристаллографических плоскостей с индексами, сумма квадратов которых образует последовательность чисел натурального ряда. Это семейства плоскостей $(100) : (110) : (111) : (200) : (210) : (211) : (220) \dots$.

- $2 : 4 : 6 : 8 : 10 : 12 \dots$ для объемноцентрированной ячейки, что соответствует следующему набору кристаллографических плоскостей: $(110) : (200) : (211) : (220) : (310) \dots$, сумма квадратов их h, k, l – четные числа.

- $3 : 4 : 8 : 11 : 12 : 16 \dots$ для гранецентрированной ячейки, что соответствует следующему набору кристаллографических плоскостей: $(111) : (200) : (220) : (311) : (222) \dots$, т. е. h, k, l – числа одинаковой четности.

При индицировании вещества учтите, что для примитивной элементарной ячейки интенсивность первой линии (100) меньше интенсивности второй линии (110) . В объемноцентрированной элементарной ячейке интенсивность первой линии (110) больше, чем второй (200) .

Для определения параметров элементарной ячейки используйте уравнение квадратичной формы для кристаллов кубической сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2},$$

где h, k, l – индексы Миллера; a – параметр элементарной ячейки.

Индексы Миллера – тройка небольших целых чисел, представляющих собой величины, обратные длинам отрезков, отсекаемых плоскостью данного семейства на координатных осях.

7. Рассчитайте плотность вещества и плотность соответствующей его структуре упаковки, размеры пустот в ней.

8. На изображении элементарной ячейки вещества заштрихуйте плоскости, которым соответствуют дифракционные максимумы. Подпишите их с использованием индексов Миллера. Запишите кристаллографические координаты узлов элементарной ячейки.

9. Сопоставьте результаты ваших измерений с литературными данными, охарактеризуйте кристаллохимические свойства вещества (тип структуры, тип ячейки, тип химической связи и т. д.).

Вопросы для письменного ответа и самоконтроля

1. Что лежит в основе дифракционных методов исследования?
2. Какие дифракционные методы используют для исследования структуры вещества? Чем они отличаются друг от друга? Каковы их возможности?
3. Какие задачи решаются в ходе рентгеноструктурного анализа?
4. Как возникают дифракционные отражения?
5. Чем определяются положение и интенсивность дифракционных пиков на рентгенограмме?
6. На чем основаны методы количественного фазового анализа?
7. Как с использованием метода рентгеноструктурного анализа определить координаты атома в структуре вещества?

РЕФЕРАТЫ

Темы рефератов

1. Геохимические и экологические особенности радиоактивных химических элементов.
2. Геохимические и экологические особенности *s*-элементов 1-й и 2-й групп периодической системы химических элементов.
3. Геохимические и экологические особенности благородных металлов.
4. Геохимические и экологические особенности *p*-элементов 3-й и 4-й групп периодической системы химических элементов.
5. Геохимические и экологические особенности *p*-элементов 5-й и 6-й групп периодической системы химических элементов.
6. Геохимические и экологические особенности *p*-элементов 7-й и 8-й групп периодической системы химических элементов.
7. Геохимические и экологические особенности *d*-элементов 3-й группы и лантаноидов.
8. Геохимические и экологические особенности *d*-элементов 4-й и 5-й групп периодической системы химических элементов.
9. Геохимические и экологические особенности *d*-элементов 6-й и 7-й групп периодической системы химических элементов.
10. Геохимические и экологические особенности *d*-элементов 2-й и 8-й групп периодической системы химических элементов (за исключением благородных металлов).

Вопросы, которые должны быть отражены в реферате

1. Характеристика элементов. Их распространенность в природе. Кларки элемента в различных системах. История открытия и использование соединений элементов. Формы существования элементов. Минералы и горные породы, их содержащие. Месторождения элементов. Способы добычи. Земные ресурсы. Экономические аспекты добычи и использования элементов. Соединения, используемые в народном хозяйстве. Области и особенности использования. Техногенные источники элементов.

2. Характеристика опасности элементов. Класс опасности. Пороговые концентрации элементов в сельхозрастениях и организме животных. Допустимые уровни воздействия на человека. Токсичность элементов и ее оценка. Опасные формы соединений.

3. Биологическая роль элементов. Их необходимость и токсичность. Роль в питании человека. Эффект воздействия на организм человека. Функциональное выражение токсичности. Факторы окружающей среды, влияющие на токсичность. Источники поступления элементов в организм человека. Гигиенические данные, характеризующие опасность воздействия химических элементов и их соединений на человека в условиях отдельных производств. Способы выведения элементов из организма человека. Профилактика вредного воздействия элементов.

4. Пути и особенности миграции химических элементов. Условия миграции. Геохимические циклы миграции элементов. Способность элементов накапливаться в различных геохимических барьерах.

Задание. Сформулируйте не менее 10 задач исследовательского характера по рассмотренным в реферате вопросам.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Происхождение и распространенность химических элементов

1.1. На основе анализа минерального состава метеоритов укажите особенности их состава по сравнению с минералами Земли. Обоснуйте предположение об условиях их формирования.

1.2. В чем особенность распространенности химических элементов во Вселенной, в Земле в целом и земной коре? Назовите пять наиболее распространенных и пять самых редких элементов. Чем можно объяснить их распространенность?

1.3. С использованием каких методов изучают химический состав Земли? С чем связаны проблемы установления точных величин распространенности химических элементов?

1.4. В каких единицах выражается распространенность химических элементов?

1.5. Интерпретируйте, с чем связан дефицит на Земле по сравнению с Солнцем следующих элементов: H, He, C, N, Ne, Ar, Kr, Xe, F, Cl. Почему в этом ряду нет кислорода?

1.6. Атомная распространенность алюминия в земной коре составляет $3,0 \cdot 10^5$ атомов на 10^6 атомов кремния. Зная эту величину, выразить распространенность алюминия в граммах на тонну земной коры. Приняв, что массовая доля кремния в земной коре составляет 60 %, вычислите массовую долю алюминия.

1.7. Используя значения распространенности в морской воде хлора и кремния, выраженные в граммах на тонну, переведите величину распространенности хлора в атомную распространенность на 10^6 атомов кремния.

1.8. Расположите в ряд в порядке увеличения значений величины распространенности, которые можно ожидать в массивных звездах от ядра к поверхности, следующие элементы: гелий, кремний, водород, железо, кислород.

1.9. На чем основана гипотеза о химическом составе и кларках мантии и ядра Земли?

1.10. Какие закономерности существуют между величинами распространенности химических элементов и строением их атомов?

1.11. Как изучают космическую распространенность химических элементов?

1.12. Используя уравнение состояния идеального газа и термодинамические данные, рассчитайте равновесное распределение основных ве-

ществ главных элементов между газовой и твердой фазами остывающего газа космического состава (при заданном общем давлении 10 Па). Постройте ряд последовательной конденсации веществ из протопланетного облака.

1.13. В настоящее время температура в центре Земли превышает 5000 К, что намного выше температуры в конце образования Земли в результате гравитационной аккумуляции. Объясните этот разогрев.

1.14. Приведите аргументы, опровергающие первоначальную теорию образования Земли «огненно-жидким» способом.

1.15. Объясните наличие «железного максимума» на кривой распространённости химических элементов. Почему термоядерное горение «останавливается» на элементах «железного максимума»?

1.16. Охарактеризуйте реакции, лежащие в основе нуклеосинтеза элементов при формировании вещества Солнечной системы.

1.17. Укажите возможные пути синтеза трансурановых элементов. Приведите примеры соответствующих им ядерных реакций.

1.18. Какие типы радиоактивных распадов возможны в природе?

1.19. Каким тепловым эффектом характеризуется радиоактивный распад?

1.20. Образование каких изотопов возможно в результате следующих ядерных реакций: $^{113}\text{Cd} (n, \gamma)$; $^{10}\text{B} (n, \alpha)$; $^{14}\text{N} (n, p)$; $^{238}\text{U} (n, \gamma)$; $^8\text{Be} (\alpha, \gamma)$?

1.21. Образование каких изотопов возможно в результате следующих ядерных реакций:

а) пяти α - и четырех β -распадов ^{226}Ra ;

б) трех α - и одного β -распада ^{235}U ;

в) пяти α -и двух β -распадов ^{237}Np ?

1.22. Сколько α -частиц образуется за 1 с при распаде ядер радия-226, содержащихся в 1,05 г нитрата радия, если 1 г радия в 1 с испускает $3,7 \cdot 10^{10}$ α -частиц?

1.23. Природная медь состоит из изотопов с массовыми числами 63 и 65. Относительное атомное содержание этих изотопов в смеси составляет 2,45 : 1,05. Рассчитайте атомную массу меди.

1.24. Определите возраст древних деревянных предметов, если удельная активность изотопа ^{14}C у них составляет 0,6 от удельной активности этого же изотопа в свежесрубленных деревьях. Период полураспада ^{14}C принять равным 5730 годам.

1.25. Измерения активности изотопа ^{14}C для куска древесины показали величину 0,003 распада в минуту на 1 г образца. Определите возраст

образца, принимая концентрацию ^{14}C в атмосфере во время роста дерева равной современной (16 распадов в минуту на 1 г образца).

1.26. Сколько ядер радия-226 распадается в 1 с в 1 г препарата? Сколько остается не распавшихся ядер?

1.27. Определить период полураспада урана-238, если период полураспада радия-226 равен 1622 годам?

1.28. Анализ биотита дал следующие результаты: массовая доля калия (общее содержание всех изотопов) составляет 7,34 %, а аргона-40 – $24,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3$ на 1 г образца (при температуре 25 °С и давлении 1 бар). Определить возраст образца, считая весь аргон радиогенным.

1.29. Минералы изверженной породы характеризуются изотопными соотношениями (см. таблицу).

Минералы	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Биотит	4,5	0,92
Мусковит	3,4	0,86
Микролин	2,1	0,79

Определить возраст породы и отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в момент ее кристаллизации.

1.30. Определить возраст минерала, используя данные его химического состава: $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} = 17,59$; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,705$.

Считать, что весь ^{87}Sr является радиогенным.

1.31. С какой погрешностью возможно определение возраста образца, имеющего состав: ^{87}Rb – 100 г/т, ^{87}Sr (первичный) – 100 г/т, ^{87}Sr (общий) – 105 г/т, если погрешность в определении первичного ^{87}Sr меньше 1 %.

1.32. Определить атомную массу серы, которая имеет следующий изотопный состав (масс. %): ^{32}S – 95 %, ^{33}S – 0,75 %, ^{34}S – 4,25 %.

1.33. В урановой руде отношение числа ядер ^{235}U к числу ядер ^{206}Pb равно 2,8. Оценить возраст руды, считая, что весь ^{206}Pb является конечным продуктом распада уранового ряда. Период полураспада ^{238}U принять равным $4,5 \cdot 10^9$ лет.

1.34. Радиоизотоп ^{32}P , период полураспада которого 14,3 сут, образуется со скоростью $2,7 \cdot 10^9$ ядер/с. Определить время, за которое после начала образования этого радиоизотопа его активность станет равной $1,0 \cdot 10^9$ Бк.

1.35. Определить постоянную распада и среднее время жизни радиоактивного ^{55}Co , если за 60 мин его активность уменьшается на 40 %.

2. Формы нахождения химических элементов. Состояния и генезис вещества Земли

2.1. На чем основаны геохимические классификации химических элементов?

2.2. Сопоставьте геохимическую классификацию химических элементов В. М. Гольдшмидта с электронным строением атомов элементов и их склонностью образовывать различные формы соединений.

2.3. Чем редкие рассеянные элементы отличаются от редких элементов? Приведите примеры тех и других.

2.4. Сопоставьте понятия «распределение» и «распространенность» химических элементов.

2.5. Охарактеризуйте стадии эволюции Солнечной системы.

2.6. В почвенном растворе алюминий может присутствовать в виде многоядерных комплексов, например $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_3]^{3+}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_6]^{3+}$, $[\text{Al}_4(\text{OH})_{10}]^{2+}$. В приведенных формулах не отмечены молекулы воды, играющие вместе с гидроксид-ионами роль лигандов. Учитывая характерное для алюминия координационное число, напишите полные формулы этих многоядерных комплексов.

2.7. Мочевина – одно из наиболее универсальных и концентрированных азотных удобрений. Приведите уравнение химической реакции, протекающей в почвенных растворах, в результате которой мочевины переходит в усвояемый растениями аммиак.

2.8. Охарактеризуйте процессы, в которых происходит образование минералов. Запишите соответствующие уравнения химических реакций.

2.9. Сравните минеральный состав ультраосновных и кислых пород.

2.10. Охарактеризуйте флюидный режим метаморфизма. Какова роль флюидной фазы метаморфизма?

2.11. В чем сходство и различие гидротермального метасоматоза и выветривания?

2.12. Назовите самородные металлы, которые имеют метаморфическое происхождение.

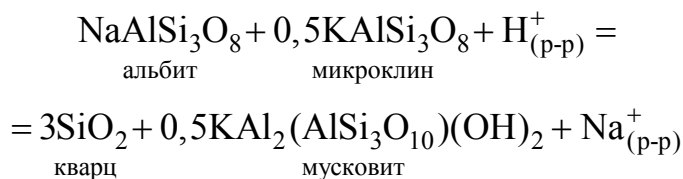
2.13. Каковы формы существования химических элементов в гидротермальных растворах?

2.14. Чем может быть вызвано повышение температуры метаморфизма? Каковы температурные условия этого процесса?

2.15. К какому типу геохимических процессов относятся химические реакции, выраженные следующими уравнениями:



2.16. Определить направление протекания реакции



при активности Na^+ , равной 0,1, $\text{pH} = 7$, температуре 25°C и давлении 1 бар.

2.17. Рассчитайте активности карбонат-иона, при которых может происходить образование кальцита по флюориту при 25°C и давлении 1 бар, если активность фторид-иона равна 0,001.

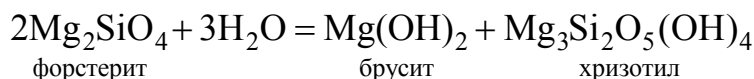
2.18. Рассчитайте значение pH раствора, при котором может происходить каолинизация калиевой слюды (мусковита) при температуре 25°C и давлении 1 бар, если активность K^+ равна 0,001.

2.19. Будет ли при 25°C и общем давлении 1 бар происходить образование магнезита и талька по фосфориту, если парциальное давление углекислого газа равно $1 \cdot 10^{-6}$ бар?

2.20. Рассчитайте значения активности ионов магния, при которых возможно осаждение брусита из водных растворов с $\text{pH} = 10$ при 25°C и общем давлении 1 бар.

2.21. Рассчитайте парциальное давление $\text{S}_{2(\text{г})}$, при котором может происходить образование халькопирита и троилита при 25°C и общем давлении 1 бар.

2.22. Определите направление реакции:



при 25°C и давлении 1 бар.

2.23. Будет ли происходить восстановление акантита до металлического серебра при парциальном давлении водорода 0,1 и 10^{-4} бар. Общее давление 1 бар, температура 25°C ?

2.24. Будет ли происходить образование парагонита по альбиту при 25°C и давлении 1 бар, если $\text{pH} = 5$ и активность ионов натрия равна 0,01?

2.25. При каких значениях активности ионов $\text{Fe}(\text{II})$ может происходить образование феррита по шеелиту при 25°C и давлении 1 бар, если активность ионов кальция равна $1 \cdot 10^{-5}$?

2.26. Может ли происходить доломитизация магнезита при 25°C и давлении 1 бар, если активности ионов магния и кальция равны соответственно $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-5}$?

2.27. Составьте уравнение температурной зависимости и рассчитайте значения энергии Гиббса образования стронцита при 25, 100, 200, 300, 400 и 500°C .

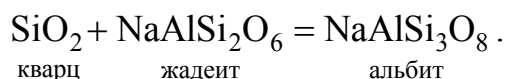
2.28. Рассчитайте значение $\Delta_f G(T)$ халькопирита при 25, 100, 400 °C и давлении 1 бар. Учтите, что сера в этом температурном интервале переходит из ромбической в моноклинную и из моноклинной в жидкую.

2.29. Рассчитайте $\Delta_f G(T)$ альбита при 25, 100, 300, 500 и 600 °C и давлении 1 бар. Примите к сведению, что натрий в данном температурном интервале переходит из кристаллического состояния в жидкое. Сопоставьте результаты расчета $\Delta_f G(T)$ с учетом и без учета фазового перехода натрия.

2.30. Рассчитайте p – T -условия равновесия реакции

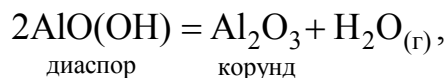


2.31. Рассчитайте в интервале температур 600–900 К p – T -условия равновесия реакции



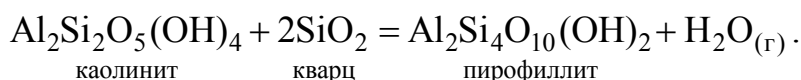
Постройте p – T -диаграмму полей устойчивости минералов. При решении считайте, что $\Delta_r C_p^\circ = 0$ и $\Delta_r V = \Delta_r V^\circ$ (298,15 К, 1 бар).

2.32. Будет ли устойчив диаспор при 400 °C и $p_{\text{общ}} = p(\text{H}_2\text{O}) = 5$ кбар? Рассмотрите реакцию, представленную уравнением



при условии, что $\Delta_r C_p^\circ \neq 0$.

2.33. Определите устойчивость каолинита при 200 °C и $p_{\text{общ}} = p(\text{H}_2\text{O}) = 1000$ бар, рассматривая реакцию, представленную уравнением



2.34. Оцените значение константы нестойкости $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ при $p_{\text{общ}} = 0,5$ кбар и температурах 100, 200, 300, 400 °C ($\text{Fe}(\text{OH})_2^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^-$), если известно, что при 298,15 К и давлении 1 бар $pK^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_2^+) = 21,6$, поляризуемость OH^- равна $2,04 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$.

2.35. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал, который устанавливается в результате реакции окисления сидерита до магнетита при pH = 8 (25 °C, 1 бар), если преобладающим в растворе является ион HCO_3^- , а суммарная концентрация угольной кислоты равна 0,01 моль/кг.

2.36. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал, который устанавливается в результате реакции окисления пирита до гематита при $\text{pH} = 6$ (25°C , 1 бар), если преобладающей частицей в растворе являются сульфат-ионы и суммарная активность серы равна 0,1.

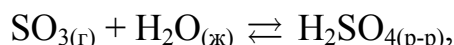
2.37. Рассчитайте положение границы между купритом и малахитом на диаграмме Eh-pH , если парциальное давление CO_2 равно $1 \cdot 10^{-3,5}$ бар (общее давление 1 бар, 25°C).

2.38. Построить линию, разделяющую поля устойчивости гипса и ангидрита на диаграмме активность – температура, используя экспериментальные данные зависимости значений константы равновесия K реакции гипс $\leftrightarrow$ ангидрит от температуры: при 25°C K равна 0,61, при 50°C – 0,85.

2.39. Используя значения энергии Гиббса, определите, какой из минералов – гипс или ангидрит – более устойчив при 25°C и давлении 1 бар.

2.40. Возможно ли замещение кальцита доломитом при прохождении через известняки раствора, в котором содержание Ca^{2+} в 10 раз превышает содержание Mg^{2+} ?

2.41. Вычислите константу равновесия реакции, представленной уравнением



если давление SO_3 равно 2 бар, его растворимость составляет 0,49 л/л, а весь растворенный газ образует серную кислоту.

2.42. Вычислите концентрацию Pb^{2+} , при которой возможно осаждение PbO_2 из грунтовых вод, имеющих $\text{pH} = 7$ и $\text{Eh} = 0,68 \text{ В}$, проходящих через свинцовые рудные отложения. Постройте график зависимости количества осажденного PbO_2 от pH раствора.

2.43. Какие окислительно-восстановительные условия сопутствуют образованию: а) метеоритов, б) отложений чилийской селитры, в) угля, г) осадочных марганцевых отложений, д) карнитита, е) пирита в сланцах?

2.44. Чем определяется способность химического элемента к минералообразованию? Как можно количественно выразить эту способность?

2.45. Назовите главные формы нахождения элементов в земной коре?

2.46. Охарактеризуйте генезис атмосферы Земли. Назовите источники происхождения газов земной атмосферы.

2.47. Каковы роль подземной атмосферы и ее состав?

2.48. Охарактеризуйте возможные процессы образования воды на Земле.

2.49. На чем основана геохимическая классификация природных газов и вод?

2.50. Чем поровые растворы отличаются от «свободной» подземной воды?

2.51. Приведите примеры окислительно-восстановительных процессов, протекающих в земной коре.

2.52. Охарактеризуйте процессы, лежащие в основе химического выветривания пород, и их продукты. Какие факторы их контролируют? Приведите примеры.

2.53. Рассмотрите возможные химические реакции в зоне окисления сульфидных месторождений меди и железа.

2.54. Обоснуйте, почему в присутствии медных минералов ускоряется разложение сфалерита, молибденита, пирита?

2.55. Скорость окисления и растворения сульфидов убывает в ряду: сфалерит → халькопирит → пирротин → халькопирит → пиррит → галенит → энаргит → аргентит. Обоснуйте эту закономерность.

2.56. Какие процессы лежат в основе образования глины? Приведите уравнения химических реакций.

2.57. В чем особенность процессов образования монтмориллонита, каолинита и боксита из полевых шпатов?

2.58. Как классифицируют осадки с учетом процессов их образования?

2.59. Какие факторы контролируют процессы осадкообразования в природе?

2.60. Что понимают под «диагенезом»? Приведите примеры важнейших диагенетических процессов.

2.61. Какова роль интерстициальной (реликтовой) воды в геохимических процессах?

2.62. Назовите возможные формы нахождения в осадочных породах следующих элементов-примесей: Mn, B, Ba, Cr, F и V.

2.63. Приведите уравнения реакции процесса выветривания анортита с образованием каолинита в присутствии углекислоты.

2.64. Приведите уравнение реакции диагенеза, возможной в интерстициальной воде над доломитом, образовавшимся из кальцита или арагонита, если содержание Mg^{2+} в воде высоко.

2.65. Значение коэффициента распределения стронция в арагоните, вычисленное по экспериментальным данным, при 25 °C лежит в пределах $(380 \div 1060) \cdot 10^{-6}$. Определите пределы содержания стронция в арагоните неорганического происхождения, если его содержание в морской воде $8,1 \cdot 10^{-6}$ г/т.

2.66. Как можно использовать значение коэффициента распределения стронция в арагоните и данные о его содержании в частицах арагонита в осадках для решения вопроса об их органическом или неорганическом происхождении?

2.67. Количество Sr^{2+} , входящего в решетку выпадающих в осадок кальцита и арагонита, характеризуется коэффициентом распределения. Для какого из минералов коэффициент распределения выше и почему?

2.68. Какой диагенетический стронциевый минерал образуется из интерстициальной воды осадков арагонита и кальцита?

2.69. Какие факторы определяют возможность образования сульфидов железа в процессе диагенеза осадков?

2.70. Назовите источники железа, из которого в процессе диагенеза образуется пирит и другие сульфиды железа.

2.71. Используя диаграмму устойчивости гипса и ангидрита, объясните, почему при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ при испарении морской воды ангидрит кристаллизуется после гипса.

2.72. Отложения эвапоритов могут быть описаны системой $\text{Mg-Na-K-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Из шести компонентов системы только пять можно считать независимыми. Мольные доли компонентов твердых фаз неизменны. Применив правило фаз, определите, сколько степеней свободы имеет каждая из нижеперечисленных комбинаций фаз при условии, что давление постоянно:

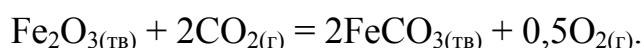
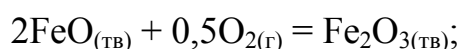
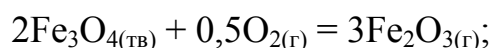
а) эпсомин, гексагидрит, рассол, галит, каинит, карналлит;

б) бишофит, рассол, галит, карналлит, кизерит;

в) рассол, каинит, кизерит, галит.

2.73. Постройте диаграмму устойчивости оксидов железа в воде.

2.74. Рассчитайте при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и общем давлении 1 бар равновесное парциальное давление кислорода для реакций:



2.75. Объясните, почему в процессе застывания магмы сначала будет кристаллизоваться оливин, затем пироксен и основные плагиоклазы, далее слюды и полевые шпаты, а последним кварц.

2.76. Боуэн предложил ряд последовательного образования минералов в магматическом процессе: оливин $\rightarrow$ пироксен $\rightarrow$ амфибол $\rightarrow$ биотит $\rightarrow$ кварц. Используя сведения о кристаллическом строении этих минералов, дайте кристаллохимическое обоснование этой последовательности.

2.77. Объясните почему в магматическом процессе:

а) хром концентрируется в ультраосновных породах;

б) хром образует минерал хромит (FeCr_2O_4), а не входит изоморфно в оливины и пироксены;

в) платина и ее аналоги концентрируются в ультраосновных и основных породах;

г) углерод в виде алмаза образуется в ультраосновных магмах;

д) Ti, V, Fe, Ni, Co, Cu концентрируются в процессе кристаллизации основной магмы?

2.78. Проанализируйте причины образования сульфидов в гидротермальных процессах.

2.79. Объясните факт концентрирования в гидротермальных процессах:

а) Nb, Ta, U, Th, TR, Sn, Al в форме оксидов;

б) Be, Zr, Th, Y в форме силикатов;

в) Ca, Mg, Mn, TR в форме карбонатов;

г) W, TR, B, P в форме кислородсодержащих солей.

3. Кристаллическая структура минералов

3.1. Самостоятельно рассмотрев характер заполнения внутреннего пространства кристаллов α -вольфрама, меди, магния, алмаза, графита, галита, сфалерита, флюорита, пирита, составьте таблицу из 8 колонок, в которых укажите:

- название и формулу вещества;
- тип упаковки атомов-шаров, ее плотность;
- характер заполнения междоузлий в упаковке;
- тип ячейки и базис решетки;
- координационные числа;
- межатомные расстояния;
- число формульных единиц в элементарной ячейке;
- характер химической связи.

3.2. Используя табличные значения атомных и ионных радиусов, укажите характер их изменения:

а) в ряду изоэлектронных катионов с ростом заряда ядра;

б) для атома элемента в разных степенях окисления;

в) для атомов элементов с увеличением атомного номера по группам и периодам периодической системы.

3.3. Используя электростатическое правило валентности Полинга, докажите, что в структурах силикатов в одной вершине не может соединиться больше двух кремнекислородных тетраэдров.

3.4. Используя значения ионных радиусов, определите координационное окружение атомов металлов в структурах брусита, галита, куприта, пиролюзита, рутила, сфалерита, пирита, касситерита. Свои предположения обоснуйте и сопоставьте с литературными данными.

3.5. К какому структурному классу силикатов принадлежат следующие минералы:

- а) $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (энстанит) и $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (жадеит);
- б) $\text{Mg}_7[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ (антофиллит) и $\text{Mg}_5\text{Al}_2[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}]$ (жедрит);
- в) $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ (тремолит) и $\text{NaCa}_2\text{Mg}_5[\text{AlSi}_7\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ (эденит);
- г) $\text{Mg}_7[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ и $\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Al}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ (экерманит).

3.6. Предложите механизм образования твердых растворов в следующих системах:

- а) $\text{NaCl} \leftarrow \text{CaCl}_2$; г) $\text{FeO} \leftarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$;
- б) $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \leftarrow \text{Al}_2\text{O}_3$; д) $\text{SiO}_2 \leftarrow \text{Al}_2\text{O}_3$;
- в) $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8) \leftarrow \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$; е) $\text{FeS} \leftarrow \text{Fe}^{3+}$.

3.7. Сравните возможности ионов щелочных металлов изоморфно замещать друг друга в минералах. Сопоставьте теоретические предположения с реальными структурами минералов.

3.8. Могут ли образовывать непрерывный ряд твердых растворов минералы форстерит ($\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$) и фаялит ($\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$)? Какого типа растворы в данном случае образуются? Ответ обоснуйте.

3.9. Возможен ли изоморфизм между галенитом (PbS) и галитом (NaCl)?

3.10. Являются ли изоморфными минералы, состав которых представлен формулами $(\text{Ce}, \text{La})[\text{PO}_4]$ и $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}, \text{Ca})[\text{PO}_4, \text{SiO}_4, \text{SO}_4]$? Ответ обоснуйте.

3.11. Предложите механизм изоморфного замещения, которым связаны минералы силикатов (см. задачу 3.5).

- а) $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$;
- б) $\text{Mg}_7[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ и $\text{Mg}_5\text{Al}_2[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}]$;
- в) $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ и $\text{NaCa}_2\text{Mg}_5[\text{AlSi}_7\text{O}_{22}](\text{OH})_2$;
- г) $\text{Mg}_7[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ и $\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Al}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$.

3.12. Возможно ли изоморфное замещение типа: $\text{Mg}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Li}^+ + \text{Al}^{3+}$? Приведите примеры минералов этого типа изоморфизма.

3.13. Какой тип химической связи можно ожидать в минерале, образованном: а) атомами металла с большим радиусом и атомами неметалла с малым радиусом; б) атомами металла с малым радиусом и атомами неметалла с большим радиусом? Ответ обоснуйте. Приведите примеры.

3.14. Радиус атома железа в эгирене ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$) отличается от его радиуса в гиперстене (FeSiO_3). Дайте этому объяснение.

3.15. Используя значения радиусов ионов, сделайте предположение о типе координационного окружения атомов: Na, K, Rb, Cs, Ca, В по кислороду. Приведите примеры соединений этих элементов и укажите характерный для них тип кристаллической решетки.

- 3.16.** Каковы химический состав и кристаллическое строение глины?
- 3.17.** Набухающие природные ионообменники типа монтмориллонита поглощают катионы из внешних растворов, «предпочитая» их в соответствии с рядом: $\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Объясните это исходя из свойств катионов ряда и свойств монтмориллонита.
- 3.18.** В чем причина ограниченности числа минералов в природе? Назовите факторы, ограничивающие число минеральных видов.
- 3.19.** Каковы причины, вызывающие превращение минералов друг в друга?
- 3.20.** Цезий менее распространенный элемент, чем рубидий. Однако в отличие от него образует собственные минералы. Наиболее известным является поллучий ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$). В то же время рубидий встречается в качестве изоморфных примесей в минералах, образованных калием. Объясните, почему так происходит?
- 3.21.** Теллур менее (примерно в 35 раз) распространен, чем селен. Однако число собственных минералов у теллура сравнимо или даже превышает число минералов селена. Объясните это.
- 3.22.** Перечислите, какие типы окраски минералов выделяют по происхождению. Укажите причины окраски минералов.
- 3.23.** Пирит имеет плотность $5,01 \text{ г/см}^3$, молярную массу $119,97 \text{ г/моль}$ и кубическую элементарную ячейку с $a = 5,42 \text{ \AA}$. Определите число формульных единиц, приходящихся на одну элементарную ячейку пирита. Изобразите элементарную ячейку пирита.
- 3.24.** Биотит имеет моноклинную элементарную ячейку с параметрами $a = 5,3 \text{ \AA}$, $b = 9,2 \text{ \AA}$, $c = 10,2 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ$. Плотность биотита $3,04 \text{ г/см}^3$. Определите полную молекулярную формулу биотита, используя данные химического анализа биотита (см. таблицу).
- | Компоненты | SiO_2 | Al_2O_3 | FeO | MgO | K_2O | H_2O |
|---------------------|----------------|-------------------------|--------------|--------------|----------------------|----------------------|
| Содержание, масс. % | 38,28 | 12,17 | 21,03 | 14,51 | 10,18 | 3,81 |
- 3.25.** Даны два соединения металла с неметаллом. В первом случае атом металла большой, а неметалла – значительно меньше. Во втором – наоборот. Определите, какой тип химической связи в этих соединениях следует ожидать. Ответ объясните.
- 3.26.** Сделайте предположение о возможных типах химической связи в следующих минералах: апатит, халькопирит, флюорит, реальгар, магнетит.
- 3.27.** Не проводя расчеты, предположите, где радиус железа больше: в эгирине ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$) или гиперстене (FeSiO_3). Ответ обоснуйте.

3.28. Определите эмпирическую формулу халькопирита, используя данные химического анализа (см. таблицу).

Компонент	Fe	Cu	S
Содержание, масс. %	30,47	34,40	35,87

3.29. Определите эмпирическую формулу анальцита, используя данные химического анализа (см. таблицу).

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O
Содержание, масс. %	55,12	22,99	13,53	8,27

3.30. Наблюдаемый ионный радиус алюминия в ортоклазе (KAlSi₃O₈) отличен от его радиуса в сподумене (LiAlSi₂O₆). Предложите этому объяснение.

3.31. Почему координационное число калия в силикатных минералах часто выше координационного числа натрия?

3.32. Укажите, в каком из перечисленных ниже случаев ионный радиус переходного элемента должен быть максимальным:

- заряд +2, КЧ = 4, низкоспиновое состояние;
- заряд +2, КЧ = 4, высокоспиновое состояние;
- заряд +2, КЧ = 6, низкоспиновое состояние;
- заряд +2, КЧ = 6, высокоспиновое состояние;
- заряд +3, КЧ = 4, низкоспиновое состояние;
- заряд +3, КЧ = 4, высокоспиновое состояние;
- заряд +3, КЧ = 6, низкоспиновое состояние;
- заряд +3, КЧ = 6, высокоспиновое состояние.

3.33. В структуре оливина подсчитать число формульных единиц, приходящихся на одну элементарную ячейку.

3.34. Какой тип координации характерен для структур минералов:

- жадеита – NaAlSi₂O₆;
- литцита – KAlSi₂O₆;
- нефелина – NaAlSiO₄;
- силлиманита – Al₂SiO₅;
- везувиана – Ca₁₀(Mg, Fe)₂Al₄Si₉O₃₄;
- кордиерита – (Mg, Fe)₂Al₄Si₅O₁₈.

3.35. Параметры элементарной ячейки моноклинного парагонита NaAl₃Si₃O₁₀(OH)₂: $a = 5,13 \text{ \AA}$, $b = 8,89 \text{ \AA}$, $c = 19,00 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ$. Плотность 2,9 г/см³. Сколько атомов алюминия приходится на одну элементарную ячейку этого минерала?

3.36. Используя данные химического анализа образца оливина (MgO – 6,23 масс. %; FeO – 62,86 масс. %; SiO₂ – 30,91 масс. %), вычислить:

- точную эмпирическую формулу образца;
- мольные доли в образце фаялита и форстерита;

в) мольный объем образца, если известны мольные объемы фаялита ($46,39 \text{ см}^3$) и форстерита ($43,67 \text{ см}^3$) и предполагается, что он представляет собой идеальный твердый раствор.

3.37. Обоснуйте, для какой из полиморфных модификаций калиевого шпата – ортоклаза или микроклина:

- а) объем элементарной ячейки больше;
- б) выше плотность;
- в) больше микротвердость.

3.38. Укажите для каждого из элементов, обнаруживаемых в силикатных минералах в качестве примесей (Rb, Sr, Ga, Ti, Li, Ba, Ge, PЗЭ, Pb, Ni, Mg, Fe), основной элемент минерала, изоморфно им замещенный.

3.39. В минералах группы шпинели ионы хрома(III) и железа(III) могут замещать друг друга в октаэдрических позициях. Используя правила Гольдшмидта, предположите, какой из ионов будет концентрироваться в данных генерациях при кристаллизации магмы.

3.40. Халькопирит имеет структуру типа сфалерита. Рассчитайте междоузельные расстояния в этой структуре и укажите координационные числа катионов и анионов. Примите параметр элементарной ячейки равным $10,8 \text{ \AA}$. Изобразите элементарную ячейку структуры халькопирита, указав позиции катионов и анионов. Приведите кристаллографические координаты позиций решетки, занятые катионами и анионами.

3.41. Рассмотрите строение глинистых минералов. Изобразите их структурные элементы и пространственное положение относительно друг друга.

3.42. Приведите примеры представлений различных групп глинистых минералов. В чем особенность их строения?

3.43. В чем причина ионообменной способности глин? Какие ионы могут участвовать в обмене?

3.44. Из всех глинистых минералов вермикулит имеет максимальную способность к ионному обмену. Рассмотрите возможные замещения катионов в вермикулите, которые будут приводить к дефициту положительного заряда и таким образом способствовать адсорбции и катионному обмену Na^+ - и K^+ -ионов.

3.45. Вермикулит содержит железо(III). Где в решетке вермикулита оно может размещаться?

3.46. Различие в размерах ионов Ca^{2+} и октаэдрических пустот вермикулита не позволяет им в них разместиться. В каких позициях могут расположиться Ca^{2+} -ионы в вермикулите?

3.47. Кристаллическая структура алмаза описывается кубической плотнейшей упаковкой, в которой половина тетраэдрических пустот занята атомами углерода. Приняв радиус атома углерода равным $0,77 \text{ \AA}$, оцените длину связи C–C и плотность алмаза. Изобразите кристаллическую решетку алмаза и укажите ее базис. Рассчитайте расстояние между семейством плоскостей (220) и укажите их на изображении кристаллической решетки.

3.48. Галогенид аммония имеет при комнатной температуре структуру хлорида цинка ($a = 4,059 \text{ \AA}$). Считая плотность галогенида равной $2,431 \text{ г/см}^3$, определить, какое это вещество. Предположив, что эффективный радиус иона аммония (сферическая форма) равен $1,50 \text{ \AA}$ и анион и катион контактируют друг с другом, рассчитать радиус аниона и координационное число катиона. Определить тип и плотность упаковки анионов. Рассчитать значение межплоскостных расстояний, соответствующих первым пяти линиям рентгенограммы.

4. Факторы и условия миграции химических элементов

4.1. Кларки натрия и калия в земной коре практически одинаковы. Почему в соленых водах калия намного меньше, чем натрия?

4.2. Как может меняться растворимость и подвижность алюминия в почвах в результате выпадения кислотных дождей, содержащих серную, азотную и соляную кислоты?

4.3. Какой из комплексных ионов железа $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{ЭДТА})]^{2-}$ более устойчив в водном растворе, находящемся в контакте с кислородом воздуха?

4.4. Используя данные таблицы, оценить степень насыщения морской воды относительно галита (NaCl) и ангидрита (CaSO_4). Какой из этих компонентов будет первым осаждаться при испарении морской воды?

Минерал	ПР	Произведение активностей
Галит	38	0,13
Гипс	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$

4.5. Определить равновесную концентрацию CO_3^{2-} -ионов в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, если в ней $\text{pH} = 6,0$, а общее содержание карбонатов – $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

4.6. Определите растворимость атмосферного углекислого газа в природных поверхностных водах Беларуси. Принять объемную долю CO_2 в воздухе равной $0,04 \%$, а коэффициент Генри – $0,033 \text{ моль/л} \cdot \text{бар}$.

Чему равно pH таких вод, если принять, что его значение полностью обусловлено растворением CO_2 ?

4.7. Морская вода, равновесная относительно атмосферы и кальция, обладает свойствами буферности. Объясните этот факт и определите пределы буферности морской воды.

4.8. Как определить интенсивность водной миграции элементов и почему о ней нельзя судить только по содержанию элементов в водах?

4.9. В чем сходство и различие интенсивности водной миграции элементов в коре выветривания и Мировом океане?

4.10. Охарактеризуйте окислительно-восстановительную и кислотно-щелочную зональность биокосных систем и связанные с ней геохимические барьеры.

4.11. Вычислить концентрацию ионов меди, необходимую для осаждения малахита из грунтовых вод, дренирующих известняк.

4.12. Будет ли происходить осаждение малахита из грунтовых вод в зоне окисления медных месторождений, содержащих $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л Cu^{2+} -ионов?

4.13. Оценить степень насыщенности воды в озере по отношению к кальциту, если химический анализ воды дал следующие результаты (концентрация ионов, мг/л): $\text{Ca}^{2+} - 15,2$; $\text{HCO}_3^- - 59$; $\text{Mg}^{2+} - 4,2$; $\text{SO}_4^{2-} - 4,9$; $\text{Na}^+ - 6,1$; $\text{Cl}^- - 15,8$; $\text{pH} = 7,2$. Плотность воды озера принять равной единице.

4.14. Определите значение активности и моляльную концентрацию ионов кальция в растворе с ионной силой 0,10 при $\text{pH} = 10$, если этот раствор контактирует с атмосферой и находится в равновесии с кальцитом.

4.15. Определите, какое количество кальция будет выщелочено на единицу объема дождевой воды, просачивающейся через породу. Чему будет равно на выходе значение pH такого раствора? Дождевую воду считать свободной от примесей, но находящейся в равновесии с атмосферным CO_2 .

4.16. Рассчитайте растворимость кальция в чистой воде при 100°C . Определите равновесное значение pH. $\text{PP}(\text{CaCO}_3) = 1 \cdot 10^{-9,33}$, $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-12,25}$. Для всех ионов принять $\alpha = 4,5 \text{ \AA}$.

4.17. Определите растворимость стронцианита (SrCO_3) в природной воде, находящейся в равновесии с атмосферой при 25°C . Парциальное давление CO_2 равно $1 \cdot 10^{-3,5}$ атм, $\text{pH} = 10$, ионная сила – 0,10.

4.18. Рассчитайте растворимость стронцианита в чистой воде при 50°C . Определить равновесное значение pH. Для всех ионов принять $\alpha = 4,5 \text{ \AA}$.

4.19. Рассчитать растворимость витерита (BaCO_3) в дистиллированной и дождевой воде, открытой по отношению к атмосфере, при 25°C . Определить равновесное значение pH. $\text{PP}(\text{BaCO}_3) = 1 \cdot 10^{-8,31}$.

4.20. Рассчитать растворимость магнезита (MgCO_3) в воде при 25°C и парциальном давлении CO_2 , равном $1 \cdot 10^{-3}$ атм. Определить равновесное значение pH. Для всех ионов $\alpha = 4,5 \text{ \AA}$.

4.21. Рассчитать растворимость кальцита в воде при 25°C и парциальном давлении CO_2 , равном $1 \cdot 10^{-3,5}$ атм.

4.22. Рассчитать растворимость стронцианита при 25°C и 100°C . Парциальное давление CO_2 равно $1 \cdot 10^{-4}$ атм. $\text{PP}(\text{SrCO}_3)$ равно $1 \cdot 10^{-9,28}$ при 25°C и $1 \cdot 10^{-9,66}$ при 100°C .

4.23. Рассмотреть равновесия в системе известняк – вода – атмосфера.

4.24. Определить концентрацию ионов $[\text{CaHCO}_3]^+$ в воде, находящейся в равновесии с карбонатом кальция, если константа нестойкости этого комплекса равна $1 \cdot 10^{-1,26}$.

4.25. Можно ли утверждать, что морская вода насыщена по отношению к ангидриту и кальциту?

4.26. Пробу морской воды запаяли в ампулу. Рассчитать внутреннее давление CO_2 в пробе. Принять, что морская вода равновесна по отношению к кальциту при $\text{pH} = 7,5$.

4.27. Для состояния равновесия между минералом $(\text{Ca}_{0,10}\text{Sr}_{0,90})\text{CO}_3$ и природной водой, находящейся в равновесии с атмосферой при 25°C , рассчитать:

а) величины ионных произведений $[\text{Ca}^{2+}_{(p-p)}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}_{(p-p)}]$ и $[\text{Sr}^{2+}_{(p-p)}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}_{(p-p)}]$;

б) значение pH;

в) равновесные значения $[\text{Ca}^{2+}_{(p-p)}]$ и $[\text{Sr}^{2+}_{(p-p)}]$.

4.28. Вычислите растворимость флюорита в дистиллированной и речной воде при 25°C , предполагая, что фтор не образует комплексных соединений. Выразите величину растворимости в моль/л, г/л и г/г.

4.29. Вычислите концентрацию фторид-ионов, достаточную для осаждения флюорита из речной воды, проходящей через область активного вулканизма.

4.30. Объясните, когда значение pH будет выше: а) в реках зимой или летом; б) в озерах днем или ночью. Приведите расчеты.

4.31. Оцените степень насыщения вод ряда рек по отношению к кальциту и доломиту. Данные химического анализа приведены в таблице. Температуру воды принять равной 25°C , а плотность – 1 г/см^3 .

Химический состав речных вод
(по О. А. Алекину с дополнениями по данным на 1975 г.)

Название реки	Содержание ионов, мг/л						
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Все ионы
Северная Двина (д. Звоз)	41,4	9,4	13,4	122,0	47,1	14,0	247,0
Печора (с. Усть-Цильма)	4,6	2,1	3,2	24,4	2,6	3,0	40,0
Нева (д. Новосаратовка)	9,6	2,2	2,8	26,2	8,1	6,0	54,9
Волхов (г. Новгород)	27,4	5,8	20,8	80,4	13,3	38,4	186,0
Днепр (г. Киев)	40,1	9,1	16,5	160,5	20,6	12,4	259,2
Десна (г. Чернигов)	64,0	7,7	8,7	321,8	14,1	3,9	330,0
Дон (г. Аксай)	82,0	18,0	52,2	260,0	112,0	44,0	568,0
Кубань (с. Тиховское)	37,0	3,0	12,0	108,0	18,0	17,0	195,0
Волга (г. Чебоксары)	50,5	13,1	39,0	137,2	66,6	20,5	328,1
Урал (г. Оренбург)	64,1	26,8	87,5	195,4	127,2	107,8	609,6
Терек (ст-ца Каргалинская)	75,8	17,8	56,8	181,8	140,7	54,0	532,0
Амударья (п. Туямуянь)	55,7	15,0	60,8	109,2	114,2	80,8	441,6
Иртыш (г. Омск)	21,0	5,0	4,8	72,6	13,3	6,2	122,9
Енисей (г. Красноярск)	18,4	2,7	6,0	66,2	8,8	3,8	106,0

4.32. Сравните растворимость ангидрита в чистой и морской воде.

4.33. Вычислите отношения $[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-]$ и $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_3^{2-}]$ в природной воде с $\text{pH} = 8,3$.

4.34. Оцените концентрацию H_2CO_3 , ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} в растворе, содержащем 0,001 моль/л CO_2 при $\text{pH} = 7,0$.

4.35. В водном растворе гипса при стандартных условиях (25 °С) активности Ca^{2+} - и SO_4^{2-} -ионов соответственно равны $1 \cdot 10^{-3,5}$ и $1 \cdot 10^{-1,5}$. Во сколько раз можно увеличить концентрацию ангидрита в этом растворе?

4.36. Постройте диаграмму Бьерума для карбонатной системы при условии, что суммарная концентрация карбонатных веществ равна $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

4.37. Какие по составу природные воды отвечают следующему условию электронейтральности: $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$. В каких диапазонах значений pH оно справедливо? Как следует изменить это уравнение при pH больше и меньше 7?

4.38. Используя данные таблицы среднего состава вод рек мира (см. табл. 12.2), оцените степень насыщения вод рек по отношению к кальциту. Плотность воды принять равной 1 г/см³. Расчет провести для температуры 25 °С.

4.39. Карбонат кальция в природе встречается в виде двух кристаллических модификаций: кальцита и арагонита. Кристаллическая структура кальцита относится к тригональной, а арагонита – к ромбической сингонии. Кальцит распространен в виде осадков, образующихся в холодной воде, арагонит образуется в тропических морях. Какой из этих минералов более устойчив и имеет большую растворимость? Ответ обоснуйте расчетами.

4.40. Для большей части поверхностных вод парциальное давление CO_2 над ними колеблется от $1 \cdot 10^{-7,0}$ до $1 \cdot 10^{-8,5}$ Па. Вычислите интервал рН таких вод, находящихся дополнительно в равновесии с кальцитом.

4.41. Определите, как изменится степень насыщения воды кальцитом, если воду, находящуюся в равновесии с кальцитом при $p(\text{CO}_2) = 5$ кПа, смешать в равных отношениях с водой, находящейся в равновесии с кальцитом при $p(\text{CO}_2) = 0,5$ кПа.

4.42. Кристаллическая структура доломита ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) подобна структуре кальцита, но атомы кальция и магния занимают разные позиции. Магнезиальные кальциты, образующиеся в настоящее время в районах морского мелководья, обычно содержат от 11 до 19 мол. % магния. Приведите уравнение состояния равновесия, установившегося в воде над доломитом. С учетом значения константы этого равновесия (10^{-17}) и константы растворения кальцита определите константу равновесия доломит – кальцит и значение отношения активностей ионов магния и кальция, при которых кальцит преобразуется в доломит.

4.43. Представьте в виде графиков зависимости изменения рН и растворимости кальцита в дистиллированной воде, равновесной с кальцитом, с изменением $p(\text{CO}_2)$ над раствором.

4.44. Представьте в виде графиков, как влияет присутствие гидрокарбоната натрия на изменение зависимости растворимости кальцита от давления $p(\text{CO}_2)$ над раствором.

4.45. Дождевая вода при 25°C просачивается через почву, в которой парциальное давление углекислого газа составляет $1 \cdot 10^{-2}$ атм. Какова растворимость кальцита в такой воде? Рассмотрите ситуации, когда: а) система закрыта для CO_2 ; б) система открыта для CO_2 (давление CO_2 постоянное). Определите конечное значение парциального давления CO_2 и рН в закрытой системе.

4.46. Определите, какая форма алюминия и при каких значениях рН преобладает в растворе, насыщенном относительно гиббсита. Рассчитайте ее концентрацию и степень образования. Постройте диаграмму растворимости гиббсита в координатах активность растворенных форм гиббсита – рН.

4.47. Как изменится растворимость кальцита, если он находится в равновесии с водой, содержащей 0,5 моль/л галита?

4.48. Произойдет ли осаждение гринокита (CdS) на сероводородном барьере при слиянии вод, содержащих $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ионов кадмия(II), и вод, насыщенных сероводородом, при концентрации хлорид-ионов 0,5 моль/л?

4.49. Постройте диаграмму зависимости растворимости брусита ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) от pH.

4.50. Постройте диаграммы зависимости растворимости кварца и аморфного кремнезема от pH. Рассчитайте растворимость кремнезема в воде при $\text{pH} = 9$. Константы процесса растворения кварца и аморфного кремнезема соответственно равны $1 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-3}$, константы диссоциации ортокремниевой кислоты: $K_1 = 1 \cdot 10^{-9,9}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-11,7}$.

4.51. Сравните растворимости кварца и аморфного кремнезема в воде.

4.52. Оцените степень насыщенности раствора относительно кварца и аморфного кремнезема, в котором при $\text{pH} = 10$ по данным химического анализа содержится $200 \text{ млн}^{-1} \text{ SiO}_2$.

4.53. Активность магния в морской воде равна $1 \cdot 10^{-1,87}$. При каком значении pH будут находиться в равновесии морская вода, аморфный кремнезем и тальк ($\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$)?

4.54. Определите суммарную концентрацию растворенного алюминия при равновесии каолинита с водой, содержащей $20 \text{ млн}^{-1} \text{ SiO}_2$, при $\text{pH} = 7,5$.

4.55. Определите суммарную концентрацию растворенного алюминия при равновесии альбита с водой, содержащей по $20 \text{ млн}^{-1} \text{ SiO}_2$ и Na^+ , при $\text{pH} = 7,5$.

4.56. Какой из минералов: гипс или ангидрит более устойчив в водном растворе при 25°C ?

4.57. Вычислите кажущееся произведение растворимости гипса в воде при 25°C .

4.58. Постройте график температурной зависимости растворимости гипса в воде.

4.59. Для минеральной воды, содержащей (мг/дм^3):

$\text{K}^+ + \text{Na}^+ - 900-1400$; $\text{SO}_4^{2-} - 400-650$;

$\text{Ca}^{2+} - 35-70$; $\text{Cl}^- - 1300-1700$;

$\text{Mg}^{2+} - 15-30$; $\text{HCO}_3^- - 150-350$

и 0,3–0,6 об. %, CO_2 , определите (до откупоривания бутылки и после установления равновесия раствора с атмосферой в открытой бутылке):

а) рН; б) степень насыщенности воды, относительно кальцита; в) сохраняется ли в этом растворе условие электронейтральности.

4.60. Определите рН и концентрацию ионов кальция в 0,01 моляльном растворе гидрокарбоната натрия, находящегося в равновесии с кальцитом.

4.61. Определите рН в луже дождевой воды, находящейся в равновесии с доломитом.

4.62. При каком значении рН в насыщенном растворе сероводорода активность гидросульфид-иона будет равна активности сероводорода?

4.63. Определите толщину слоя (в миллиметрах) известняка (плотность $2,7 \text{ г/см}^3$), растворившегося за 100 лет под воздействием дождя. Дождевую воду считать чистой, равновесной с атмосферой. При этом учтите среднегодовую температуру и уровень выпадения осадков зон с умеренным климатом. Сравните полученный результат с результатами расчетов в случае выпадения кислых ($\text{pH} = 4,5$) дождей.

4.64. Каолинит – это последний минерал, который образуется перед окончательным растворением твердых компонентов породы под воздействием агентов выветривания. Однако при определенных условиях таким минералом может быть гиббсит. Какие это условия? Как концентрация кремниевой кислоты в растворе влияет на устойчивость каолинита и гиббсита? Какие реакции контролируют содержание кремниевой кислоты в растворе над каолинитом?

4.65. К какому классу, группе и типу (по О. А. Алекину) следует отнести морскую и речную воды?

4.66. К какому типу и группе относится вода, состав которой выражен формулой $M_{0,3} \frac{\text{HCO}_3^- 90 \text{Cl}^- 18}{\text{Ca}^{2+} 53 \text{Na}^+ 26 \text{Mg}^{2+} 17} \text{pH} 7,8 \text{ Rn} 185 - 1295 \text{ Бк/л}$? Определите в ней концентрацию компонентов (моль/л).

4.67. Как зависит окислительно-восстановительный потенциал пар $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и Fe^{3+}/Fe от рН среды?

4.68. Используя справочные данные, постройте диаграмму Eh–рН для различных природных обстановок водных систем. На диаграмме укажите нижний и верхний пределы устойчивости воды.

4.69. Геохимия серы в гидротермальном процессе представляет исключительный интерес, поскольку этот элемент входит в состав многих рудных минералов. Экспериментальное изучение равновесий между соединениями серы, в которых она находится в разных формах, при повышенных температурах связано с большими трудностями.

Поэтому большинство геохимических выводов для таких систем сделано на основе термодинамических расчетов. Используя эти данные, изобразите в виде Eh–pH-диаграммы поля устойчивости различных форм существования серы.

4.70. Когда в природных водах образуется сульфидный минерал железа, первой выпадающей в осадок фазой обычно является неустойчивый троилит (FeS), который быстро окисляется до пирита (FeS₂). Именно пирит является сульфидом железа, встречающимся как в современных осадках, так и в древних осадочных породах. Объясните это с использованием диаграммы Eh–pH.

4.71. Постройте диаграмму Eh–pH для системы вода – соединения железа с участием карбонатных форм при условии, что парциальное давление углекислого газа составляет 1 атм, $1 \cdot 10^{-3}$ атм. Приведите все возможные типы химических реакций, имеющих место в этой системе.

4.72. Вычислить значения окислительно-восстановительных потенциалов восстановления углекислого газа до метана, угарного газа, углерода.

4.73. Образование метана в природных водах при стандартных условиях осуществляется только с помощью микроорганизмов и обычно не достигает равновесного состояния. Представьте давление метана как функцию pH и Eh, когда он находился в равновесии с углекислым газом (парциальное давление 1 атм).

4.74. Постройте Eh–pH-диаграмму для системы железо – кислород – сера – вода.

4.75. Вычислите отношение $[Mn^{2+}]/[Mn^{3+}]$ в водном потоке с Eh = 0,92 В и pH = 5,5.

4.76. Постройте диаграмму Eh–pH окисления ионов Fe²⁺ в гематит (Fe₂O₃). Концентрацию Fe²⁺ принять равной $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

4.77. Определить концентрацию Fe²⁺ в растворе при метастабильном равновесии гематита с водой, проходящей через гипергенное отложение гематита (pH раствора 6, Eh = 0,47 В).

4.78. Вода, дренирующая области угольных рудников с включениями пирита, содержит серную кислоту, частицы гидроксида железа и ионы Fe²⁺ и Fe³⁺. Приведите уравнения химических реакций, характеризующие приводящие к этому процессы.

4.79. Перечислите экстенсивные и интенсивные параметры миграции химических элементов.

4.80. Назовите факторы, определяющие геохимию элементов в земной коре.

4.81. Сульфат натрия – наиболее распространенный компонент в атмосферных осадках, поверхностных и подземных водах верхней зоны свободного водообмена. В то же время минералы, содержащие эту соль, встречаются в земной коре редко. Объясните это явление.

4.82. Приведите примеры геохимических барьеров. Какие величины характеризуют геохимические барьеры?

4.83. Какие элементы относятся к ведущим в процессе миграции?

4.84. Какие величины используют для характеристики процесса миграции химических элементов?

4.85. Рассчитайте коэффициент водной миграции Si, Ca, Zn, Mo и Cu в трещинных водах гранитоидов с минерализацией 0,5 г/л с учетом данных химического анализа, приведенных в таблице.

Элемент	Массовая доля в гранитоиде, %	Содержание в воде, г/л
Si	32,0	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Ca	1,6	$7 \cdot 10^{-2}$
Zn	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Mo	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Cu	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$

4.86. Приведите примеры механогенеза. Какие факторы определяют этот процесс и какие величины его характеризуют?

4.87. Что такое механическая денудация? От чего зависит величина механической денудации и как она измеряется?

4.88. Каково геохимическое значение золотых процессов?

4.89. Каков геохимический эффект механической дифференциации?

4.90. Какие выделяют окислительно-восстановительные обстановки миграции? Чем они обусловлены? Приведите примеры мест на Земле, где наиболее развиты окислительные и восстановительные обстановки.

4.91. Рассчитайте коэффициент водной миграции Cl, I, Mg, Ca, Na, K, Fe в подземных водах зоны гипергенеза, используя данные химического анализа (см. таблицу).

Элемент	Содержание элемента в земной коре, масс. %	Содержание в воде, г/л
Cl	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$
I	$1,40 \cdot 10^{-5}$	$1,61 \cdot 10^{-5}$
Mg	2,30	$1,86 \cdot 10^{-2}$
Ca	4,10	$4,3 \cdot 10^{-2}$
Na	2,30	$4,55 \cdot 10^{-2}$
K	2,50	$4,59 \cdot 10^{-3}$
Fe	4,65	$5,47 \cdot 10^{-4}$

4.92. Охарактеризуйте генезис атмосферы Земли. Каковы источники происхождения газов земной атмосферы?

4.93. Какие факторы обуславливают обстановку водной миграции?

4.94. Как количественно можно охарактеризовать водную миграцию химических элементов?

4.95. Охарактеризуйте типы по окислительно-восстановительным и щелочно-кислотным условиям.

4.96. К какому семейству можно отнести воду, содержащую 0,5 г/л солей?

4.97. Какие ионы преобладают в водах зоны гипергенеза?

4.98. Рассмотрите возможные реакции ионного обмена сульфатно-кальциевых подземных вод, мигрирующих среди глинистых пород морского происхождения.

4.99. В чем сходство и различие интенсивности водной миграции химических элементов в коре выветривания и Мировом океане?

4.100. Охарактеризуйте окислительно-восстановительную и кислотно-щелочную зональность биокосных систем и связанные с ней геохимические барьеры.

4.101. Обоснуйте возможные формы миграции железа, марганца, меди в болотах с рН воды от 4,5 до 5,5.

4.102. Определите форму существования железа в зоне окисления сульфидных месторождений с $E_h = 0,5$ В, в почве степей при $pH = 7-8$.

4.103. Определите в речной воде с $E_h = 0,52$ В форму существования меди и отношение $[Cu^{2+}]/[Cu^+]$.

4.104. Какие были условия при образовании осадков в болоте: аэробные или анаэробные, если в растворе над осадком $E_h = 0,36$ В, $pH = 7$?

4.105. Охарактеризуйте окислительно-восстановительную зональность в элювиальных почвах.

4.106. Приведите примеры круговорота химических элементов.

4.107. Поверхностный слой морской воды имеет $pH = 8,2$. Используя термодинамические данные, определите значения E_h для следующих окислительно-восстановительных пар в этом слое воды при $25^\circ C$:

а) O_2/H_2O при $p(O_2) = 0,21$ атм;

б) NO_3^-/N_2 при $[NO_3^-] = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/кг;

в) CO_2/CH_4 при $p(CH_4) = 1,5 \cdot 10^{-6}$ атм.

4.108. Покажите, какие процессы возможны в руде, содержащей халькопирит ($CuFeS_2$) и пентландит ($Fe_5Ni_4S_8$), при ее контакте с нормальным раствором сильвина в присутствии воздуха, если стандартные окислительно-восстановительные потенциалы халькопирита и пентландита соответственно равны +0,42 В и +0,22 В.

4.109. Используя данные химического анализа состава морской воды, рассмотрите возможность образования в ней доломита из кальцита.

4.110. Вычислите растворимость галита в морской воде.

4.111. Объясните происхождение рассолов Красного моря.

4.112. Используя величины, характеризующие растворимость гидроксидов тория, железа, алюминия, меди, марганца и магния, определите значение рН осаждения гидроксидов этих элементов из вод.

4.113. Определите значения рН, при которых возможно существование в водах растворимых солей железа(III), алюминия(III), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II).

ОТВЕТЫ

1.6. 80,9 г/т; 8,09 %.

1.22. $2,5 \cdot 10^{10}$ частиц.

1.24. $4,2 \cdot 10^3$ лет.

1.25. 52·000 лет.

1.28. $7,96 \cdot 10^6$ лет.

1.29. $3,78 \cdot 10^9$ лет.

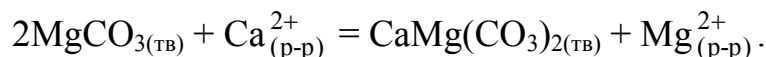
1.30. $2,82 \cdot 10^9$ лет.

1.33. $1,38 \cdot 10^9$ лет.

1.34. $1,76 \cdot 10^6$ лет.

2.18. pH = 6,26.

2.26. *Указание.* Рассмотрите равновесие:

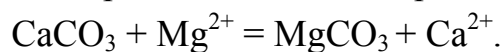


2.35. –0,433 В.

2.36. –0,076 В.

2.37. Eh = 0,213 – 0,059pH.

2.40. *Указание.* Рассмотрите изменение энергии Гиббса в реакции



2.53. *Указание.* Рассмотрите химические реакции следующих серий превращений минералов:

а) пирит (FeS_2) → мелантерит ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) → кокимбит ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) → ярозит ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) → лимонит ($\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$);

б) халькопирит (CuFeS_2) → борнит (Cu_5FeS_4) → ковелин (CuS) → халькозин (Cu_2S) → сульфиды меди ($\text{CuS} + \text{Cu}_2\text{S}$) → хальконтит ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) → либетенит ($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$) → малахит ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) → хризоколл ($\text{CuSiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) → фольбортит ($\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) → сен-жерьерит ($\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

2.75. *Указание.* Сопоставьте изменение состава минерала и концентрацию веществ в магматическом расплаве по мере остывания магмы.

2.76. *Указание.* Используйте аналогию процессов полимеризации.

3.9. Изоморфизм невозможен, хотя галит и галенит имеют одинаковый тип упаковки (кубическая плотнейшая), близкие параметры элементарной ячейки (соответственно 0,564 и 0,594 нм) и ионные радиусы, однако в галите связь ионная, а в галените – ковалентная.

3.24. $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{12}](\text{OH})_2$.

4.4. Величины произведения активностей меньше ПР, следовательно, морская вода не насыщена этими компонентами, причем галитом в большей мере, чем ангидритом. При испарении морской воды в первую очередь осаждается гипс, затем галит.

$$4.6. [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{c(\text{CO}_3) K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ K_{\text{HCO}_3^-}^\circ}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ + K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ K_{\text{HCO}_3^-}^\circ}.$$

$$4.11. 1 \cdot 10^{-7,85} \text{ моль/л.}$$

4.12. $\text{CO}_3^{2-} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, pH = 8. Осадок выпадает. Указание. Оценку проводить с учетом уравнения



$$\Delta_r G^\circ = -192,36 \text{ кДж}, K^\circ = 1 \cdot 10^{33,7}.$$

$$4.14. a(\text{Ca}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-6,6}, [\text{Ca}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6,2} \text{ моль/кг/}$$

4.15. $[\text{Ca}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3,85}$ моль/л, pH = 9,9. Растворимость кальцита увеличилась по сравнению с чистой водой всего на 10 %, что является причиной низкой реакционной способности дождевой воды. Однако если бы дождевая вода просачивалась через почву, в которой в результате жизнедеятельности живых организмов и растений высокая кислотность, т. е. более низкие значения pH, то она стала бы более реакционноспособной. Это следует принимать во внимание при расчетах процессов в почвах.

$$4.16. S(\text{CaCO}_3) = 1,51 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг, pH} = 8,42.$$

$$4.17. S(\text{SrCO}_3) = 1 \cdot 10^{-7,1} \text{ моль/кг.}$$

$$4.18. S(\text{SrCO}_3) = 6,95 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг.}$$

$$4.19. S(\text{BaCO}_3) = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг, pH} = 8,1.$$

$$4.20. S(\text{MgCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л, pH} = 6,1.$$

$$4.24. 1 \cdot 10^{-4,74} \text{ моль/л.}$$

$$4.26. 1 \cdot 10^{-2,6} \text{ атм.}$$

$$4.27. \text{а) } 1 \cdot 10^{-9,35} \text{ и } 1 \cdot 10^{-9,20}; \text{ б) } 8,1; \text{ в) } 1 \cdot 10^{-3,75} \text{ и } 1 \cdot 10^{-3,90} \text{ моль/л.}$$

$$4.35. \text{В } 1,56 \text{ раза.}$$

$$4.39. \text{Кальцит.}$$

$$4.40. 7,3-8,4.$$

$$4.41. \text{Раствор не насыщен.}$$

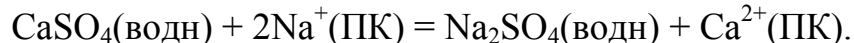
$$4.42. K = 0,6; \text{ при } [\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] > 10.$$

4.44. Избыток гидрокарбоната в растворе уменьшает растворимость кальцита (эффект общего иона). В щелочных рассолах, где концентрация ионов натрия высока, концентрация ионов кальция исчезающе мала.

4.45. Растворимость кальцита в закрытой системе $3,35 \cdot 10^{-4}$ моль/л, в открытой – $1,55 \cdot 10^{-3}$ моль/л, остаточное давление $\text{CO}_2 = 1 \cdot 10^{-4,0}$ атм, pH = 8,64.

$$4.67. \text{Указание. Рассмотрите влияние гидролиза.}$$

$$4.98. \text{Указание. Учесть катионный обмен:}$$



ПРИЛОЖЕНИЯ

Физические постоянные

Скорость света в вакууме	$c = 2,997925 \cdot 10^8$ м/с
Постоянная Авогадро	$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	$F = 96484,56$ Кл/моль
Постоянная Планка	$h = 6,6260755 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Постоянная Больцмана	$k = 1,380658 \cdot 10^{-23}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8,314$ Дж/(моль·К)
Элементарный электрический заряд (заряд электрона)	$e = 1,60217733 \cdot 10^{-19}$ Кл
Электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума)	$\epsilon_0 = 8,854188 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
Радиус первой боровской орбиты	$a_0 = 5,2917706 \cdot 10^{-11}$ м
Постоянная атомной массы	$m_u = 1,6605402 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса электрона	$m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31}$ кг
Масса протона	$m_p = 1,67239 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса нейтрона	$m_n = 1,67470 \cdot 10^{-27}$ кг

Переводные единицы

1 а. е. м. = 931,44 МэВ = $1,49 \cdot 10^{-10}$ Дж
1 эВ = $1,602177 \cdot 10^{-19}$ Дж
1 эВ/моль = 96,48 кДж/моль
1 бар = $1 \cdot 10^5$ Н/м ² = 10^5 Па
1 атм = 1,013 бар = $1,01 \cdot 10^5$ Па = 760 мм рт. ст.
1 мм рт. ст. = 133 Па = $1,33 \cdot 10^{-3}$ бар
1 Å = 10^{-10} м = 10^{-8} см = 10^{-4} мкм = 10^{-1} нм
1 кал = 4,18 Дж = $1,16 \cdot 10^{-3}$ Вт·ч = $1,58 \cdot 10^{-6}$ м. с.·ч

Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

1																18																				
IA																VIIA																				
1	1,00794															2	4,0026																			
2		1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2		
3		2	0,5	1	2	4	6	9	12	15	19	22	26	30	34	39	43	47	51	55	59	63	67	70	74	76	79	82	84	86	88	89	91	92		
4		11																	18																	
1	H	2																	He																	
2		10																	VIIA																	
3	Li	4	6,941	9,0122															5	10,811	6	12,011	7	14,0067	8	15,9994	9	18,9984	10	20,1797						
2	Be		9,0122																Ne																	
3		11	22,9898	24,305															13	26,9815	14	28,086	15	30,9738	16	32,066	17	35,453	18	39,948						
3	Na		22,9898																Ar																	
4		19	39,0983	40,078															31	69,723	32	72,61	33	74,922	34	78,96	35	79,904	36	83,80						
4	K		39,0983																Kr																	
5		37	85,468	87,62	39	88,906	40	91,224	41	92,906	42	95,94	43	98	44	101,07	45	102,905	46	106,42	47	107,868	48	112,411	49	114,82	50	118,71	51	121,76	52	127,60	53	126,904	54	131,29
5	Sr		87,62																Xe																	
6		55	132,905	137,33	71	174,967	72	178,49	73	180,948	74	183,84	75	186,207	76	190,23	77	192,22	78	195,078	79	196,967	80	200,59	81	204,383	82	207,2	83	208,980	84	209	85	210	86	222
6	Ba		132,905																At																	
7		87	223	226	103	262	104	261	105	262	106	266	107	264	108	269	109	268	110	271	111	272	112	285	113	284	114	289	115	288	116	292	118	293		
7	Fr		223																Uuo																	
8		88	226	226	103	262	104	261	105	262	106	266	107	264	108	269	109	268	110	271	111	272	112	285	113	284	114	289	115	288	116	292	118	293		
9		89	227	231,036	91	231,036	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
10		90	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
11		91	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
12		92	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
13		93	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
14		94	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
15		95	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
16		96	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
17		97	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
18		98	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
19		99	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
20		100	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
21		101	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
22		102	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
23		103	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
24		104	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
25		105	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
26		106	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
27		107	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
28		108	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
29		109	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
30		110	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
31		111	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
32		112	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
33		113	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
34		114	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
35		115	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
36		116	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
37		117	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
38		118	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
39		119	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
40		120	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
41		121	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	261	105	262		
42		122	232,038	232,038	91	232,038	92	238,028	93	237	94	244	95	243	96	247	97	247	98	251	99	252	100	257	101	258	102	259	103	260	104	2				

Термодинамические свойства веществ для состояния при давлении 1 атм и температуре 298,15 К

Вещество	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	S° , Дж/(моль·К)	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	$C_p^\circ = a + b \cdot 10^{-3} T - c \cdot 10^5 / T^2$, Дж/(моль·К)			V° , см ³ /моль	Температур- ный интервал, К
				a	b	c		
Ag	0	42,55	0	22,06	7,86	-0,93	10,272	1235,08
Ag ₂ S, акантит	32,35	142,84	40,01	42,38	110,46	–	34,19	452
Al	0	28,35	0	20,67	12,38	–	9,999	932
Al ₂ O ₃ , корунд	1675,7	50,92	1582,2	97,06	39,02	26,36	25,575	500
Al(OH) ₃ , гиббсит	1293,13	68,44	1154,89	56,02	168,87	12,80	31,956	500
AlO(OH), диаспор	999,80	35,34	921,30	46,94	64,18	11,30	17,76	600
AlO(OH), бёмит	990,40	48,43	915,90	56,23	82,93	13,60	19,535	600
Al ₂ [SiO ₄]O, андалузит	2590,27	93,77	2442,80	172,47	26,12	50,99	51,56	1600
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , каолинит	4119,78	204,97	3799,60	304,47	122,17	90,04	99,52	1000
Ba	0	62,5	0	42,89	3,66	14,12	4,386	1100
BaCO ₃ , виверит	1210,85	112,13	1132,19	89,96	46,27	16,36	45,81	1079
BaSO ₄ , барит	1459,0	132,1	1347,86	112,42	51,55	22,84	52,10	1423
Be	0	9,50	0	18,74	9,29	4,50	4,880	1550
Bi	0	56,90	0	18,79	22,59	–	21,309	544,5
C	0	5,74	0	16,86	4,77	8,54	5,298	1800
C	1,895	2,38	2,900				3,417	
CO(r)*	110,53	197,67	137,17	28,41	-4,10	0,46		2500
CO ₂ (r)	393,51	213,79	394,37	44,22	8,79	8,62		2500
Ca	0	41,6	0	16,31	22,21	-2,67	26,19	716
CaF ₂ , флюорит	1229,26	68,87	1176,92	59,83	30,46	1,97	24,542	1424
CaSO ₄ , ангидрит	1434,11	106,69	1321,63	72,18	97,34	1,37	45,94	1400

* В скобках указано агрегатное состояние вещества.

Вещество	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	S° , Дж/(моль·К)	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	$C_p^\circ = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T - c \cdot 10^5 / T^2$, Дж/(моль·К)			V° , см ³ /моль	Температурный интервал, К
				a	b	c		
CaSO ₄ ·2H ₂ O, гипс	2022,63	194,14	1797,13	91,38	317,98	—	74,69	400
CaWO ₄ , шеелит	1645,15	126,40	1538,37	110,79	45,81	—	47,05	1073
CaCO ₃ , кальцит	1207,37	91,71	1128,85	99,55	27,14	21,48	36,934	1603
CaCO ₃ , арагонит	1207,43	87,99	1127,80	81,53	45,67	11,40	35,15	1000
CaMg(CO ₃) ₂ , доломит	2329,86	155,18	2167,07	187,07	74,39	45,81	64,34	1000
Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃ , гроссуляр	6636,34	255,5	6274,58	435,21	71,182	114,30	125,30	1000
CaSiO ₃ , волластонит	1634,77	81,03	1549,17	111,46	15,06	27,28	39,93	1400
CaMgSi ₂ O ₆ , диопсид	3203,26	143,09	3029,06	221,21	32,80	65,86	66,09	1600
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ , анортит	4227,83	199,29	4002,07	264,89	61,90	64,60	100,79	1700
CaTiO ₃ , перовскит	1660,63	93,64	1575,24	127,49	5,69	27,99	33,626	1530
Cl ₂ (г)	0	223,08	0	37,03	0,67	2,84	24789	1800
Co	0	30,04	0	19,83	16,74	—	6,67	700
Cu	0	33,15	0	22,63	6,28	—	7,113	1357
Cu ₂ O, куприт	168,61	93,14	146,03	59,12	24,22	3,34	23,437	1516,7
CuO, тенорит	157,32	42,63	129,56	48,05	8,09	7,26	12,22	1400
Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂ , малахит	1053,95	240,75	912,39				54,86	
Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ , азурит	1632,18	420,32	1440,8				91,01	
CuS, ковеллин	48,575	67,15	49,16	43,05	20,17	1,38	20,42	780
Cu ₂ S, халькозин	80,115	116,15	85,43	21,92	148,28	-9,58	27,475	376
CuFeS ₂ , халькопирит	185,99	130,33	187,66	87,0	53,55	5,61	42,83	830
F ₂ (г)	0	202,795	0	35,60	1,44	4,20	24789	3000
HF(г)	273,30	173,665	275,37	27,40	30,10	0,73		4000
Fe	0	27,475	0	-0,92	50,80	-9,56	7,092	1043
Fe ₂ O ₃ , гематит	823,00	87,40	740,93	98,20	80,62	16,43	30,274	960
Fe ₃ O ₄ , магнетит	1113,0	146,20	1009,68	79,76	225,40	-3,40	44,524	850

FeO(OH), гётит	558,98	67,36	490,23	80,19	28,51	12,63	20,82	500
FeS, троилит	101,30	60,31	101,53	-33,77	246,87	-9,52	18,2	411
FeS ₂ , пирит	171,0	52,93	159,48	72,39	8,85	11,43	23,94	1500
FeCO ₃ , сидерит	736,98	105,0	666,64	48,66	112,13	-	29,378	885
Fe ₂ SiO ₄ , фаялит	1479,36	148,32	1379,26	152,76	39,16	28,03	46,39	1490
H ₂ (Г)	0	130,68	0	27,28	3,26	-0,50	24789	3000
H ₂ O(Г)	241,814	188,834	228,570	30,54	10,29	-		2750
H ₂ O(ж)	285,83	69,95	237,15	42,02	6,95	-1,10	18,069	373,15
Hg	0	75,90	0	26,25	0,84	-1,31	14,822	629,81
HgS, киноварь	58,16	82,42	50,55	45,60	15,27	-	28,416	853
K	0	64,68	0	4,38	84,25	-	45,36	336,35
KCl, сильвин	436,47	82,59	408,55	41,38	21,76	3,22	37,524	1043
KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ , мусковит	5982,69	287,70	5601,05	408,19	110,37	106,44	140,71	1000
KAlSi ₃ O ₈ , микроклин	3975,01	214,20	3749,65	320,57	18,04	125,29	108,72	1400
Mg	0	32,26	0	20,79	12,72	-0,17	13,996	922
MgCO ₃ , магнезит	1113, 28	65,09	1029,48	73,33	63,99	14,49	28,018	1263
Mg(OH) ₂ , брусит	925,307	63,18	834,27	100,6	18,31	25,26	24,63	1000
Mg ₂ SiO ₄ , форстерит	2174,69	95,19	2055,65	149,83	27,36	35,36	43,79	1800
Mg ₃ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ , тальк	5899,51	261,42	5519,84	416,48	90,29	107,11	136,25	1000
Mg(AlO ₂) ₂ , шпинель	2299,32	80,63	2174,38	153,97	26,78	40,90	39,71	1800
Mn	0	32,01	0	23,85	14,14	1,55	7,354	1000
MnO ₂ , пиролюзит	520,03	53,05	465,14	69,45	10,21	16,23	16,61	800
Mn ₂ O ₃ , курнакит	958,97	110,46	881,07	103,47	35,07	13,51	31,37	1350
Mn ₃ O ₄ , гаусманит	1387,83	153,97	1282,77	144,93	45,27	9,20	46,95	1445
MnCO ₃ , родохрозит	889,27	100,0	816,08	123,39	-2,94	41,78	31,073	700
MnSiO ₃ , родонит	1319,35	102,5	1243,01	110,54	16,23	25,77	35,158	1500
Mo	0	28,57	0	18,31	9,92	-2,48	9,387	2890
MoS ₂ , молибденит	306,27	62,57	297,29	46,86	56,48	-	32,02	1200

Вещество	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	S° , Дж/(моль·К)	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	$C_p^\circ = a + b \cdot 10^{-3} T - c \cdot 10^5 / T^2$, Дж/(моль·К)			V° , см ³ /моль	Температурный интервал, К
				a	b	c		
Na	0	51,30	0	16,82	37,82	—	23,812	371,01
NaCl, галит	411,26	72,12	384,21	45,15	17,97	—	27,015	1073
NaAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ , парагонит	5938,85	277,82	5558,26	407,65	102,51	110,62	132,53	1000
NaAlSi ₃ O ₈ , альбит	3935612	20764	3711673	258615	58616	62680	100607	1400
O ₂ (г)	0	205,15	0	29,96	4,18	1,67	24789	3000
Pb	0	64,80	0	23,56	9,75	—	18,267	600,6
PbO, глет красный	219,41	66,32	189,28	36,15	32,47	—	23,91	762
PbO ₂ , плантнерит	274,47	71,80	215,39	53,14	32,63	—	25,01	1000
PbS, галенит	99,84	91,2	98,15	44,60	16,40	—	31,49	900
PbSO ₄ , англезит	919,94	148,49	813,01	46,83	127,75	-17,24	47,95	1100
PbCO ₃ , церуссит	699,60	131,0	625,88	51,84	119,66	—	40,6	800
S(г)	0	32,054	0	14,98	26,11	—	15,511	368,54
S	—	—	—	25,94	—	—	—	717,8
S ₂ (г)	-128,36	228,07	-79,08	36,48	0,67	3,76	—	3000
SO ₂ (г)	296,81	248,22	300,09	46,19	7,86	7,70	—	2000
Sb	0	45,52	0	23,05	7,28	—	18,178	903,65
Sb ₃ S ₂ , антимонит	157,74	182,0	156,19	101,25	55,23	—	73,41	821
Si	0	18,81	0	23,70	3,30	4,35	12,056	1690
SiO ₂ , α	910,70	41,46	856,29	44,60	37,75	10,02	22,688	848
SiO ₂ , β	—	—	—	58,93	10,03	—	—	1800
Sn	0	51,18	0	20,79	19,60	-0,32	16,289	505,12
SnO ₂ , касситерит	580,78	52,30	519,90	72,16	11,73	20,50	21,55	1500
Sr	0	55,7	0	19,80	16,20	-1,92	33,921	828
SrCO ₃ , стронцианит	1218,68	97,07	1137,55	98,41	26,44	21,25	39,01	1197

Ti	0	30,72	0	21,97	10,54	–	10,631	1155
U	0	50,208	0	16,19	30,63	–2,05	12,497	941
W	0	32,63	0	44,77	–5,52	19,41	9,545	3000
Zn	0	41,63	0	22,38	10,04	–	9,162	692,7
ZnS, сфалерит	206,90	58,66	202,42	49,25	5,27	4,85	23,81	1300
ZnS, вюрцит	194,57	58,84	190,14	49,45	4,85	4,35	23,846	1250
Zr	0	38,87	0	27,82	4,64	3,61	14,016	1136
ZrSiO ₄ , циркон	2033,40	84,03	1918,92	131,71	16,40	33,81	39,26	1800

**Энергии Гиббса образования ионов и ассоциатов в водных растворах
при 298 К и давлении насыщенного пара воды**

Ион, ассоциат	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	Ион, ассоциат	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	Ион, ассоциат	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	Ион, ассоциат	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль
H ⁺	0	OH [–]	157,28	Na ⁺	261,90	K ⁺	282,49
Ca ²⁺	552,80	Mg ²⁺	457,33	Cl [–]	131,26	SO ₄ ^{2–}	744,37
HCO ₃ [–]	586,86	F [–]	281,70	Mn ²⁺	228,06	H ₄ SiO ₄ ⁰	1307,76
NH ₄ ⁺	79,40	Cu ⁺	49,98	Cu ²⁺	65,55	Pb ²⁺	23,96
Zn ²⁺	147,26	Fe ²⁺	90,04	Fe ³⁺	15,73	Al ³⁺	490,07
NaOH ⁰	418,04	KOH ⁰	437,10	CaOH ⁺	716,61	MgOH ⁰	627,23
FeOH ⁺	273,00	Fe(OH) ₂ ⁰	446,84	Fe(OH) ₃ [–]	612,79	FeOH ²⁺	240,42
Fe(OH) ₂ ⁺	453,58	Fe(OH) ₃ ⁰	654,24	Fe(OH) ₄ [–]	841,20	Al(OH) ₂ ⁺	698,49
Al(OH) ₂ ⁺	904,67	Al(OH) ₃ ⁰	1106,77	Al(OH) ₄ [–]	1304,83	H ₂ CO ₃ ⁰	623,12
CO ₃ ^{2–}	527,91	CaCO ₃ ⁰	1099,09	MgCO ₃ ⁰	1002,25	CaSO ₄ ⁰	1310,35
MgSO ₄ ⁰	1214,54	H ₂ S ⁰	27,70	H ₃ SiO ₄ [–]	1251,68	HSO ₄ [–]	755,50

Температурная зависимость констант Генри (K^*) для газов

Реакция	Температура, °C										
	0	25	50	100	150	200	250	300	350		
$\text{CH}_{4(\text{r})} = \text{CH}_{4(\text{p-p})}$	2,61	2,86	3,03	3,20	3,20	3,10	2,90	2,60	2,30		
$\text{CO}_{(\text{r})} = \text{CO}_{(\text{p-p})}$	2,83	3,02	3,14	3,25	3,20	3,00	2,80	2,50	2,20		
$\text{CO}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{p-p})}$	1,12	1,45	1,69	1,99	2,10	2,09	1,99	1,83	1,62		
$\text{H}_{2(\text{r})} = \text{H}_{2(\text{p-p})}$	3,01	3,15	3,23	3,26	3,15	2,95	2,70	2,40	2,06		
$\text{O}_{2(\text{r})} = \text{O}_{2(\text{p-p})}$	2,82	2,96	3,05	3,09	3,02	2,87	2,66	2,41	2,12		
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} = \text{H}_2\text{S}_{(\text{p-p})}$	0,75	1,00	1,20	1,43	1,54	1,57	1,52	1,44	1,31		
$\text{SO}_{2(\text{r})} = \text{SO}_{2(\text{p-p})}$	-0,53	-0,09	0,25	0,74	1,00	1,20	1,30	1,30	1,20		
$\text{N}_{2(\text{r})} = \text{N}_{2(\text{p-p})}$	3,15	3,26	3,23	3,33	3,23	3,05	2,80	2,50	2,20		

* Приведены значения pK .

**Произведение растворимости некоторых минералов
в чистой воде при 25 °С**

Минерал (формула)	ПР	Минерал (формула)	ПР
Ангидрит (CaSO_4)	$10^{-4,5}$	Стронцианит (SrCO_3)	$10^{-9,49}$
Арагонит (CaCO_3)	$10^{-8,22}$	Витерит (BaCO_3)	$10^{-8,31}$
Галенит (PbS)	$10^{-27,5}$	Магнезит (MgCO_3)	$10^{-5,10}$ $10^{-7,75}$
Галит (NaCl)	$10^{1,58}$	Малахит ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)	$10^{-33,8}$
Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	$10^{-4,6}$	Сидерит (FeCO_3)	$10^{-10,5}$
Гидратированный оксид железа(III) аморфный	$10^{-38,7}$	Сфалерит (ZnS)	$10^{-23,8}$
Доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	$10^{-16,7}$	Флюорит (CaF_2)	$10^{-10,5}$
Кальцит (CaCO_3)	$10^{-8,35}$		

Общая константа диссоциации* (K) некоторых ионных пар и комплексов

Соединение	K	Соединение	K	Соединение	K
NaOH	5	CuCl^+	0,8	FeNO_3^{2+}	0,1
AgNO_3	2	AgSO_4^-	0,6	AlF^{2+}	$8 \cdot 10^{-7}$
KNO_3	1,7	NH_4SO_4^-	0,08	FeOH^{2+}	$8 \cdot 10^{12}$
AgF	1,5	NaCO_3^-	0,054	CaCO_3	$6 \cdot 10^{-4}$
AgOH	$5 \cdot 10^{-3}$	CaOH^-	0,04	FeSO_4^+	$1 \cdot 10^{-3}$
AgBr	$6 \cdot 10^{-5}$	HSO_4^-	$1,2 \cdot 10^{-2}$	CaSO_4	$10^{-2,31}$
HCN	$5 \cdot 10^{-11}$	HCO_3^-	$5 \cdot 10^{-11}$	MgSO_4	$10^{-2,36}$

* Значения констант установлены экспериментально [13].

**Некоторые ионные (Шеннон, Пруитт, 1976), ковалентные (κ)
и металлические радиусы (м) [37]**

Ион	Координаци- онное число	Радиус, нм	Ион	Координаци- онное число	Радиус, нм
H	1	0,037κ	Mn	12	139м
H^+	1	-24	Mn^{2+}	6	0,081вс*
H^+	2	-4	Mn^{3+}	6	0,079вс
Li	12	0,134м	Mn^{4+}	6	0,067
Li^+	6	0,090	Fe	12	0,125м
Be	12	0,125м	Fe^{2+}	4	0,077вс
Be^{2+}	4	0,041	Fe^{2+}	6	0,092вс
B	4	0,090κ	Fe^{3+}	4	0,063вс

* Высокоспиновое состояние.

Ион	Координационное число	Радиус, нм	Ион	Координационное число	Радиус, нм
B^{3+}	4	0,025	Fe^{3+}	6	0,079 _{вс}
C	4	0,077 _к	Co	12	0,126 _м
N	1	0,075 _к	Ni	12	0,121 _м
O	1	0,073 _к	Ni^{2+}	6	0,083
O^{2-}	4	0,124	Cu	12	0,128 _м
O^{2-}	6	0,126	Cu^{2+}	6	0,087
O^{2-}	8	0,128	Zn	12	0,120 _м
F	1	0,071 _к	Zn^{2+}	4	0,074
F^{-}	4	0,117	Zn^{2+}	6	0,088
F^{-}	6	0,119	Ga^{3+}	4	0,061
Na	12	0,154 _м	Ga^{3+}	6	0,076
Na^{+}	6	0,116	Ge^{2+}	6	0,087
Na^{+}	8	0,132	As^{5+}	6	0,0060
Mg	12	0,145 _м	Se	2	0,117 _к
Mg^{2+}	6	0,086	Se^{2-}	6	0,184
Al	12	0,130 _м	Se^{6+}	6	0,056
Al^{3+}	4	0,053	Br	2	0,114 _к
Al^{3+}	6	0,068	Br^{-}	6	0,182
Si	4	0,118 _к	Br^{7+}	6	0,053
Si^{4+}	4	0,040	Rb^{+}	6	0,166
Si^{4+}	6	0,054	Sr^{2+}	6	0,132
P	3	0,110 _к	Zr^{4+}	7	0,092
P^{3-}	6	0,200	Zr^{4+}	8	0,098
P^{5+}	4	0,031	Mo^{6+}	6	0,073
P^{5+}	6	0,052	Pd^{2+}	6	0,100
S	4	0,102 _к	Ag^{+}	4	0,102
S^{2-}	6	0,170	In^{3+}	6	0,094
S^{6+}	4	0,026	Sn^{4+}	6	0,083
S^{6+}	6	0,043	Sb^{5+}	6	0,074
Cl	4	0,099 _к	Te^{2-}	6	0,207
Cl^{-}	6	0,0167	Te^{6+}	6	0,070
K	12	2,35 _м	I	2	0,133 _к
K^{+}	8	0,165	I^{-}	6	0,206
K^{+}	6	0,152	I^{7+}	6	0,67
Ca	12	0,114 _м	Cs^{+}	8	0,188
Ca^{2+}	6	0,114	Ba^{2+}	6	0,149
Ca^{2+}	8	0,126	W^{6+}	6	0,074
Ti^{2+}	6	0,100	Pt^{4+}	6	0,078
Ti^{3+}	6	0,081	Au^{3+}	6	0,099
Ti^{4+}	6	0,075	Hg^{2+}	6	0,116
Cr^{2+}	6	0,087 _{вс}	Pb^{2+}	6	0,133
Cr^{3+}	6	0,076	Bi^{3+}	6	0,177
Cr^{6+}	6	0,058	U^{6+}	6	0,087

Термодинамические радиусы полиатомных ионов [37]

Ион	Радиус, нм	Ион	Радиус, нм	Ион	Радиус, нм
OH^-	0,119	NO_3^-	0,165	WO_4^{2-}	2,57
O^{2-}	0,144	NO_2^-	0,178	PO_4^{3-}	2,38
O_2^{2-}	0,159	CrO_4^{2-}	2,40	SiO_4^{4-}	2,40
HS^-	0,193	MoO_4^-	2,54	CO_3^{2-}	0,164
CN^-	0,177	CH_3COO^-	0,148	HCO_3^-	0,142
N_3^-	0,181	ClO_3^-	0,157	SO_4^{2-}	0,230
NH_4^+	0,151	ClO_4^-	0,226	HSO_4^-	2,06

Значения $\bar{a}$ для некоторых индивидуальных ионов в водных растворах

Ионы	$\bar{a}$, Å
Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+	2,5
K^+ , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^-	3,0
OH^- , F^- , HS^- , BrO_3^- , IO_3^- , MnO_4^-	3,5
Na^+ , HCO_3^- , H_2PO_4^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-}	4,0–4,5
Pb^{2+} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , MoO_4^{2-}	4,5
Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , S^{2-} , WO_4^{2-}	5,0
Li^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	6,0
Mg^{2+} , Be^{2+}	8,0
H^+ , Al^{3+} , Cr^{3+}	9,0
Th^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Sn^{4+}	11,0

Константы равновесия карбонатов при разных температурах [13]

Температура, °C	$\text{pK}(\text{H}_2\text{CO}_3)$	$\text{pK}(\text{HCO}_3^-)$	$\text{pK}(\text{CO}_3^{2-})$	$\text{pK}(\text{CO}_2)$
0	6,58	10,62	8,02	1,12
5	6,52	10,56	8,09	
10	6,47	10,49	8,15	
15	6,42	10,43	8,22	
20	6,38	10,38	8,28	
25	6,35	10,33	8,34	1,47
30	6,33	10,29	8,40	
40	6,30	10,22	8,52	1,64
50	6,29	10,17	8,63	
80	6,32	10,12	8,98	

ЛИТЕРАТУРА

1. *Перельман А. И.* Геохимия. М.: Высш. шк., 1989.
2. *Браунлоу А. Х.* Геохимия. М.: Недра, 1984.
3. *Хендерсон П.* Неорганическая геохимия. М.: Мир, 1985.
4. *Щербина В. В.* Основы геохимии. М.: Недра, 1972.
5. *Войткевич Г. В., Бессонов С. Л.* Химическая эволюция Земли. М.: Недра, 1986.
6. *Мейсон Б.* Основы геохимии. М.: Недра, 1971.
7. *Добровольский В. В.* Основы биогеохимии. М.: Высш. шк., 1998.
8. *Алексеев В. А.* Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000.
9. *Чертко Н. К.* Геохимическая экология. Мн.: БГУ, 2002.
10. *Булах А. Г.* Общая минералогия. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 1999.
11. *Добровольский В. В.* Геология. М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2001.
12. *Ясовеев М. Г.* Основы гидрогеологии. Мн.: БГУ, 2002.
13. *Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968.
14. *Годовиков А. А.* Химические основы систематики минералов. М.: Недра, 1979.
15. *Титаева Н. А.* Ядерная геохимия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992.
16. *Урусов В. С.* Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987.
17. *Каратаева Т. П.* Основы кристаллохимии. Мн.: БГУ, 2001.
18. *Вест А.* Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2 ч. М.: Мир, 1988.
19. *Борисов М. В., Шваров Ю. В.* Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992.
20. *Тарасова Н. П., Кузнецов В. А., Сметанников Ю. В. и др.* Задачи и вопросы по химии окружающей среды. М.: Мир, 2002.
21. *Драйвер Дж.* Геохимия природных вод. М.: Мир, 1985.
22. *Андруз Дж.* Введение в химию окружающей среды. М.: Мир, 1999.
23. *Бримблкомб П.* Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988.
24. *Исидоров В. А.* Экологическая химия. СПб.: Химия, 2001.
25. *Орлов Д. С.* Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992.
26. *Эмсли Дж.* Элементы. М.: Мир, 1993.

27. Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея. М.: Недра, 1985.
28. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1977.
29. Справочник по физическим свойствам минералов и горных пород при высоких термодинамических параметрах. М.: Недра, 1978.
30. *Шаскольская М. П.* Кристаллография. М.: Высш. шк., 1976.
31. *Порай-Кошиц М. А.* Основы структурного анализа химических соединений. М.: Высш. шк., 1989.
32. *Войткевич Г. В.* Геохимия и космохимия изотопов. М.: Энергоиздат, 1983.
33. *Мычко Д. И.* Химические элементы с порядковыми номерами более 100 // *Хімія: проблеми викладання*. 1996. № 4. С. 4–24.
34. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия: В 3 т. М.: Мир, 1987.
35. *Вуд Б., Фрейзер Д.* Основы термодинамики для геологов. М.: Мир, 1981.
36. *Станкеев Е. А.* Генетическая минералогия: Учеб. пособие для вузов. М.: Недра, 1986.
37. *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987.
38. Природная среда Беларуси / Под ред. В. Ф. Логинова. Мн.: НООО «БІП–С», 2002.
39. *Ильин В. Б.* Элементный химический состав растений. Новосибирск: Наука, 1985.
40. *Петряев Е. П., Соколик Г. А., Иванова Т. Г. и др.* Последствия чернобыльской катастрофы для Беларуси // *Хімія: проблеми викладання*. 1996. № 3. С. 29–51.
41. *Махнач А. А., Хомич П. З., Матвеева А. В.* Бедна ли Беларусь минеральным сырьем // *Хімія: проблеми викладання*. 1996. № 5. С. 30–39.
42. *Лукашев К. И., Лукашев О. В.* Техногенез и геохимические изменения в окружающей среде. Мн.: Навука і тэхніка, 1986.
43. *Фортескью Дж.* Геохимия окружающей среды. М.: Прогресс, 1985.
44. *Мычко Д. И.* Химия и проблемы устойчивого развития // *Хімія: проблеми викладання*. 1995. № 1. С. 10–21.
45. *Бингам Ф. Т.* Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. М.: Мир, 1993.
46. *Иванов В. В.* Экологическая геохимия элементов. Справочник: В 6 кн. М.: Недра, 1994.
47. *Немец Ф.* Ключ к определению минералов и пород. М.: Недра, 1982.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН УЧЕБНЫХ ЗАНЯТИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ.....	9

Раздел I. ПРОИСХОЖДЕНИЕ И РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 1. Закономерности распространности химических элементов во Вселенной и оболочках Земли.....	13
1.1. Предметно-проблемное поле.....	13
1.2. Основные понятия	13
1.3. Основные формы нахождения вещества во Вселенной и методы его изучения.....	19
1.4. Закономерности космической распространенности химических элементов и их изотопов	20
Глава 2. Происхождение химических элементов	23
2.1. Предметно-проблемное поле.....	23
2.2. Основные понятия	23
2.3. Основания концепций образования Вселенной.....	23
2.4. Возникновение Вселенной, Солнечной системы и Земли.....	25
2.5. Теория нуклеосинтеза	26
2.6. Этапы эволюции Солнечной системы.....	28
2.7. Формирование вещества Земли.....	29
Глава 3. Геохронология.....	30
3.1. Предметно-проблемное поле.....	30
3.2. Основания методов геохронологии	31
3.3. Методы геохронологии	32
3.4. Примеры расчетов возраста природных объектов	33

Раздел II. СОСТОЯНИЯ И ГЕНЕЗИС ВЕЩЕСТВА ЗЕМЛИ

Глава 4. Формы нахождения химических элементов	36
4.1. Предметно-проблемное поле.....	36
4.2. Основные понятия	36
4.3. Геохимические классификации химических элементов.....	37
Глава 5. Свойства минералов	41
5.1. Предметно-проблемное поле.....	41
5.2. Основные понятия	41
5.3. Подходы к изучению и описанию горных пород и минералов.....	42
5.4. Диагностические свойства минералов.....	43
Глава 6. Кристаллическая структура минералов.....	49
6.1. Предметно-проблемное поле	49
6.2. Основные понятия.....	49

6.3. Описание кристаллических структур по симметрии	51
6.4. Описание кристаллических структур с использованием принципа плотнейшей упаковки	56
6.5. Характеристики атома в структуре кристалла	60
6.6. Межатомные взаимодействия и структура кристаллов	67
6.7. Классификация минералов	70
6.8. Классификация горных пород	76
6.9. Состав и формулы минералов	76
6.10. Примеры решения задач по определению структуры, состава и формул минералов	77
Глава 7. Кристаллическая структура силикатов	81
7.1. Предметно-проблемное поле	81
7.2. Общие особенности состава и структуры силикатов	82
Глава 8. Факторы минералообразования	87
8.1. Предметно-проблемное поле	87
8.2. Основные понятия	88
8.3. Факторы, определяющие кристаллическую структуру и состав минералов	90
8.4. Условия изоморфизма	90
8.5. Механизмы изоморфизма	91
8.6. Типы изоморфизма	92
8.7. Генетические факторы изоморфизма	93
8.8. Термодинамические факторы, контролирующие образование минералов	94
8.9. Примеры термодинамического расчета процессов минералообразования	98
Глава 9. Химизм процессов образования минералов и горных пород	101
9.1. Предметно-проблемное поле	101
9.2. Основные понятия	101
9.3. Характеристика вещества Земли	104
9.4. Типы химических реакций, лежащих в основе процессов минералообразования	106
9.5. Эндогенные процессы минералообразования	107
9.6. Экзогенные процессы минералообразования	113
Глава 10. Минеральные полезные ископаемые	118
10.1. Предметно-проблемное поле	118
10.2. Основные понятия	119
10.3. Минеральные ресурсы и их использование	119

Раздел III. ФАКТОРЫ И УСЛОВИЯ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 11. Основные типы и характеристики миграции химических элементов	128
11.1. Предметно-проблемное поле	128
11.2. Основные понятия	128

11.3. Факторы и общие закономерности миграции химических элементов	130
11.4. Типы и особенности геохимических барьеров.....	131
11.5. Особенности формирования физико-химических барьеров	133
Глава 12. Природные воды как среда миграции химических элементов	134
12.1. Предметно-проблемное поле	134
12.2. Основные характеристики природных вод.....	135
12.3. Происхождение и состав природных вод	137
12.4. Классификация природных вод	141
12.5. Факторы, регулирующие химический состав природных вод	146
Глава 13. Растворение и осаждение минералов в природных водах.....	151
13.1. Предметно-проблемное поле	151
13.2. Основные понятия.....	151
13.3. Основные закономерности растворения и образования осадков минералов в природных водах	153
13.4. Примеры расчета растворимости минералов в природных водах.....	154
13.5. Растворимость минералов в природных водах и процессы комплексобразования.....	174
13.6. Примеры расчета растворимости минералов в природных водах с учетом комплексобразования.....	175
Глава 14. Окислительно-восстановительные процессы в природных водах ..	180
14.1. Предметно-проблемное поле	180
14.2. Основные понятия.....	181
14.3. Окислительно-восстановительные условия природных вод	184
14.4. Электрохимические процессы в природных водах.....	185
14.5. Факторы, определяющие значения pH и Eh окислительно- восстановительных систем природных вод.....	185
14.6. Диаграммы Eh–pH устойчивости воды и минералов в воде.....	187
14.7. Примеры построения Eh–pH-диаграмм	189
ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА	
Рентгенографическое исследование минералов.....	197
РЕФЕРАТЫ	200
ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ	202
1. Происхождение и распространенность химических элементов.....	202
2. Формы нахождения химических элементов. Состояния и генезис вещества Земли.....	205
3. Кристаллическая структура минералов	211
4. Факторы и условия миграции химических элементов	216
ОТВЕТЫ	227
ПРИЛОЖЕНИЕ	229
ЛИТЕРАТУРА	240

Учебное издание

Мычко Дмитрий Иванович

**ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ.
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ**

**Учебно-методический комплекс
для студентов химического факультета специализаций
1-31 05 01-02 02 «Неорганическая химия»
и 1-31 05 01-04 01 «Химическая экология»**

Редактор *А. П. Чернякова*
Технический редактор *Т. К. Раманович*
Корректор *Г. М. Добыш*
Компьютерная верстка *С. Н. Егоровой*

Подписано в печать 27.09.2004. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 14,18. Уч.-изд. 16,65.
Тираж 150 экз. Зак.

Белорусский государственный университет.
Лицензия на осуществление издательской деятельности
№ 02330/0056804 от 02.03.2004.
220050, Минск, проспект Франциска Скорины, 4.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика
в Республиканском унитарном предприятии
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Лицензия на осуществление издательской деятельности
№ 02330/0056850 от 30.04.2004.
220030, Минск, ул. Красноармейская, 6.